

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ NİKEL-KOBALT
KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ramazan KARSLIOĞLU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Nisan 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ NİKEL-KOBALT
KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

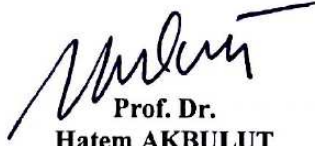
DOKTORA TEZİ


Ramazan KARSLIOĞLU

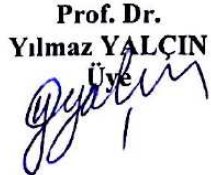
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 21 / 02 / 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye


Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye

Prof. Dr.
Yılmaz YALÇIN
Üye


Prof. Dr.
Şükrü TAKTAK
Üye


TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmalarında ve meslek hayatımda bana olan her türlü desteği esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e da şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın yönlendirilmesinde katkısı olan Sayın Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden daima desteğini esirgemeyen hocalarım, değerli dostlarım ve çalışma arkadaşlarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKÇİL'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar ASLAN'a Sayın Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Arş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Sayın Metalurji ve Malzeme Mühendisi Ars. Gör. Mahmud TOKUR'a, SEM Uzmanı Murat KAZANCI'ya ve Fuat KAYIŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmam için ilham kaynağı olan ve hertürlü desteği saylayan Dr. Jeremy P. Hall'a ve manyetik ölçümlerimi yapmama olanak sağlayan AKSA magnete ve çalışanlarından Dr. Güven YARKDAŞ'a ve Engin TUMBAZ'a ayrıca teşekkür ederim.

Tez yazım sürecinde sağladığı destek ve gösterdiği sabır için eşime her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen tüm aile fertlerime ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

KOMPOZİT MALZEMELER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	4
2.1. Kompozit Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler.....	5
2.2. Nano Metal Matrisli Kompozit Malzemeler.....	6
2.2.1. Nano Metal Matrisli Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri	8
2.2.1.1. Elektrolitik kaplama (Elektrodepozisyon).....	8
2.2.1.1.1. Akımsız kaplamalar.....	9
2.2.1.1.2. Akımlı kaplamalar.....	10
2.2.1.2. Toz metalurjisi.....	16
2.2.1.3. Plazma sprej kaplama.....	17
2.2.1.4. Soğuk spreyleme.....	18
2.2.1.5. Moleküler seviyede karıştırma.....	19
2.2.1.6. İn situ.....	20
2.2.2. Nano metal matrisli kompozit malzemelerin özellikleri.....	21

BÖLÜM 3.

ELEKTROLİTİK YÖNTEMLE ÜRETİLEN Ni-Co MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELER.....	23
3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi İle Üretilen Ni-Co Alaşımları.....	23
3.2. Elektrodepozisyon Yöntemi İle Üretilen Ni-Co Matrisli Kompozit Kaplamalar.....	25
3.3. Elektrodepozisyon Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Ni-Co Matrisli Kompozit Malzemelerin Özellikleri.....	27
3.3.1. Yapısal özellikler.....	27
3.3.2. Tribolojik özellikler.....	30
3.3.3. Manyetik özellikler.....	33

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. Deney Düzeneginin Hazırlanması.....	39
4.1.1. Altlıkların hazırlanması.....	41
4.1.2. MVCNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi.....	41
4.1.3. Ni-Co elektrolitik kaplamalar.....	42
4.1.4. Ni-Co/MWCNT elektrolitik kompozit kaplama.....	44
4.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu.....	46
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	46
4.2.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi.....	46
4.2.3. Mikrosertlik ölçümleri.....	46
4.2.4. Kaplama kalınlıkları ölçümleri.....	47
4.2.5. Yüzey pürüzlüğü ölçümü.....	47
4.3. Sürtünme ve Aşınma.....	48
4.4. Manyetik Karakterizasyon.....	49
4.4.1. Manyetik histerisis ölçümleri.....	49
4.4.2. Curie sıcaklığının tespiti.....	50

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	51
------------------------	----

5.1. Yapısal İncelemeler.....	51
5.1.1. Mikro yapısal incelemeler.....	51
5.1.2. Enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sonuçları.....	79
5.1.3. X-ışınları Analizleri.....	84
5.1.4. Kaplamaların sertlikleri.....	92
5.1.5. Kaplama tabakaların kalınlıkları.....	93
5.1.6. Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri.....	95
5.2. Kaplamaların Tribolojik Özellikler.....	96
5.2.1. Sürtünme ve aşınma davranışları.....	96
5.2.2. Aşınma mekanizmaları.....	109
5.2.3. Aşınmış yüzeylerin raman spektroskopisi.....	121
5.3. Kaplama Tabakalarının Manyetik Analizleri.....	124
5.3.1. Histerizis ölçümleri.....	124
5.3.2. Manyetik geçiş (Curie) sıcaklığının tespiti.....	129
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	131
6.1. Sonuçlar.....	131
6.2. Öneriler.....	134
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	146

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
A°	: Angstrom
C	: Karbon
CNT	: Karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DC	: Doğru akım
PC	: Pulse akım
PRC	: Pulse reverse akım
MMK	: Metal matrisli kompozit
MMNC	: Metal matrisli nanokompozit
L	: Litre
M	: Metal
dm ²	: Desimetre kare
T _{on}	: Akım uygulama zamanı
T _{off}	: Akımın kesildiği zaman
nm	: Nanometre
mg	: Miligram
HVOF:	: Yüksek hızlı oksı-yakıt
PE	: Poli etilen
PTFE	: Poli tetra flor etilen
R	: Direnç
N	: Newton

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ni-Co alaşımı faz diagramı	1
Şekil 2.1. Kompozit malzemelerinin takviye bileşenine göre sınıflandırılması. a) elyaf takviyeli, b) whisker takviyeli, c) partikül takviyeli, d) tabakalı kompozitler.....	5
Şekil 2.2. Akımsız kompozit kaplama banyosunun şematik görünümü	10
Şekil 2.3 Elektrolitik kaplamanın şematik görünümü.....	11
Şekil 2.4 (a) Elektrolitik kompozit kaplama sisteminin şematik görünümü (b)&(c) depozisyon esnasında kullanılan akım türü dalga çeşitleri (d) & (e) DC ve PRC akım türünde üretilmiş Cu-Gr nanokompozit kaplama tabakası. ...	12
Şekil 2.5. Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni kaplama tabakasının topografik görüntüsü.	13
Şekil 2.6. Toz metalürjisi yöntemi kullanılarak üretilen MWCNT katkılı bronz matrisli nano kompozit üretimi.	17
Şekil 2.7. Plazma sprej kaplama yönteminin şematik görünümü	18
Şekil 2.8. Soğuk sprej kaplama sistemi şematik görünümü.....	19
Şekil 2.9. Cu/CNT nano kompozit yapısının moleküler seviyede karıştırma prosesinin adımları a) çözeltiye alma b) çözeltiye ikinci faz (Cu iyonları) ilavesi c) CNT üzerine çökmüş Cu d) siterlenmiş Cu/CNT yapısı.....	20
Şekil 3.1. Elektrodepozisyon yöntemi ile Pulse akım türünde üretilen Ni-Co alaşımı MEMS uygulaması.....	23
Şekil 3.2. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a) DC ve (b) PRC akım türünde üretilmiş kaplama tabakalarının kesit görüntüsü.	25
Şekil 3.3. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş SiC partikülleri içeren nano kompozit kaplamanın kesit SEM görüntüsü.	26
Şekil 3.4. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a) DC, (b) PC ve (c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının SEM fotoğrafı.....	27

Şekil 3.5. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a)DC, (b)PC ve (c)PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının XRD analizleri.....	28
Şekil 3.6. Depozisyon yöntemi ile biriktirilmiş Ni-Co alaşımının teorik kristal yapısında bulunan (a) hcp yapıdaki Co salkımı içerisindeki kübik yapıdaki Ni ve (b) kübik yapıdaki Ni kristali içerisindeki hcp Co yapısı modeli.....	29
Şekil 3.7. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni-Co katı eriyiğindeki Ni ve Co element oranının aşınma deneyi esnasında ortaya çıkan sürtünme katsayısına etkileri verilmiştir.	31
Şekil 3.8. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni kaplama tabaksına ilave edilen MWCNT nin sürtünme katsayısı üzerine etkisi.	32
Şekil 3.9. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni ve Ni/MWCNT nin kaplama tabakalarının yüzeyinde oluşan aşınma deformasyon izleri.....	32
Şekil 3.10. a) Aşınma testi öncesi b)aşınma testi esnasındaki Ni/MWCNT kompozit kaplama tabakasının süper katı yağlayıcılık özelliğinin şematik gösterimi.	33
Şekil 3.11. Ferromanyetik histerezis döngüsü manyetik alanının indüktans veya manyetikleşme üzerine etkisi.	35
Şekil 3.12. Yüksek ve düşük manyetik malzeme histerisislerindeki fark.....	36
Şekil 3.13. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş Co-Ni tabasının a)paralel b)dikey yönde ölçülmüş histerisis eğrileri.	37
Şekil 3.14. (a) Nikel ve(b) Kobalt kristal yapısındaki yönlenmenin manyetizasyon eğrisi üzerindeki etkileri.....	38
Şekil 4.1. Pulse Reverse akım kaynağı.	40
Şekil 4.2. Kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi.	40
Şekil 4.3. MWCNT fonksiyonelleştirme adımları a) 1g MWCNT, b) 25ml nitrik asit+75ml sülfirik asit çözeltisine alma, c) pH 7 oluncaya kadar su ile yıkama, d) fonksiyonelleşmiş MWCNT.	42
Şekil 4.4. MWCNT'lerin asidik işlem ile aktifleştirilmesi.	42
Şekil 4.5 Kullanılan akım türleri.....	43
Şekil 4.6. Ölçümlerde kullanılan yapıları a) 2-D ve b) 3-D profilometrelerin fotoğrafı.	47

Şekil 4.7. Aşınma deneylerinde kullanılan aşınma cihazı ve kullanılan yöntemin (resprocatıng)şematik gösterimi.	48
Şekil 4.8. Aşınmış yüzey kesit alanı	49
Şekil 4.9. Raman analizlerinin yapıldığı Kaiser rxn-1 raman spektrometresi.	49
Şekil 4.10. Manyetik hysteresis ölçüm cihazı.....	50
Şekil 4.11. Curie Sıcaklığını tespit etmek için kullanılan SDT Q-600 cihazı.....	50
Şekil 5.1. Banyo parametrelerinin optimizasyonu sırasında DC akım altında 50 °C 30 dk. Süre ile a) 30 g/l b) 20 g/l c) 10 g/l d) 0 g/l NiCl ₂ .6H ₂ O katkı kaplama banyosundan üretilen numunelerin mikro fotoğrafları.	52
Şekil 5.2. Kaplama tabakasına NiSO ₄ .6H ₂ O / CoSO ₄ .7H ₂ O (g/l) oranlarının etkisi a) 250 / 50, b) 200 / 100, c) 100 /200 ve d) 5 / 25 yüksek çözünürlüklü SEM fotoğrafı.	54
Şekil 5.3. D.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.....	57
Şekil 5.4. Pulse periyodu 10 msn. (T _{on} 10 msn ve T _{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T _{ort} a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.	59
Şekil 5.5. Pulse periyodu 10 msn. (T _{on} 10 msn ve T _{off} 10 msn) ve -T _{on} akımını 1 A/dm ² ve 10 msn olan P.R.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T _{ort} a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafı.	62
Şekil 5.6. 7 A/dm ² DC akım altında 50 °C de 30 dk. süre ile kaplama banyosunda MWCNT miktarının etkisi (a) 0.5g/l, b) 1.0g/l ve c) 1.5g/l).....	65
Şekil 5.7. DC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.	67
Şekil 5.8. Pulse periyodu 10 msn. (T _{on} 10 msn ve T _{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T _{ort} a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.....	70

Şekil 5.9. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve $-T_{on}$ akımı 1 A/dm ² ve 10 msn olan PRC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm ² , b) 5 A/dm ² , c) 7 A/dm ² ve d) 9 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları...	73
Şekil 5.10. 7 A/dm ² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş a) DC Ni-Co, b) PC Ni-Co, c) PRC Ni-Co, d) DC Ni-Co/MWCNT, e) PC Ni-Co/MWCNT ve f) PRC Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.	76
Şekil 5.11. 7 A/dm ² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş a) DC Ni-Co, b) PC Ni-Co, c) PRC Ni-Co, d) DC Ni-Co/MWCNT, e) PC Ni-Co/MWCNT ve f) PRC Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının kesit SEM fotoğrafları.....	78
Şekil 5.12. EDS analizi sonucunda bulunan a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş kaplama tabakasındaki elementel oran grafikleri.....	80
Şekil 5.13. PC 9 A/dm ² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş MWCNT ilaveli Ni-Co kompozit kaplama tabakasının elementel haritalaması(EDS-map)	82
Şekil 5.14. EDS analizi sonucunda bulundan a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı kaplama tabakasındaki elementel oran grafikleri.	83
Şekil 5.15. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri.....	85
Şekil 5.16. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri.	88
Şekil 5.17. DC akım türünde 7 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT tabakalarının XRD grafikleri.....	90
Şekil 5.18. (a) Ni-Co ve (b) Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının büyüme yönlerinin şematik gösterimi.	92
Şekil 5.19. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş a) Ni-Co kaplama tabakasının b) MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının mikrosertlik sonuçları.	93

Şekil 5.20. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının mikrosertlik sonuçları.	94
Şekil 5.21. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları ve yüzey profilleri.	96
Şekil 5.22. DC akım altında 5 A/dm ² akım yoğunluğunda a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızda elde edilmiş sürtünme katsayısı grafikleri.	98
Şekil 5.23. DC akım altında 3 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızlarda aşınma izi SEM fotoğrafı ve iz genişlikleri.....	99
Şekil 5.24. DC akım altında 3 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakası ile 100 mm/sn hızda yapılan aşınma testi sonrasında aşındırıcı bilyede oluşan aşınma izinin düşük ve yüksek çözünürlüklü fotoğrafı.	100
Şekil 5.25. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ortalama akım yoğunluğu Sürtünme katsayısı grafikleri. ...	101
Şekil 5.26. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ortalama akım yoğunluğu aşınma kaybı grafikleri.....	103
Şekil 5.27. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakası sürtünme katsayısı grafikleri.	105
Şekil 5.28. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakası aşınma kaybı grafikleri.	107
Şekil 5.29. DC akım altında 7 A/dm ² akım yoğunluğunda a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızda yapılan aşınma deneyi sonrası yüzeyde oluşan aşınma izlerinin SEM fotoğrafları.	111
Şekil 5.30. DC akım türünde 7 A/dm ² akım yoğunluğunda Ni-Co kaplanmış ve 100 mm/sn kayma hızında aşınma testine tabi tutulmuş numunenin aşınma izi SEM fotoğrafı ve EDS analizi sonuçları.	112
Şekil 5.31. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde ortalama 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının 50 mm/sn kayma hızında yapılmış aşınma yüzeyi SEM fotoğrafları.	114
Şekil 5.32. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde ortalama 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama	

tabakasının 50 mm/sn kayma hızında yapılmış aşınma yüzeyi SEM fotoğrafları.....	116
Şekil 5.33. PC akım türünde 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş a)Ni-Co, b)Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının 100 mm/sn kayma hızında yapılan aşınma deneyi sonrası yüzey profili.	118
Şekil 5.34. DC akım türünde 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş a) Ni-Co ve b) MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplama tabakalarının EDS map analizleri.	119
Şekil 5.35. DC, PC ve PRC akım türünde ortalama 5 A/dm ² 'de üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplama tabakasının aşınması esnasında aşındırıcı Al ₂ O ₃ bilyede oluşan aşınma hacim kaybı grafiği ve aşınmış yüzey fotoğrafları.....	121
Şekil 5.36. DC akım türünde 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkıli Ni-Co kaplama tabasından a)genel yüzeyinden ve b) aşınma izinden alınmış Raman analizi grafiği.	123
Şekil 5.37. a) DC, b) PC ve c)PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının manyetik histerizis ölçümleri.	125
Şekil 5.38. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplama tabakasının manyetik histerizis ölçümleri.	126
Şekil 5.39. (a) Katkısız Ni-Co, (b) MWCNT nin mikroyapı ve (c) Manyetik yönlenmeye etkisinin modellenmesi d) oluşturulan modelin SEM fotoğrafı üzerinden gösterilmesi.....	128
Şekil 5.40. DC akım türünde 5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplanmış ve MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplanmış numunelerin manyetik alan altında yapılan TGA analizleri.	129

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kompozit malzemelerdeki takviye elemanlarının boyutsal özellikleri....	6
Tablo 2.2. Farklı matrisler içerisine ilave edilen partikül cislerinin sağladığı fiziksel özellikler	21
Tablo 4.1. Kaplama banyosunda kullanılan çeşitli katkıların ve kimyasalların banyodaki görevleri	44
Tablo 4.2. Elektrolitik kaplama banyoları çalışma koşulları	45
Tablo 4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan banyo parametreleri	46

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ni-Co, MWCNT, Kaplama, Kompozit, Elektrodepozisyon

Ni-Co esaslı kaplamalar üstün özelliklerinden dolayı endüstriyel ve teknolojik alanlarda geniş uygulama alanlarına sahiptir. Mikro Elektro Mekanik Sistemlerde (MEMS) ve Nano Elektro Manyetik Sistemlerde (NEMS) kullanılan ve kullanım alanına göre kalınlığı nm seviyesinden başlayan ve mm seviyesine kadar kalınlığa ulaşan kaplama tabakalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bahsi geçen uygulamalar için üretilecek kaplamalardan üstün mekanik, manyetik, yüksek aşınma ve korozyon direnci düşük iç gerilim, yüksek termal stabilite gibi özellikler istenmektedir. Ni-Co tabanlı kaplamalar bu tür uygulamalar için iyi bir adaydır.

Bu çalışmada Bakır altlıklar üzerine Ni-Co alaşım ve Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakaları Doğru Akım(DC), Pulse Akım (PC) ve Pulse Reverse Akım(PRC) olmak üzere üç farklı akım türünde Watt tipi banyo kullanılarak üretilmiştir. Akım yoğunluğunun farklı akım türlerinde üretilen kaplamaların özelliklerine etkileri incelenmiştir. Yüksek kaliteli ve yukarıda belirtilen özellikleri sağlayabilmeleri için bakır altlıklar üzerine 25 - 60 µm aralığında kaplamalar üretilmiştir Üretilen kaplamalar Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. Akım türünün ve yoğunluğunun mekanik, triboloji ve manyetik özelliklere etkileri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda en iyi sonuçlar ortalama 5 A/dm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalarda elde edilmiştir. MWCNT ilavesi mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirmiştir. Ayrıca Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakası Ni-Co alaşım kaplam tabakası ile kıyaslandığında daha soft bir manyetik histerisi eğrisi vermiştir.

DEVELOPMENT OF CARBON NANOTUBE REINFORCED NICKEL-COBALT COATINGS

SUMMARY

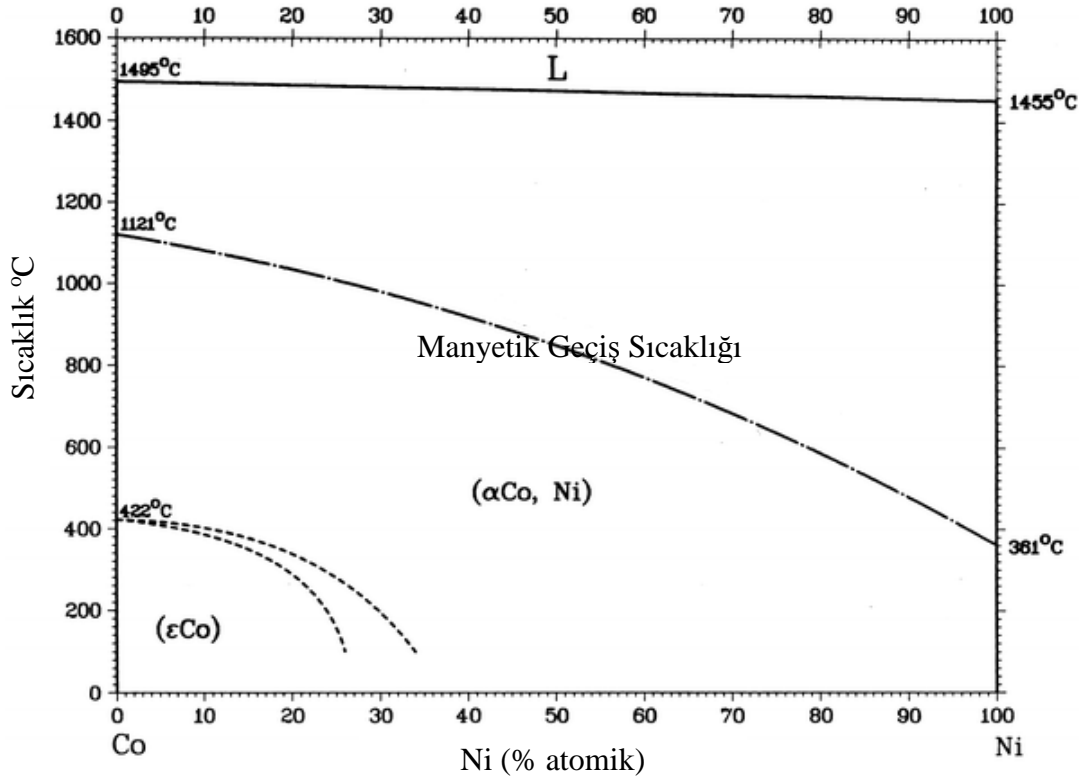
Key Words: Ni-Co, MWCNT, Coatings, Composite, Electrodeposition

Ni-Co based coatings have been widely used as recording head materials in computer hard drive industries. The thickness of the magnetic layer used in the micro-electrical mechanical system (MEMS) can vary from a few nanometers to a few millimeters, depending on the applications, and the magnetic thin films must have good adhesion and corrosion resistance and low-stress, and be thermally stable with excellent magnetic properties.

In the present work, Ni-Co alloy and Ni-Co/MWCNT composite coatings were prepared from a modified Watt's type electrolyte by three different current type (Direct Current (DC), Pulse Current (PC) and Pulse Reverse Current (PRC) electrodeposition. Current density was investigated for optimization to obtain high-quality coatings on the copper substrates with controlled specific thickness (between 25 and 60 μm). The characterization of the coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) facilities. The effects of the current density on the mechanical, tribological and magnetic properties of Ni-Co coatings were investigated. The results showed that best of the tribological, mechanic, and magnetic properties of the Ni-Co alloys was detected at average 5 A/dm^2 current density. Also MWCNT addition effect on Ni-Co coatings have investigated at similar production conditions. MWCNT have increased mechanical properties. Adjoint MWCNT Ni-Co coatis have exhibited more soft magnetic hysteresis according to Ni-Co alloy coatings.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nikel-kobalt alaşımları; yüksek mukavemet, iyi aşınma direnci, yüksek termal ve iletkenlik, elektro katalitik aktivite gibi özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan önemli mühendislik malzemeleridir [1]. Son yıllarda Nikel-Kobalt manyetik filimler mükemmel manyetik özelliklerinin yanında iyi adhezyon (altlık ile yapışma), yüksek korzyon direnci, düşük içgerilimler, yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı Mikro Elektro Mekanik Sistemlerde (MEMS) uygulama amacına bağlı olarak nanometre seviyesinden milimetre seviyelerine kadar farklı kalınlıklarda kullanılmaya başlanmıştır [2]. Bahsedilen üstün özelliklere sahip Ni-Co alaışımının faz diagramı Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Ni-Co alaışımı faz diagramı [3].

Metal matrisli kompozit kaplamaların yüksek mukavemet, iyi aşınma direnci, yüksek korozyon direnci, arzu edilen biyolojik ve kimyasal uyumluluk gibi özellikleri normal alaşım kaplamalara göre çok daha iyi olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmektedir. Nikel-kobalt alaşım kaplamalar üçüncü bir faz ilavesiyle özelliklerinin gelişmesine elverişli olduğu literatürde belirtilmiştir. Özellikle üçüncü faz olarak yüksek mukavemet, yüksek elastik modül, yüksek esneklik, iyi iletkenlik gibi üstün özelliklerinden dolayı karbon nano tüpler (CNT'ler) eşsiz bir takviye malzemesidir. Örneğin tek duvarlı karbon nano tüplerin (SWCNT'lerin) tahmin edilen teorik elastik modülü 5 TPa, izole edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT'nin) elastik mukavemeti 1,8 TPa eğme mukavemeti 14,2 GPa olarak ölçülmüştür. Bu bulgu CNT'lerin neden nano diot, nano transistör, atomik kuvvet mikroskopların (AFM lerde) uçları gibi önemli uygulamalarda kullanıldığını açıklamaktadır [2, 4–7].

Ni-Co filmleri üretmek için çeşitli üretim yöntemleri arasında elektrolitik kaplamanın, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmediğinden, basit ve ekonomik bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Elektrolitik kaplama, kaplama parametreleri değişiminin olay kontrolü nedeniyle, son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir. Elektrolitik kaplamada Zn-Mn, Zn-Co, Zn-Ni, Fe-Cr-P gibi birçok metalik kaplama son yıllarda üretilmiştir. Elektrolitik kaplama ile Ni-Co alaşımlı film üretimi üzerine birçok çalışma mevcuttur [1].

Bu bakış açısından hareketle, karmaşık geometrilere kolayca kaplanabilir, düşük maliyetli, kolay uygulanabilir, oda sıcaklığında ve atmosferi şartlarda başarılı bir şekilde uygulanabilen elektrodepozisyon yöntemi ile Ni-Co alaşımı içerisine MWCNT ilavesi hedeflenmektedir. Elektrodepozisyon veya akımsız kaplama yöntemi ile üretilip CNT ile güçlendirilmiş Ni-Co alaşımları üzerine yapılmış çalışma sayısı çok azdır. Üretilen kaplamalara taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD) ile mikro yapı analizi yapılmıştır. Mikro yapısal analizin yanında sertlik, aşınma gibi mekanik ve manyetik özelliklerin incelenmesi ile optimum parametrelerin araştırılması hedeflenmiştir.

Bu doktora tez çalışmasının temel amacı son yıllarda önemi artan mikro elektromekanik sistemler (MEMS) ve nano elektromekanik sistemler (NEMS) için mükemmel manyetik özellikleri olan, iyi aşınma direnci gibi mekanik özellikleri ve iyi

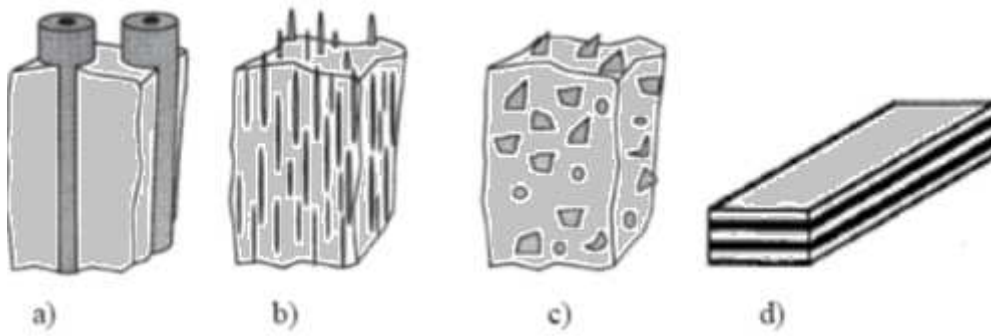
elektriksel özelliklere sahip ince filmler üretmektir. DC, PC ve PRC akımları altında bu tür kaplamaların üretimine ait literatür verileri olmasına rağmen, üç farklı yöntemin kullanılması ile tribolojik özellikler ve manyetik özellikleri optimize etmek üzerine bir çalışma bulunmamaktadır. Mevcut çalışma ile evrensel literatüre bu açıdan katkı yapılması hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. KOMPOZİT MALZEMELER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Kompozit Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

İki ya da daha çok malzemenin uygun özelliklerini bir araya getirmek ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla, makro düzeyde, bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmede bir araya gelerek oluşturulan malzemeler kompozit malzemeler olarak adlandırılmaktadır [8]. Kompozit malzeme, şekil ve/veya kimyasal bileşimleri farklı, birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen, iki veya daha fazla sayıda makro bileşenin kombinasyonudur. Bilimsel ve teknolojik alanlardaki gelişmeler ve yeni malzemelere olan ihtiyaçlar kompozit malzemelerin kullanım miktarının ve alanlarını artırmaktadır [9]. Günümüzde teknolojinin hızlı gelişimi, beraberinde sanayinin temel girdisi olan malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Fakat bu gelişme, ham maddelerin sınırlı oluşu, fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla teknolojinin gelişimine uyum sağlayamamıştır. Teknolojinin gelişimine bağlı olarak, gerek ekonomik gerekse teknolojik açıdan daha uygun malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Dayanım ve performans arttırmanın yanında, ağırlığı azaltma gibi yeni malzemelerden istenen özellikleri taşımaları, son yıllarda bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Kompozit malzemelere günümüzde büyük ilgi duyulmaktadır. Bunun başlıca sebeplerinden biri ekonomik ve yüksek kaliteye sahip malzeme üretim yöntemlerinin geliştirilmiş olmasıdır. Mühendislikte kullanılan kompozit malzemeler genel olarak üç ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar seramik, metal ve plastik matrisli kompozit malzelerdir [8], [10, 11]. Ayrıca kompozit malzemeler takviye bileşenlerinin şekiline görede sınıflandırılmaktadır. Takviye elemanlarının şekline göre kompozit malzemeler fiber takviyeli, partikül takviyeli, levhasal ve tabakalı kompozitler olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.1’de kompozit malzemelerin takviye bileşenlerine göre sınıflandırılması verilmektedir.

Matris fazının temel görevi, takviye elemanlarını bir arada tutmak ve dışarıdan malzemeye uygulanan yükleri takviye elemanlarına transfer etmektir. Takviye elemanının temel fonksiyonu ise gelen yükü taşımak ve matrisin rijitliği ve dayanımını arttırmaktır [9, 14]. Özellikle metal matrisli kompozitlerin (MMK) kullanımı teknolojik gelişmelere paralel olarak havacılık, uzay, savunma, otomotiv, spor ve denizcilik gibi uygulamalarda artış göstermiştir. Bu gelişime neden olan ise kompozit malzemelerin yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranıdır. Bu nedenle de spesifik uygulama alanlarında kullanımları hızla artmaktadır. [12, 13].



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin takviye bileşenine göre sınıflandırılması. a) elyaf takviyeli, b) whisker takviyeli, c) partikül takviyeli, d) tabakalı kompozitler [10-11, 15].

2.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler

Metal Matriksli Kompozit (MMK) malzemeler, genelde iki bileşenden meydana gelmektedirler. Bunlardan biri metal matris (genelde bir metal alaşımıdır), diğeri takviye malzemesidir (genel olarak bir metaller arası bileşik, bir oksit, karbür veya bir nitür) [10]. Metal matrisli kompozitler, özellikle oksitli ortamlarda ve yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün özellik gösterirler. Alüminyum, magnezyum, titanyum, demir, nikel, tungsten ve bunların alaşımları ile bazı süper alaşımlar matris malzemesi olarak kullanılan en yaygın metallerdir. MMK malzemeler hakkında bilgilerin daha eski yıllara dayanmasına rağmen, bu malzemelerin kullanımları son yıllarda yaygınlaşmıştır. MMK malzemelerin yerlerine kullanıldıkları metal ve diğeri bazı malzemelere göre avantajları vardır [9]. Bunları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

1. Yüksek elastik modüle sahiptirler,
2. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilirler,

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

Metal matrisli kompozit malzemeler, yükü taşıyan takviyeden ve takviyeyi taşıyan matrisden oluşmaktadır [14-15]. Kompozit malzemeler takviye elemanına göre Tablo 2.1' de verilmektedir.

Tablo 2.1. Kompozit malzemelerdeki takviye elemanlarının boyutsal özellikleri [10].

Takviye tipi	En boy oranı	Boyut, μm	Ornekler
Partikül	1-4	25	SiC, Al ₂ O ₃ , BN, B ₄ C, WC
Kısa Fiber	10-10000	1-5	C, SiC, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ +SiO ₂
Sürekli Fiber	>1000	3-150	SiC, Al ₂ O ₃ , C, B, W, Nb-Ti, Nb ₃ Sn

Kompozit malzemelerin üretimi katı hal, sıvı hal ve toz metalurjisi teknikleriyle gerçekleştirilmektedir. Ucuz ve kolay üretilebilmesi sebebiyle ağırlıklı olarak kompozit malzemelerin üretiminde sıvı hal yöntemleri uygulanmaktadır [11]. Klasik yöntemlerin yanında sıvı karıştırma yöntemi, sıvı faz döküm, sürekli döküm, karışık döküm yöntemleri uzmanlar tarafından önerilen yöntemler arasındadır [16].

2.2. Nano Metal Matrisli Kompozit Malzemeler

Malzemelerin bileşenlerinin nano boyutta olmasının malzemelere üstün özellikler kazandırdığı nanomalzeme üretim ve karakterizasyon tekniklerinin gelişimi ile tespit edilmiştir. Malzeme bileşenlerinin nano boyutta olması malzemenin mekanik, kimyasal, optik, manyetik, elektrik özelliklerinde önemli değişimlerin meydana getirmektedir. Özellikle manokompozit kaplamalar yüksek sertlikleri ve aşınmaya karşı daha dirençli yapısıyla günümüz teknolojisinin gelişen ihtiyacını

karşılayabilecek potansiyele sahiptir [17].

Nanokompozit malzemeler makro boyuttaki bir malzeme içerisinde nano boyutlu malzemelerin sentezi, elde edilmektedir. Nano boyuttaki partiküllerin matris içerisinde ilave edilmesi ile üretilen nano kompozit malzeme özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır. Örneğin yapı içerisinde karbon nanotüplerin ilavesiyle malzemenin elektriksel ve termal iletkenlik özelliği artırılabilir. Farklı nano partiküllerle optik, dielektrik sertlik, mukavemet gibi özellikleri geliştirilmektedir. Bu üstün özelliklerin genellikle nano fazın matris içerisinde homojen dağılması ile sağlanabilir [18].

Nano-kristal metal matris içerisinde nano boyutlu seramik partiküller ya da fiberler içeren nanokompozit malzemeler popülerliği son yıllarda artmıştır [19–21]. Metal matrisli nanokompozitlerin üretiminde (MMNK) çeşitli matris malzemelerinin (alüminyum, titanyum, bakır, nikel, demir vb.) içerisinde seramik ikinci faz partikülleri (borürler, karbürler, nitürler, oksitler vb.) ilave edilerek üretilmektedir. Bunun başlıca nedeni stabil formdaki nanoboyutlu seramik partiküllerin matris malzemesine mükemmel mekanik özellikler kazandırmasıdır. MMNK'ler, metalik malzemelerdeki yüksek süneklik, tokluk vb. özellikler ile seramik malzemelerdeki yüksek mukavemet ve modül gibi özellikleri bir araya getirmektedirler. Nano boyutta partiküller, viskerler ve kısa fiberler yapı içerisinde ilave edilerek süresiz takviyeli MMNK üretmek mümkündür. Bunun yanında MMNK ler kolay üretimi, düşük maliyeti, tekrar üretilebilir mikroyapı ve özellikleri sağlayan çeşitli proses yöntemlerinin başarılı bir şekilde gelişmiş olması ve bu kompozitleri üretebilmek için standart veya standarda yakın üretim metodlarının geliştirilmesidir. Partikül takviyeli MMNK'ler elektrodepozisyon, toz metalurjisi, spreylendirme, mekanik alaşımlama ve döküm teknikleri gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedirler [2, 21-24]. MMNK'lerde takviye fazının başlangıç toz boyutu, takviye ile matris arasındaki arayüzey reaksiyonları ve takviyelerin yüzey yapısı nedeniyle matris ile takviye arasındaki zayıf ıslatılabilirlik aşılması gereken önemli problemlerdendir [9]. MMNK malzemelerin özelliklerinin, matris-takviye arayüzeyinin doğası kadar takviyelerin boyutu ve hacim oranı tarafından kontrol edildiği iyi bilinmektedir. Optimum mekanik özellikler ince ve termal olarak kararlı seramik partiküllerin metal matris içerisinde homojen olarak dağılmasıyla sağlanır [21].

2.2.1. Nano metal matrisli kompozit malzemelerin üretim yöntemleri

2.2.1.1. Elektrolitik kaplama (Elektrodepozisyon)

Elektrodepozisyon yöntemi nanopartikül takviyeli ve/veya nano-kristal yapılı metal matrisli kompozit malzemeler elde etmek için kullanılan popüler bir yöntemdir [25]. Yöntem yoğun malzeme üretebilme, düşük boyut ve şekil sınırlaması, yüksek üretim hızı ve birçok MMNK kompozitleri nano-kristal olarak elde edebilme gibi avantajlara sahiptir. Proses esnasında üretilen malzemenin özellikleri (tane boyutu vb); banyo bileşimi, pH, sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi kaplama parametreleri ile kontrol edilebilir. Yöntemin bir önemli avantajı da teknolojiye transferinin kolay olmasıdır [24].

Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak bulk malzemelerin yüzey özellikleri kolayca değiştirilebildiğinden çok yaygın bir teknolojik kullanım alanına sahiptir. Tasarımcılar ve araştırmacılar çeşitli istekleri bu yöntemi kullanarak karşılarlar. Özellikle düzensiz yüzey geometrilerine sahip malzemelerin yüzey özelliklerini ekonomik olarak geliştirmek mümkündür. Ekonomiklik ve çeşitli özelliklerin kombinasyonu gibi istenilen özelliklerde bulk malzeme üretmek her zaman mümkün değildir. Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak istenilen yüzey özellikleri ekonomik bir şekilde karşılanabilir. Bunun için temel proses parametreleri dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Yüzey bilimi, katı hal fiziği, metalurji ve malzeme bilimi, elektronik, elektrokimya ve elektrokimyasal mühendislik gibi çoğu bilimsel disiplin elektrolitik kaplama ile ilgilidir. Elektrolitik kaplanmış malzemeler fiziksel ve mekanik malzeme özelliklerinin her ikisini de içeren uygulamalarda kullanılırlar. Fiziksel özellikler; elektrik ve termal iletkenlik, manyetik davranış, termoelektrik etkiler, yoğunluk, ergime noktası ve latis yapısını içerir [23, 24]. Mekanik özellikler ise; elastik modül, sertlik, süneklik ve mukavemet gibidir.

Elektrodepozisyon yöntemi son yıllarda mikro elektronik endüstrisinde geniş ölçüde kullanım yeri bulmuştur. Örnek olarak elektronik köprüler, konektörler, manyetik kayıt başları, optikler, optoelektronikler sistemler, sensörler gibi birçok uygulama alanı vardır. Korozyona karşı koruma, aşınma direnci, termal ve manyetik gibi

özellikler içeren inceden kalına üç boyutlu yapıdaki birçok mikro-aygıtın elektrolitik kaplama ile üretimi mümkündür. Elektrolitik kaplama ile üretilen demir grubu alaşımların bilgisayar veri depolama ve algılamada kullanımın araştırmacıların ilgisini üzerine toplamaktadır [26–28]. Özellikle nikel ve demir ikili alaşımların kaplanması kayıt, hafıza ve depolama aygıtları için uygun özellikleri sağlamaktadır. Nikel, kobalt ve demir üçlü alaşımları, Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)’den daha yüksek bir manyetik akı yoğunluğu ve daha düşük gidergenlik (akısal mıknatıslanım) sahibi olmalarından dolayı yüksek yoğunluklu kayıtlarda kullanılır. Bakır ile beraber nikel, demir ve kobalt içeren nanometrik çok katmanlı alaşımlar büyük ölçüde manyetik direnç sergilemelerinden dolayı dikkate değer bulunmaktadır. Diğer uygulama alanları için; mikrodalga kılavuzları ve mikro-elektro-mekanik sistem teknolojileri örnek verilebilir [26]. İndirgeme işlemi için gerekli elektronlar farklı kaynaklardan sağlanabilir. Bunun için 2 temel yöntem vardır: akımsız ve akımlı kaplamalar [9].

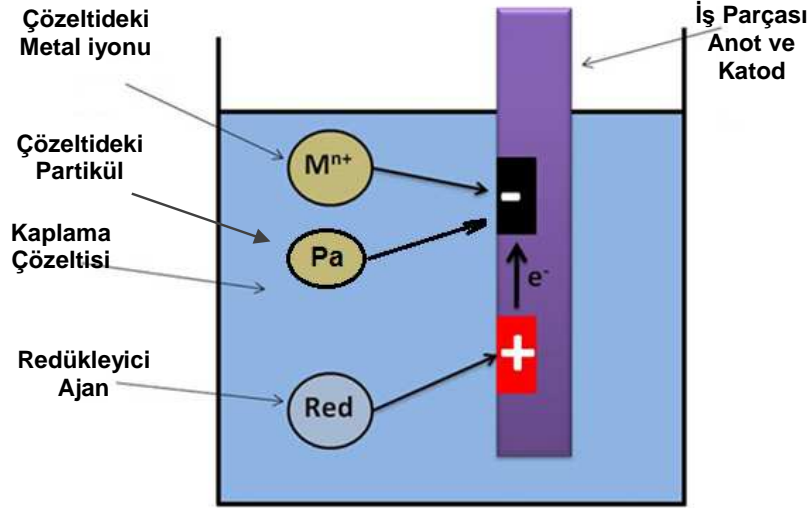
2.2.1.1.1. Akımsız kaplamalar

Akımsız kaplamalarda harici elektron kaynağına ihtiyaç duyulmamaktadır. Metal iyonlarını indirgemek için gerekli elektronlar, çözeltide oluşan kimyasal reaksiyon sonucunda açığa çıkmaktadır. Akımsız kaplama yöntemi ile MMNK kaplama sistemi Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmektedir. Akımsız kaplama genellikle aşağıdaki gibi iki guruba ayrılarak incelenmektedir.

- 1- İyon veya yük değişimi ile biriktirme
- 2- İndirgen maddeler içeren banyodan metal biriktirme

İyon veya yük değişimi ile biriktirme işlemi, ikinci metalin metal tuzu banyosuna kaplanacak metal daldırılarak birinci metalin yüzeyine olan kısmi ataklarla kendiliğinden ikinci metalin birikmesiyle olmaktadır. Reaksiyon numunenin atomlarını ve çözeltilinin iyonlarını içerdiğinden, numune metalinin yüzeyi, çözelti metaliyle kaplandığında işlem durmaktadır. Bu nedenlerden dolayı yapılan kaplama kalınlığı düşüktür [30]. Birikme kalitesi ve sınırlı kalınlıktan dolayı bu çeşit birikinti sınırlı uygulamalarda kullanılabilir. Son yıllarda özellikle bakır ve nikel içeren işlemler çok büyük bir önem kazanmıştır ve akımla kaplamanın uygulanmadığı

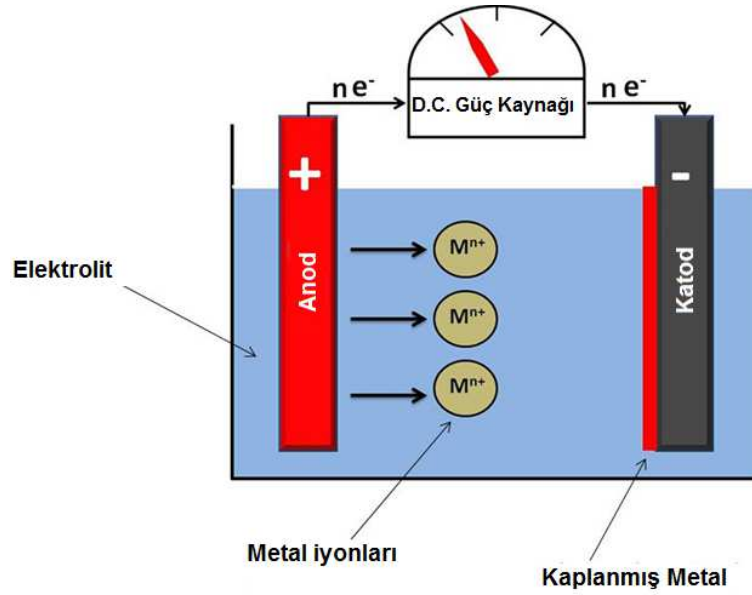
durumlarda da kullanılabilir. Pratik uygulamalara uygun mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kaplama yapılabilir [9, 30-32].



Şekil 2.2. Akımsız kompozit kaplama banyosunun şematik görünümü [29].

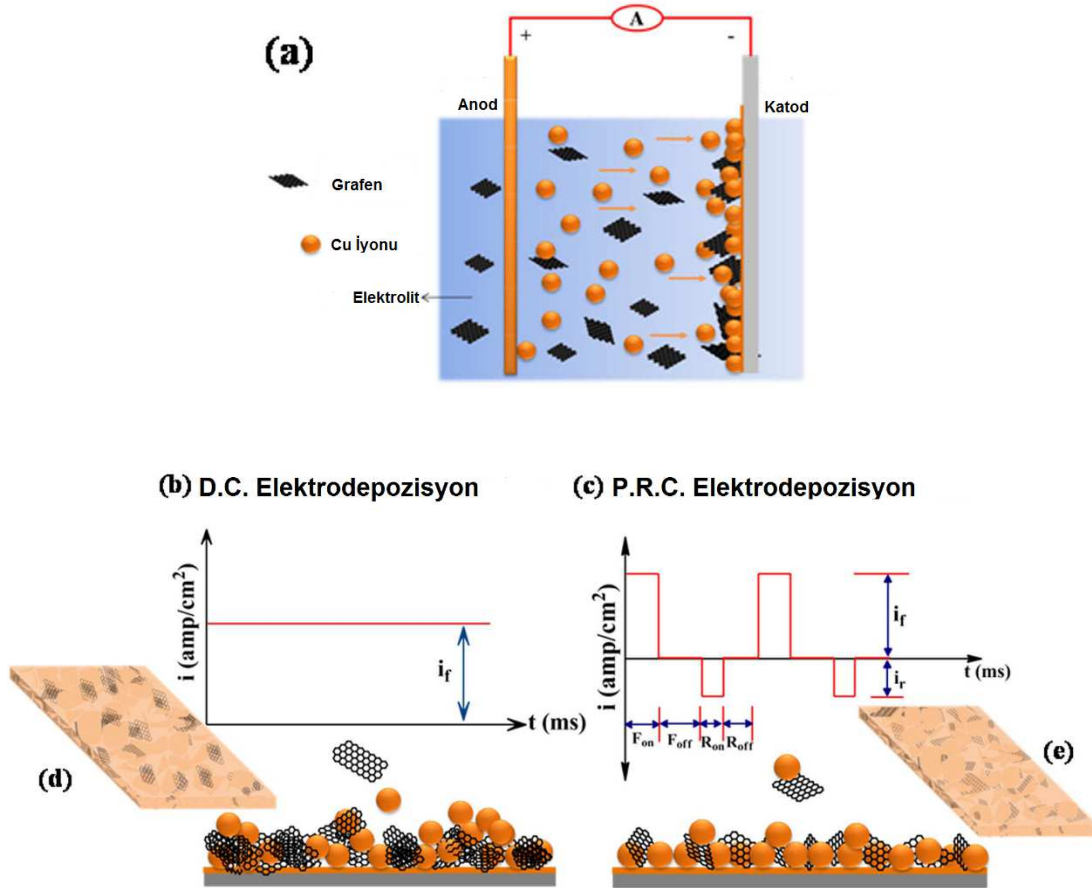
2.2.1.1.2. Akımlı kaplamalar

Akımlı metal biriktirme işlemi metal iyonlarını katodik olarak serbest bırakmaya dayanmaktadır. Metal tuzu çözeltisinin elektrolizi boyunca, katodaki altlık olarak kullanılan metale iyonlar indirgenir. Katot elektron kaynağı olarak, anotta elektronlar için bir alıcı gibi davranır. Gerekli elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Sulu çözeltiden katodik metal biriktirme durumunda, metal çoğunlukla basit hidrat (sulu bir eriyik, bir veya daha çok su molekülüyle kristal oluşturan bileşim) iyonu olarak bulunmaz, anyonik kompleks olmayı tercih eder. Hidrat metal iyonu nötr olurken birçok adımı izlemektedir. Metal iyonu difüzyon tabakasına geçerken, iyonu çevreleyen su molekülleri yeniden yönlendirilir. Metal iyonları Helmholtz tabakasının içine geçtiğinde, metal iyonundan su moleküllerini ayırmak için gerekli potansiyel değişimi oldukça yüksektir. Bunun için katot yüzeyinde gerçek nötrleştirme işlemi oluştuğunda, sadece basit bir suyu alınmış (dehidrasyon) iyon içerir. Metal iyonu öncelikle katot yüzeyine çekilir (absorbe edilir). Sonra yüzey boyunca gelişeceği noktaya doğru hareket eder ve metal kafesinin içine dâhil olur [31]. Akımlı kaplama işleminin şematik görünümü Şekil 2.3 de verilmektedir.



Şekil 2.3 Elektrolitik kaplamanın şematik görünümü [29].

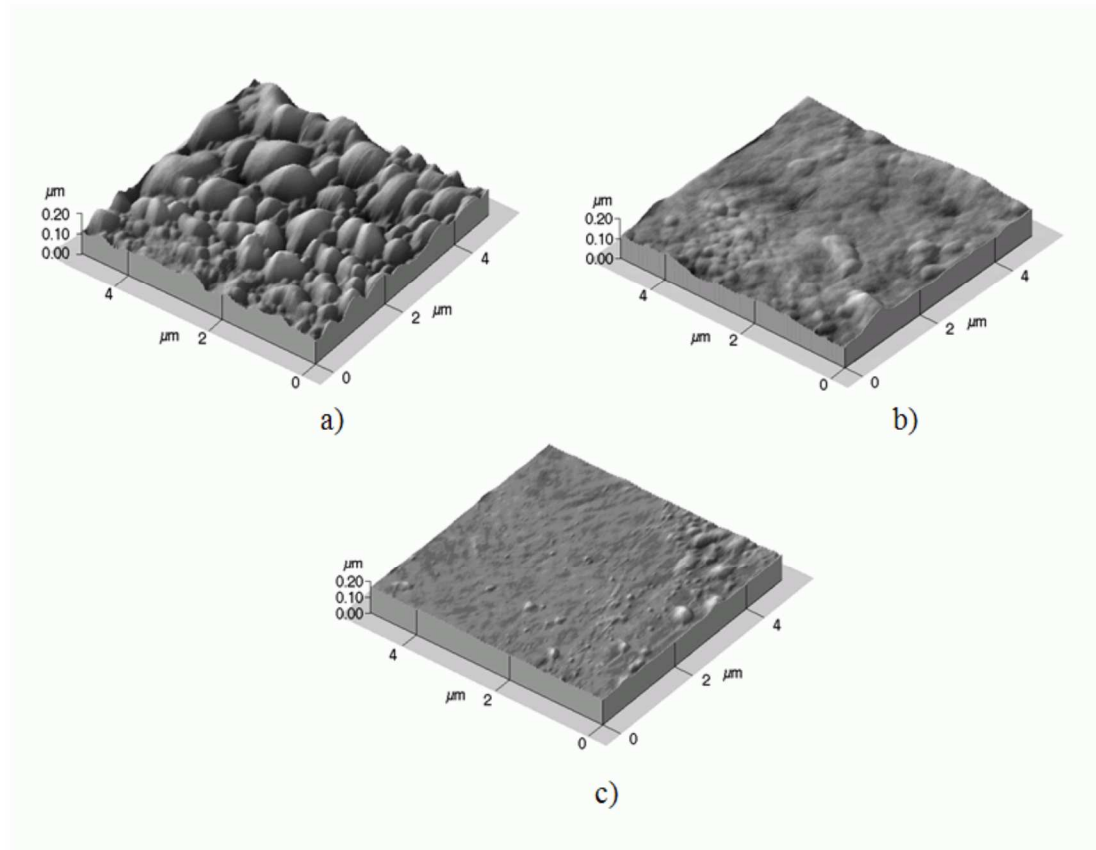
Elektrodepozisyon, yoğun nano kristalin metalik yapı üretimi için ekonomik ve basit bir yöntemdir. Metalik kaplama üretiminde Doğru akım (DC), Pulse akım(PC) ve Pulse Reverse Akım (PRC) altında elektrodepozisyon yöntemleri kullanılmaktadır. Qu ve arkadaşları DC ve PC akım altında yaptıkları nikel kaplamalarda PC ile yapılan kaplamaların sertliğinin DC akım altında yapılan nikel kaplamalara göre önemli ölçüde yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Tao ve arkadaşları mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemek amacı ile nanokristalin bakır kaplamalar üretmişlerdir. PC akım altında üretilen bakır kaplamalar DC akım altında üretilen kaplamalara göre daha yüksek sertlik değeri ve daha iyi aşınma direnci gösterdiğini görmüşlerdir. PC ve PRC akım tekniği kullanılarak üretilen saf nikel kaplamaların DC akım tekniği kullanılarak üretilen saf nikel kaplamalara göre daha iyi özellik gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Geleneksel DC elektrodepozisyon sisteminde yalnızca akım yoğunluğu değiştirilebilmektedir. DC elektrodepozisyon sisteminde iş çevrimi (akım verilen zamanın toplam birikme zamanına oranı) % 100 dür. Bu yüzden dolayı ortalama akım yoğunluğu ile pik akım yoğunluğu birbirine eşittir.



Şekil 2.4. (a) Elektrolitik kompozit kaplama sisteminin şematik görünümü, (b), (c) deposizyon esnasında kullanılan akım türü çeşitleri (d), (e) DC ve PRC akım türünde üretilmiş Cu-Grafen nanokompozit kaplama tabakası [35].

Metallerin, alaşımların ve metal matrisli kompozitlerin elektrodepozisyonunda pulse elektrodepozisyon yöntemi ile birlikte yeni bir dönem başlamıştır. Geleneksel doğru akım (DC) ile karşılaştırıldığında, temel elektrodepozisyon parametrelerinin kontrolünde Pulse elektrodepozisyon tekniği çok daha esnektir. Kaplama tabakasının mikroyapısı, bileşenleri ve bu bileşenlerin kombinasyonu Pulse akım açık (on-time, akım verilen zaman, T_{on}) ve kapalı (off-time, akımın kesildiği, T_{off}) zamanın eşsiz kombinasyonu ile daha iyi kontrol edilebilmektedir. Ortalama akım yoğunluğu (i_a) pulse akım açık ve kapalı durumdaki farklı akım yoğunluğunun kombinasyonundan elde edilmektedir [33]. Yapılan çalışmalarda bazı uygulamalar için DC ve PC akımın yeterli olmadığı görülmüş ve son yıllarda PC akıma ters akım ilave edilerek pulse reverse (PRC) akım türü üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Chang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Pulse Reverse elektrodepozisyon prosesi kullanarak kompozit kaplama tabakası üretmişlerdir. PRC prosesinde reverse akım uygulandığında akım yönüne ters taşınım (transformasyon) gerçekleşmektedir. Ters taşınımın katodun

elektrokimyasal polarizasyonunu artırması sonucunda elektrot yüzeyinde tanelerin çekirdekleşme enerjisinin düştüğünü ve bu düşüşün sonucunda çekirdekleşme oranının arttığını dolayısı ile daha kompakt bir yapı ve daha düzgün bir yüzey özelliği elde edilebileceğini bildirmiştir [34]. Chokkakula ve arkadaşları 2014 yılında Nature deşisinde yayınladıkları çalışmalarında DC ve PRC akım türünde elektro depeozisyon yöntemini kullanarak bakır folyoların üzerine bakır grafen kaplamışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda PRC akım türünde yapı içerisine ilave edilen grafen kaplamanın sertliği yaklaşık % 90, elastik modülünü ise yaklaşık % 30 oranında artırdığını rapor etmişlerdir [35]. Chokkakula ve arkadaşlarının deney düzeneği Şekil 2.4'te verilmektedir.



Şekil 2.5. Elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni kaplama tabakasının topografik görüntüsü [36].

Chaparro ve arkadaşları 2007 yılında bakır altlık üzerine farklı akım türleri kullanarak Ni kaplama tabakası üretmişler [36]. Yaptıkları çalışmada PRC akım türünde ürettikleri kaplama tabakasının daha homojen, ince taneli ve daha kompakt olduğunu bildirmişlerdir. Chaparro ve arkadaşlarının profilometre ile yüzey taraması sonucunda elde ettikleri yapı Şekil 2.5'de verilmiştir.

Kaplamanın özellikleri, yapısı ve bileşimi genellikle kaplama parametreleri ile kontrol edilir [37]. Akımla yapılan kaplamalarda kaplama kalitesini etkileyen en önemli faktör banyo elektrolitidir. Örneğin kaplama banyosu elektroliti hazırlanırken deiyonize su kullanılması tavsiye edilir [38]. Kaplama kalitesini etkileyen bazı parametreler aşağıda verilmiştir:

A) Katkı maddeleri: Kaplamanın arzu edilen özelliğe sahip olabilmesi için çözeltilere sıklıkla katkı maddeleri ilave edilir. Bazı inorganik bileşikler çözünmesine rağmen, genelde ilaveler organik ve kolloidal haldedir. Katkı maddeleri yüzey pürüzlüğünü ve içgerilimleri azaltmaktadır [39].

B) Akım yoğunluğu: Birim yüzeyine isabet eden akım şiddetidir. Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşum hızı artar ve tane yapısı incelik. Ancak akım yoğunluğu çok yüksek olması durumunda katot etrafında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplamada homojensizlikler gölmeye başlar ve kaplama kalitesi bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı, akım yoğunluğunun gereğinden fazla artmış olduğuna işarettir [38].

C) Konsantrasyon ve karıştırma: Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyi bağlanmış, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Elektrolite hava ile (düşük basınçta) hareket de verilebilir fakat dipteki tortular, pislik v.s. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır [9]. Bazı durumlarda elektroliti karıştırmak için ultrasonik karıştırıcılar kullanılmaktadır. Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırıcı kullanmanın bazı avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- i. Kaplamanın hızlı olmasını sağlayan yüksek akım yoğunluğunda çalışmayı sağlar

- ii. Adhezyonu geliştirir.
- iii. Poroziteyi azaltır.
- iv. Parlaklığı artırır.
- v. Sertliği artırır (Özellikle krom kaplama için) [38]

D) Sıcaklık: Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır [39].

E) Empürite: Organik empüriteler genellikle zayıf adhezyon, daha kırılğan gerilimli bir yapı ve daha koyu kaplamalara sebep olur. Metalik empüriteler ise, zayıf atış gücü, zayıf yapışma, düşük katot verimi, kırılğan gevrek bir yapı, yanmış ve rengi solgun kaplamalara neden olabilir. Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyeline bağlı olarak ya katotta birikebilirler ya da çözültide kalırlar. Katotta birikmeseler bile, birikimin kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki eder ve kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur. Bu durum özellikle elektrolitin karıştırılması ve çözünmeyen maddelerin dipte çökmesine olanak verilmediği durumlar için söz konusudur.

G) Temel metalin ve elektrolitin tabiatı: Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçalarının kaplaması çok dikkat ister. Dökümün kalitesi ve terkibi çok önemli olup, soğuk ve itinasız bir dökümde yapı "poroz" süngerimsi olduğundan, kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır. Elektrolitlerin tabiatına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüşün kaplamalarında bu metallerin çifte tuzları çözündürülmek suretiyle "elektrolitler" hazırlanır. Bu tür kompleks tuzlarla yapılan kaplamalar basit tuzlara

göre daha küçük tane boyutlu kristal yapılar içermektedir.

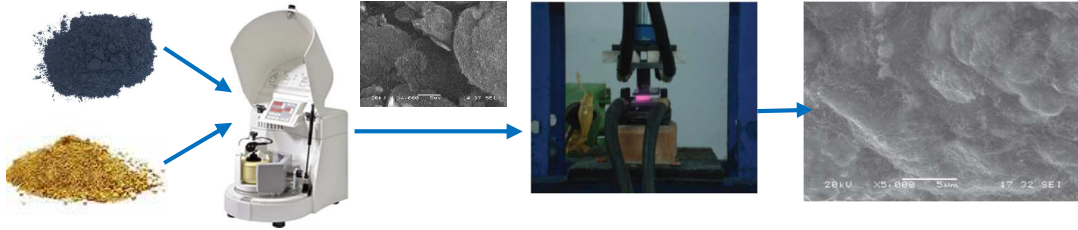
H) pH: Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini hemen etkilemektedir. Şöyleki pH yüksek olursa çökeltiler (hidratlar vb.) çökeltiler oluşup, bunlar katoda giderek kaplamam tabakasının içinde kusurlu bölgeler (serliği, aşınma direnci vb. düşük) olarak karşımıza çıkmaktadır. Kontinü kaplamalarda ara yıkamalara alkali banyolardan asidik kaplamalara geçerken, nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir. pH ayarını yaparken soda kostik ve hidroklorik asit kullanılmamalıdır [9, 39-40].

2.2.1.2. Toz metalurjisi

Toz metalürjisi üretim esnasında boyutsal ve geometrik kararlık sağladığından dolayı metal matrisli kompozit üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Geleneksel toz metalurjisi yönteminin adımları, toz hazırlama, soğuk kalıplama ve sinterleme şeklindedir [41]. Ancak nanokompozit üretiminde arzulanan naoyapının oluşmaması, tane kabalaşması (aglomerasyon), nano fazın yapı içerisine homojen dağıtılamaması gibi problemler ile karşılaşmaktadır [42]. Bu ise önemli orandaki partiküller arası sürtünme gibi çeşitli problemleri beraberinde getirmektedir [43]. Literatürde yapılan çalışmalarda toz metalürjisi ile nanokompozit üretiminde tozların öğütülmesi ve homojen karışımın sağlanabilmesi için genellikle biyeli değirmen kullanılmaktadır [44-48].

Karbon nanotüp (CNT) takviyeli metal matrisli nanokompozit malzemeler geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılarakda üretilebilmektedir. Bu yöntemde matris tozları ile karbon nanotüpler karıştırılır, genellikle soğuk kalıplama ve daha sonra sinterleme veya karışmış tozlar direkt olarak sıcak presleme işlemine tabi tutulur. Bununla birlikte bu yöntemde karbon nanotüpler arasındaki Vander Walls bağ kuvvetleri matris içerisine homojen olarak disperse olamamasına ve aglomerasyona neden olmaktadır. Ayrıca, toz metalurjisile metal/CNT üretim prosesinde bulunan karıştırma esnasında CNT'ler metal yüzeylere yerleşerek sinterleme esnasında tanelerin birleşmesini ve difüzyonunu engelleyebilmektedir. Ancak sinterleme başarılı bir şekilde gerçekleşir ise, tane yüzeylerinde bulunan CNT'ler taneleri birbirine

bağlayarak malzeme performansında dikkate değer bir iyileşme sağlayabilmektedir [18]. Şekil 2.6'da toz metalurjisi yöntemi kullanılarak üretilen bronz matrisli ve MWCNT takviyeli nanokompozit üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Toz metalurjisi yöntemi kullanılarak üretilen MWCNT katkılı bronz matrisli nanokompozit üretimi [49].

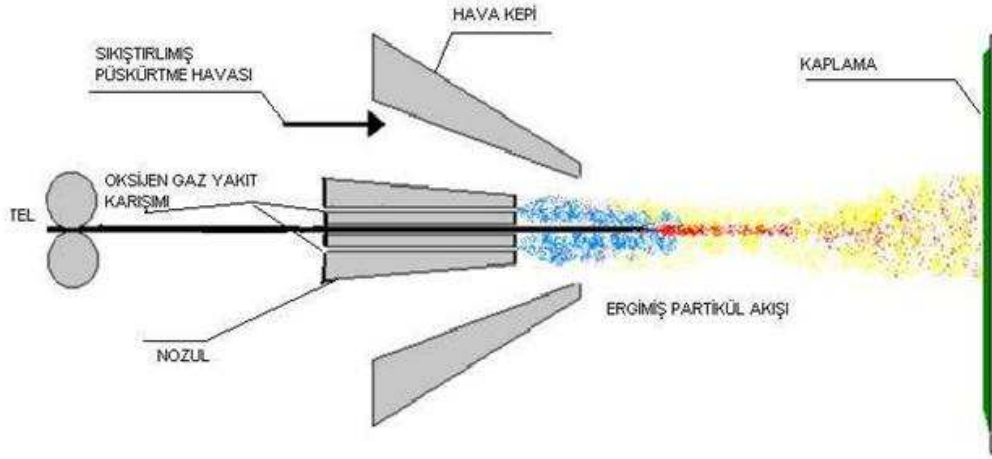
2.2.1.3. Plazma sprej kaplama

Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan yoğunlaştırılmış bir gazdır. Plazmanın başlıca iki önemli avantajı vardır. Birincisi, bilinen bütün malzemeleri eritebilecek derecede yüksek sıcaklık eldesinin mümkün olması, ikincisi ise diğer malzemelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Plazma sprej tekniğinin yüksek işlem sıcaklığı, ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışmaya imkan sağlamaktadır. Ayrıca, inert ortamlarda kullanılabilmesi yöntemin avantajlarından biridir. Toz formunda ve belirli tane boyutlarında üretilen tüm malzemeler bu işlemde başarıyla kullanılabilir. Şekil 2.7'de plazma sprej kaplama sisteminin şematik gösterimi verilmektedir [50].

Literatürde çok sayıda CNT takviyeli, metal veya seramik matriksli plazma sprej kaplama yöntemi kullanarak üretilmiş nanokompozit çalışması mevcuttur [51-53].

Bakshi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çelik altlıklar üzerine plazma sprej kaplama metodu ile Al-Si/CNT nanokompozit kaplamışlardır. Öncelikle, Al-Si ötektik alaşım tozları inert gaz atomizasyon yöntemiyle üretilmiş; ardından Al-Si tozlar ve CNT'ler polivinil alkol ile sulu çamur elde etmek için karıştırılmışlardır. Hazırlanan sulu çamurlar sprej kurutmaya maruz bırakılmışlardır. Sprej kurutma süresince, bulamaç sıcak gaz akışı altında damlacıklar halinde plazma odasında atomize olmuşlar ve büyük aglomereler halinde kurutulmuşlardır. Hazırlanan aglomereleri çelik altlıklar üzerine plazma sprej kaplama metodu ile biriktirmiş.

Sonuçta, ağırlıkça %5 ve %10 CNT ilave edilen kaplamaların elastik modülünün sırasıyla % 19 ve % 39 arttığı gözlenmiştir [52].



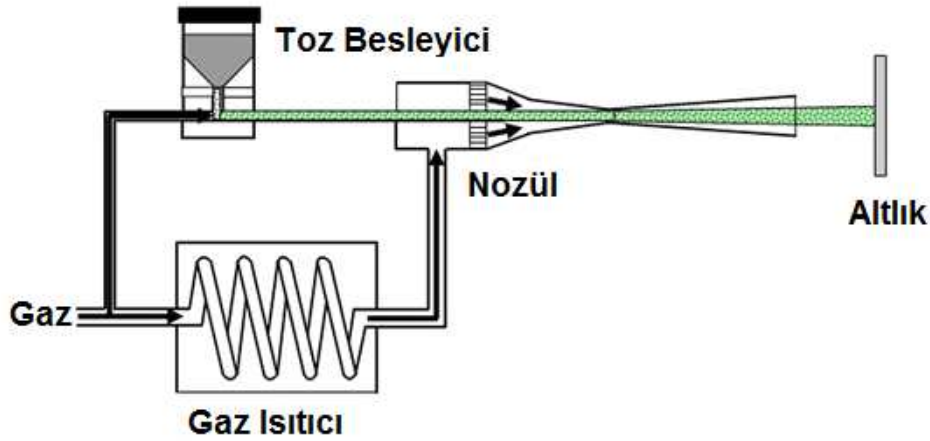
Şekil 2.7. Plazma sprej kaplama yönteminin şematik görünümü [50].

2.2.1.4. Soğuk spreyleme

Soğuk spreyleme (veya soğuk gaz dinamik spreyleme) geleneksel termal sprej teknikleriyle karıştırıldığında düşük birikme sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle nanokristalin metalik malzemelerin biriktirilmesinde önemli yöntemlerden biridir [54-55]. Bu yöntemle üretilen kaplamalar yüksek iletkenlik, korozyon direnci ve mukavemete sahiptir. Soğuk sprej yönteminde proses parametrelerine bağlı olarak düşük poroziteli (<% 0.1) malzemeler üretilebilir. Literatürde alüminyum, nikel, bakır, kobalt, demir alüminit, alümina, tungsten karbür, titanyum borür, CNT gibi fazların bulunduğu yapıların soğuk spreyleme yöntemi kullanılarak üretildiği görülmektedir [54-58].

Soğuk spreyleme yönteminde tekniği ile kaplama üretiminde biriktirme işlemi, parçacıkların yüksek sıcaklıktan ziyade yüksek hıza sahip olması nedeni ile ergime sıcaklığının çok altında gerçekleştirilen bir işlemdir. Partiküllerin yüksek hızı (300-1200 m/s) kaplamanın oluşumu için en önemli etkidir [59]. Şekil 2.8'da soğuk sprej kaplama sistemi şematik görünümü verilmektedir. Literatürde soğuk spreyleme ile üretilen nanokristalin metalik kaplamaların üretimine yönelik birçok çalışma vardır [55, 60]–[63]. Bunların yanında fiziksel özellikleri benzemeyen iki veya daha fazla

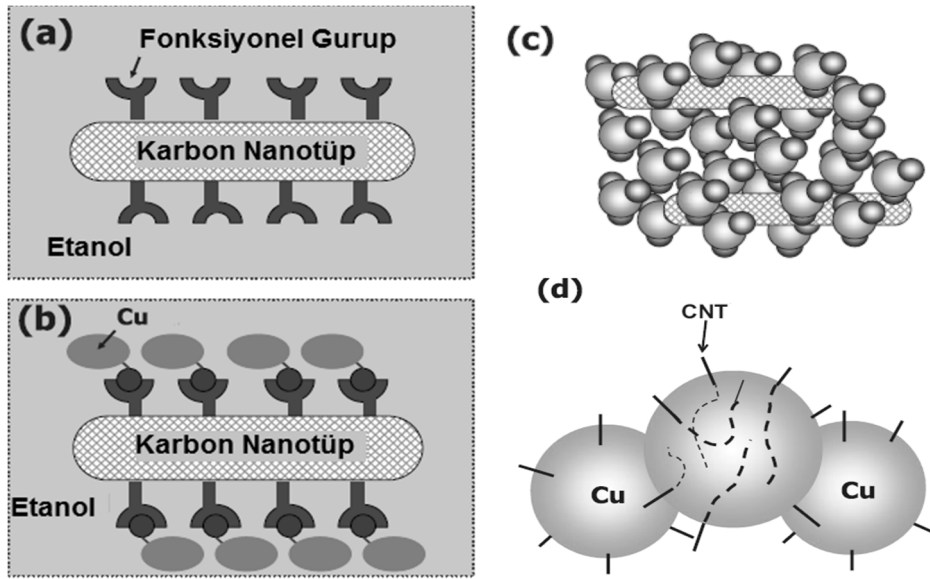
çeşit partikülün eşzamanlı spreylenelememesi, kompozit tozları elde etmek için, ayrı fazların tozları başlangıç malzemesi olarak kullanıldığında karıştırma gerekliliği gibi sınırlamaları vardır [9, 54, 63].



Şekil 2.8. Soğuk sprej kaplama sistemi şematik görünümü [64].

2.2.1.5. Moleküler seviyede karıştırma

Geleneksel toz metalurjisi yerine bir çözelti içinde matris ve takviye malzemesinin moleküler seviyede karıştırılmasıdır. Genellikle moleküler seviyede karıştırma işlemleri dört adımda gerçekleştirilir. Birinci adımda kimyasal veya fiziksel yöntem kullanılarak takviye fazları üretilerek ve sıvı içerisinde homojen dağıtılır. İkinci adımda matris faz iyonlarını içeren sıvı çözelti ile ikinci faz iyonlarını içeren çözelti karıştırılarak çözeltide bulunan iyonların takviye fazı üzerinde çekirdeklenmesi ve büyümesi sağlanır. Üçüncü adımda ise çözelti 200-300 °C de kurutulur. Dördüncü adımda ise elde edilen kompozit yapı yüksek sıcaklıkta sinterlenir. CNT'lerin homojen bir dağılım sağlamasıyla CNT ve Cu arasında kimyasal bağ oluşur ve bu bağ yüksek arayüzey bağ mukavemeti sağlar [18]. Şekil 2.9'da Cu/CNT nano kompozit yapısının moleküler seviyede karıştırma prosesinin adımları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Cu/CNT nano kompozit yapısının moleküler seviyede karıştırma prosesinin adımları a) çözeltiye alma, b) çözeltiye ikinci faz (Cu iyonları) ilavesi, c) CNT üzerine çökmüş Cu ve d) siterlenmiş Cu/CNT yapısı [18].

2.2.1.6. İn situ

Optimum mekanik özellikleri sağlamak için takviye fazın matris içerisinde homojen dağılması gerekliliği gibi nedenlerden dolayı, kompozit üretimi sırasında elementler veya element ve bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonlar tarafından metal matris içerisinde sentezlenen takviye fazlar içeren in situ MMNK'ler geliştirilmiştir. Geleneksel metotlarla üretilen MMNK'ler ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara sahiptir: (a) yüksek sıcaklık işlemlerinde daha az bozulmaya neden olan takviye fazlarının matris içinde termodinamik olarak stabil olarak oluşması; (b) kuvvetli arayüzey bağının sonucu olarak temiz takviye-matris arayüzeyi; (c) daha iyi mekanik özellikler sağlayan takviye fazlarının matris içinde oluşurken daha homojen ve ince boyutlu olması. İn situ MMNK'lerin geniş uygulamalar için büyük potansiyeli geçen on yılda çeşitli üretim tekniklerinin geliştirilmesiyle sonuçlandı. Bu yöntemler kullanılarak, in situ nanokompozitler geniş matris (alüminyum, titanyum, bakır, nikel ve demir vb.) ve ikinci faz partikül (borürler, karbürler, nitrürler, oksitler vb.) aralığında üretilmektedirler [9, 21].

2.2.2. Nano metal matrisli kompozit malzemelerin özellikleri

Metal matrisli kompozit malzemeler yapısal malzeme olarak otomotiv, taşıma, kimyasal, uzay ve havacılık endüstrilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir [62-63]. Nano metal matrisli nanokompozitlerde (MMNK) geleneksel kompozit malzemeler gibi takviye fazlarının matris içerisine ilavesinden dolayı sertlik, elastik modül, akma mukavemeti, çekme mukavemeti ve süneklik gibi mekanik özellikleri gelişmektedir [63, 67-69]. Tablo 2.2.'de çeşitli nano-takviye fazlarının mukavemet artışına etkisi gösterilmektedir [18].

Tablo 2.2. Farklı matrisler içerisine ilave edilen partikül cislerinin sağladığı fiziksel özellikler [18].

Takviye malzemesi	Hacim	Matriks	Akma muk. (mat.) (MPa)	Kompozit Akma muk.(Komp.) (MPa)
	%			
Alümina Partikül	10	Zn/Al/Cu	310	380
Alümina Fiber	10	Al/12Si / Ni/Cu	210	247
SiC Partikül	10	Al alloy CW67	340	425
SiC Whisker	10	Al alloy AZ91	87	154
Carbon Fiber	10	Al alloy A357	360	499
Carbon Fiber	10	Cu	232	347
Carbon Nanotüp	10	Cu	150	455

Cha ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, moleküler seviyede karıştırma yöntemini kullanarak ürettikleri Cu/CNT nanokompozitlerini basma testine tabi tutmuşlardır. Ürettikleri hacimce % 5 CNT takviye fazı içeren nanokompozitin akma gerilmesi 360 MPa olduğunu tespit etmişlerdir. Tespit ettikleri değer Cu' ın akma gerilmesinin 2,3 katıdır. Yapı içerisine hacimce % 10 CNT takviye ettiklerinde ise akma gerilmesini 455 MPa'ya yükseldiğini raporlamışlardır. Aynı şekilde yapı içersine ilave edilen CNT'ün elastik modülü artırdığını bildirmişlerdir [18].

Zhang ve arkadaşları metal matrisli nanokompozitlerin akma mukavemetini belirleyebilmek için bir model geliştirmiştir. Bu model hazırlanırken a) yük taşıma etkisi, b) matris ve takviye partikülleri arasındaki termal genişleme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan artık plastik gerilmeye bağlı yüksek dislokasyon yoğunluğu ve özellikle c) Orowan sertlik artış mekanizması göz önünde

bulundurulmuştur. Modelin uygulanmasının ardından öngörülen veriler ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [69-70]. Çalışmalar sonunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

a) MMNK'lerin akma mukavemeti nano partiküllerin boyutu ve hacimsel oranı ile matris-nano partikül arası termal genleşme farkı tarafından yönetilir.

b) Yük taşıma etkisinin, Orowan ve artan dislokasyon yoğunluğu etkilerine göre daha küçük olduğu belirlenmiştir.

c) Nano partiküllerin kritik tane boyutu matrisin Burgers vektörünün yada atom çapının 5,44 katı olarak tespit edilmiştir. Kritik partikül boyutu nano partiküllerin hacimsel oranından bağımsızdır. Bu boyutun altında düşen partikül boyutu ile akma mukavemeti dikkat çekecek derecede artmaktadır.

d) Orowan sertleşme mekanizması etkisinin MMNK malzemelerin sertlik artışında önemli rol oynadığı bulunmuştur. Nano partiküllerin boyutunun düşmesi ve hacim oranının artması ile hem Orowan sertlik artış etkisi, hem de artan dislokasyon yoğunluğu sertlik artış etkisi oldukça artmıştır.

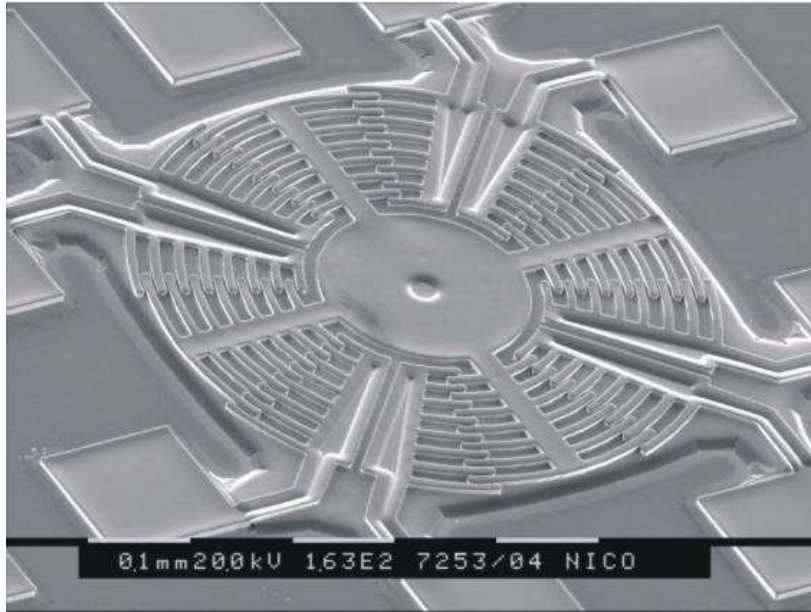
e) Orowan sertlik artış mekanizması etkisi kritik tane boyutunda maksimuma ulaşır, kritik tane altında ise bu etkide bozulma gerçekleşir.

f) Kritik partikül boyutunun altında dislokasyon yoğunlaşması sertlik artış mekanizmasını daha etkin hale getirir [9, 69-70].

BÖLÜM 3. ELEKTROLİTİK YÖNTEMLE ÜRETİLEN Ni-Co MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELER

3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi İle Üretilen Ni-Co Alaşımları

Nikel temelli alaşımlar uzay, havacılık, enerji üretimi, korozyondan koruma, yüksek sıcaklık uygulamaları, yüksek sıcaklık oksidasyonu gibi alanlarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Şekil 3.1’de elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretilmiş MEMS bileşeni görülmektedir. Ni-Co alaşımı bu alaşımlar arasında mükemmel fonksiyonel özellikleri, korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı büyük bir popülariteye sahiptir. Bahsedilen özelliklere örnek olarak sertlik ve yüksek korozyon direncini bir arada bulundurması, manyetik malzemeler, hidrometalurjide kullanılan elektrokatalizler verilebilir [71-74].



Şekil 3.1. Elektrodepozisyon yöntemi ile Pulse akım türünde üretilen Ni-Co alaşımı MEMS uygulaması [75].

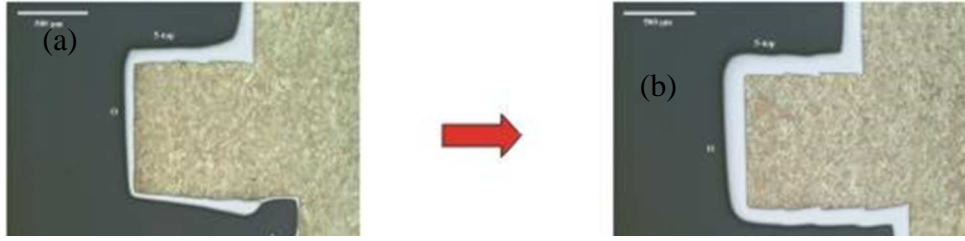
Nikel-kobalt alaşımları ve kombinasyonları sulu çözeltilerden elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak çok basitçe üretilir. Ni içerisinde %30 ile % 70 arasında Co

ilave edilmesi ile Ni-Co alaşımının en yüksek sertlik değerleri elde edilir [76]. Aynı kompozisyonların pulse veya pulse reverse akım türünde üretilmesi ile doğru akım türünde üretilen kaplamalara göre daha yüksek sertlikler elde edilir [77]. Ni-Co alaşımları için tipik kaplama banyosu olarak sülfamat, sülfat, klorür ve watt tipi banyolar kullanılmaktadır [71].

Birçok çalışmada elektrodpozisyon sırasında Ni-Co alaşımı birikiminin anormal bir Şekilde olduğunu belirtir [78-79]. Bu durumun nedeni olarak Ni-Co alaşımının Co(OH)_2 'ı absorpsiyon yeteneği Ni(OH)_2 'den daha fazladır. Bu nedenlerden dolayı elektrodpozisyon sonrası anormal bir Şekilde Co'a zengin kaplama elde edilmektedir. Bu anormal durumun bir tek mantıklı açıklaması vardır; elektroliz esnasında çıkan hidrojen, kaplama esnasında metal hidroksil oluşumunu artırmaktadır [80]. Bazı çalışmalarda sülfat çözeltisindeki Ni, Co ve Ni-Co' ın depozisyon kinetiğini inceleyebilmek için silindir Şeklinde ve dönen Hull cell hücreleri kullanmışlardır [81]. Ni ve Co depozisyon kinetiğini birlikte kontrol ettikleri durumlarda Co kendisinden daha soy olan Ni depozisyonunu engellemektedir. Co limit akım yoğunluğuna ulaştığında bu etki yok olmaktadır. Banyo (akım iletimi, akım verimliği) kaplama tabakasının (sertlik, görüntü) zelliklerini kontrol edebilmek için genellikle çeşitli organik ilaveler kullanılır [82-83].

Modern elektrokimyasal sistemler pulse reverse tekniğini kullanarak biriktirilen metal tabakanın özelliklerini geliştirmektedir. Teorik olarak anodik pulse uygulandığında biriktirilen tabakanın tekrar çözünmesi gerekir. Ancak biriktirilen tabaka banyonun tipine ve elektrokimyasal özelliklere bağlı olarak pasif olmaktadır [84-85]. Anodik pulse bu pasivizasyon tabakasını kaldırmaktadır.

Bunun yanında pulse reverse akım kullanarak daha uniform ve homojen kaplama tabakası retilenle birlikte pulse akımın i gerilimi azalttığı bazı araştırmacılar tarafından yazılmıştır. Özellikle teknolojik uygulamalarda homojen ve yüksek kaplama kalınlığı istenmektedir ve bu gibi durumlarda i gerilim hayati öneme sahiptir [71]. Şekil 3.2'de verilen fotoğrafta DC ve PRC akım türünde üretilmiş iki adet kaplamanın kesit görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.2. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a) DC ve (b) PRC akım türünde üretilmiş kaplama tabakalarının kesit görüntüsü [75].

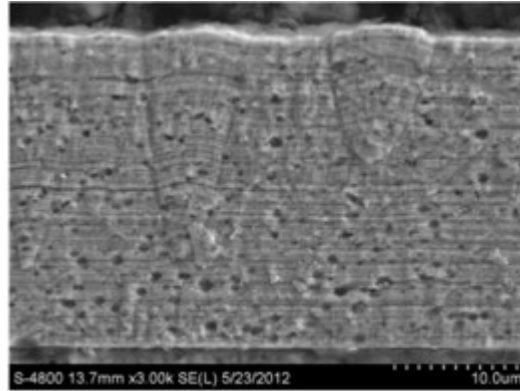
3.2. Elektrodepozisyon Yöntemi İle Üretilen Ni-Co Matrisli Kompozit Kaplamalar

Partikül takviyeli metal matrisli kompozitleri hazırlamak için birçok metot vardır. En yaygın olarak kullanılan kompozit kaplamalardır. Kompozit kaplama üretiminde takviye elemanı ile matris malzemesi birlikte biriktirilmektedir. Kompozit kaplama üretiminde yüksek hızlı oksijen hücresi (HVOF) termal püskürtme, plazma püskürtme, lazerle giydirme, sıcak izostatik presleme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme veya bu yöntemlerin kombinasyonu gibi tekniklerle üretilmektedir [17, 86]. Kompozit kaplamalar metallerin aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır. Kompozit elektrolitik kaplama; aşınma direnci, yağlama veya korozyon direnci gibi malzeme özelliklerini arttırmak için metalik, metal olmayan bileşikler veya polimer ince partiküllerin kaplama tabakasında biriktirilmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir [9].

Elektrodepozisyon yöntemi kullanarak ilk inert partikül içeren kompozit kaplama çalışması araba motorlarında kullanılmak üzere yağlayıcılık özelliği gösteren bakır grafit kompozit kaplamalardır. 1950 ve 1960 lı yıllarda elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak kompozit üretimi kademeli olarak gelişmiştir. 1970 ve 1980 de araştırmalar üretilen kaplamaların mekanik, korozyon ve tribolojik vb. özelliklerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. 1990'lı yıllara gelindiğinde ise modern fiziksel özelliklere sahip kompozit tabakaların elektrodepozisyon yöntemiyle hızlı ve homojen bir şekilde üretilebileceğinin tespit edilmesi ile elektrokataliz, fotoelektrokataliz gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Nano yapılı malzemelerin ortaya çıkması ile çeşitli nano malzemelerin üretiminde elektrodepozisyon yöntemi yeni bir rota çizmiştir. Bu yeni rotaya nanokristalin kaplamalar, nanoteller, nanotüpler, çok

katmanlı nano yapılar ve nano kompozitler örnek olarak verilebilir. Özellikle güçlendirilmiş kompozit kaplamalar, yüksek elektriksel direnç, hafıza sitemlerinde büyük manyetorezistans, yüksek sertlik gibi MEMS bileşenlerinin özelliklerini geliştirmek için yapılan birçok çalışma mevcuttur [87].

Elektrodepozisyon esnasında yapı içerisine SiC, WC, Al₂O₃, CNT, SiO₂, vb. gibi inert partiküller ilave edilebilir. Patikül ilave edilmiş yapı saf metal yapı ile kıyaslandığında yüksek korozyon ve aşınma direnci gibi daha iyi fiziksel, mekanik özellikler göstermektedir. Bahsedilen özelliklerin sağlanabilmesi için ilave edilen parçacıkların metal matriks içerisine homojen dağılması gerekmektedir. Partikül ilave edilmiş kompozitlerin üretiminde birçok yöntem vardır. Ancak elektrodepozisyon tekniğinde yüksek sıcaklık ve yüksek basınca gerek duyulmadığından dolayı dağılım ve konsantrasyon kolayca kontrol edilebilmektedir [7]. Bundan dolayı elektrodepozisyon yöntemi nanokompozit üretimi için en uygun yöntemlerden biridir. Şekil 3.3’de bu yöntemle üretilen SiC takviyeli nanokompozit kaplama görülmektedir.



Şekil 3.3. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş SiC partikülleri içeren nano kompozit kaplamanın kesit SEM görüntüsü [88].

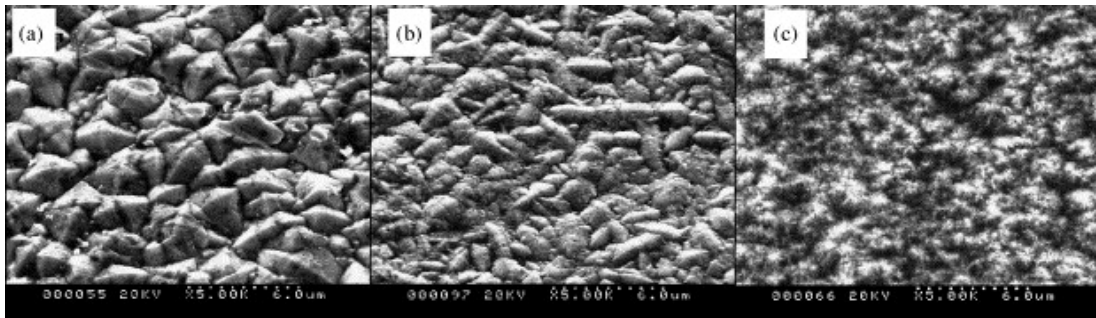
Yukarıda bahsedilen Ni-Co alaşımları ve nano kompozit yapıları hakkındaki bilgiler dikkate alındığında Ni –Co alaşımlarının özelliklerini geliştirmek için üçüncü faz ilavesinin yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde üçüncü faz olarak en iyi adaylardan birinin karbon nanotüpler olduğu ortaya çıkmaktadır [2, 89]. Çünkü karbon nanotüpler yüksek mukavemet, yüksek elastik modül, iyi bükülebilirlik, eşsiz iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. Örneğin; tek duvarlı nanotüplerde elastik modül teorik olarak 5 TPa gibiyken, çok duvarlı

nanotüplerde ortalama elastik modül ve eğilme mukavemeti 1.8 TPa ve 14.2 GPa olarak ölçülmüştür. CNT'lerin nano diyotlar, nano transistörler, atom görüntüleme makinelerinin iğne uçları gibi mikro cihazlarda kullanıma uygun olmalarının nedeni budur [2].

3.3. Elektrodepozisyon Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Ni-Co Matrisli Kompozit Malzemelerin Özellikleri

3.3.1. Yapısal özellikler

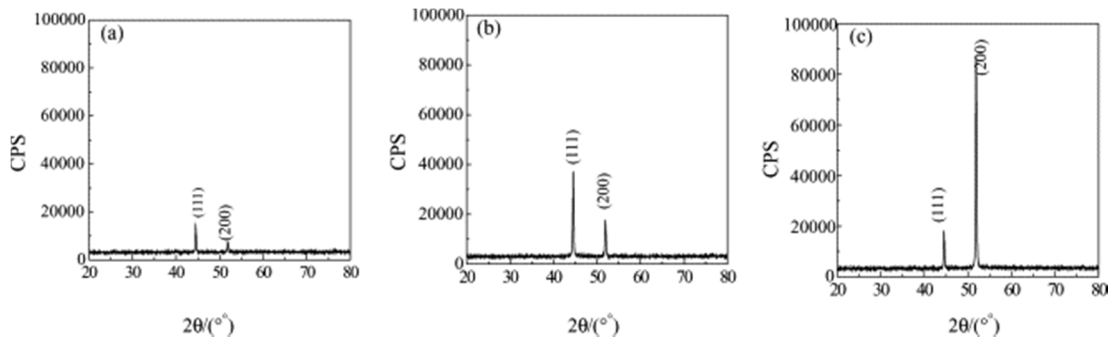
Chang ve arkadaşları 2005 yılında elektrodepozisyon yöntemi kullanarak ürettikleri Ni-Co alaşımının korozyon davranışlarını incelemişlerdir [77]. Ni-Co kaplama tabakalarını DC, PC ve PRC olmak üzere üç farklı akım türü kullanarak üretmişlerdir. Korozyon testi öncesi mikroyapı incelemesi yapmışlardır. Şekil 3.4'te Chan ve arkadaşlarının üretmiş oldukları kaplama tabakalarının SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil incelendiğinde DC akım türünde üretilen kaplamada en kaba tane görülür iken, PRC akım türünde üretilmiş numunede ise en ince tane yapısı görülmektedir.



Şekil 3.4. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a) DC, (b) PC ve (c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının SEM fotoğrafı [77].

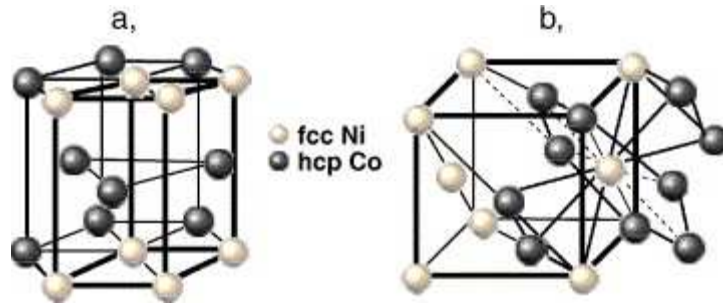
DC akım türünde üretilen numunenin tane yapısı polihedron şeklinde iken, PC akım türünde üretilen numunenin tane yapısının lameller şeklinde olduğu görülmektedir. PRC akım türünde üretilen numunenin tane boyutu diğerlerine göre çok daha ince olduğu görülmektedir.

Chang ve arkadaşları ürettikleri numunelerin yapı içerisindeki Co miktarının sertliklerini de ölçmüşlerdir. DC akım türünde üretilen numunenin içerisinde % 4.13 oranında Co tespit etmişler ve sertliğini 191 HV olarak ölçmüşlerdir. PC akım türünde üretilen numunenin Co oranının % 4.41, sertliğinin 223 HV olduğunu tespit etmişlerdir. PRC akım türünde üretilen numunede Co oranı % 4.39 sertliğini ise 245 HV olarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada yaptıkları XRD sonuçlarında ürettikleri numunelerin büyüme düzlemlerinin (111) ve (200) olduğunu raporlamışlardır. Şekil 3.5'te Chan ve arkadaşlarının çalışmasında elde ettikleri XRD sonuçları ve akı türünün değişiminin mikro yapı üzerine etkileri görülmektedir [77].



Şekil 3.5. Elektrodepozisyon yöntemi ile (a)DC, (b)PC ve (c)PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının XRD analizleri [77].

Tury ve arkadaşları yaptığı çalışmada PC akım türünde Ni-Co kaplama yapmışlardır [85]. Ürettikleri kaplamaları XRD ile yapısal analiz yaparak. Yaptıkları ürettikleri kaplamaların (111), (200) ve (220) düzlemlerinde yüzey merkezli kübik(fcc) yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Co miktarının artışı ile XRD paternlerinde görülen Ni fcc kristal büyüme düzlemlerinin yanında hegzagonal sıkı paket(hcp) yapıda Co piklerinin ortaya çıktığını belirtmişlerdir. Düşük Co oranlarında Co elementlerinin fcc yapıdaki Ni kristal yapısına girdiğini, yüksek Co oranında oluşan hcp yapının içerisinde de Ni atomlarını barındırdığını belirterek modellemişlerdir. Tury ve arkadaşlarının oluşturdukları model Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Depozisyon yöntemi ile biriktirilmiş Ni-Co alaşımının teorik kristal yapısında bulunan (a) hcp yapıdaki Co salkımı içerisindeki kübik yapıdaki Ni ve (b) kübik yapıdaki Ni kristali içerisindeki hcp Co yapısı modeli [85].

Literatürde elektrodepozisyon yöntemi ile Ni-Co alaşımlarının içerisine çeşitli ilaveler yapılarak gerçekleştirilen kompozit kaplama tabakası üzerine birçok çalışma vardır [7, 22, 34, 90–93]. Bakhit ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada elektrodepozisyon yöntemi kullanarak SiC takviyeli Ni-Co alaşımı üretmişlerdir [94]. Yaptıkları çalışmada Ni-Co yapısına katılan SiC, büyüme düzlemlerini değiştirmedigini ancak pik şiddetini düşürdüğünü bildirmişlerdir. Ancak yapı içerisine katılan SiC'ün ağırlıkça % 7.9 a ulaşması sonucu XRD paternlerinde hcp yapıda Co kristal piklerinin ortaya çıktığını raporlamışlardır. Aynı çalışmada ürettikleri katkısız Ni-Co kaplama tabakasının nodüler yapıda olduğunu ve yapı içerisine SiC ilavesi ile nodüllerin boyutunda azalma olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında Ni-Co/SiC kompozit tabakasının sertliğinin Ni-Co alaşım tabakasına göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Wu ve arkadaşları 2004 yılında elektrodepozisyon yöntemini kullanarak Ni-Co/Al₂O₃ kompozit kaplamalar üretmişlerdir [7]. Yaptıkları çalışmada Al₂O₃ ilavesinin yüzey pürüzlüğünü artırdığını belirlemişlerdir. Yapı içerisine ilave edilen Al₂O₃'ün katot polarizasyonunu engelleyerek daha ince taneli yapı oluşumunu sağladığını ve kaplama morfolojisini değiştirdiğini dolayısı ile bu değişimin kristal yapıda da değişikliklere neden olduğunu XRD analizi ile göstermişlerdir. Aynı çalışmada ilave edilen Al₂O₃'ün miktarı ile orantılı olarak sertliği artırdığını bildirmişlerdir.

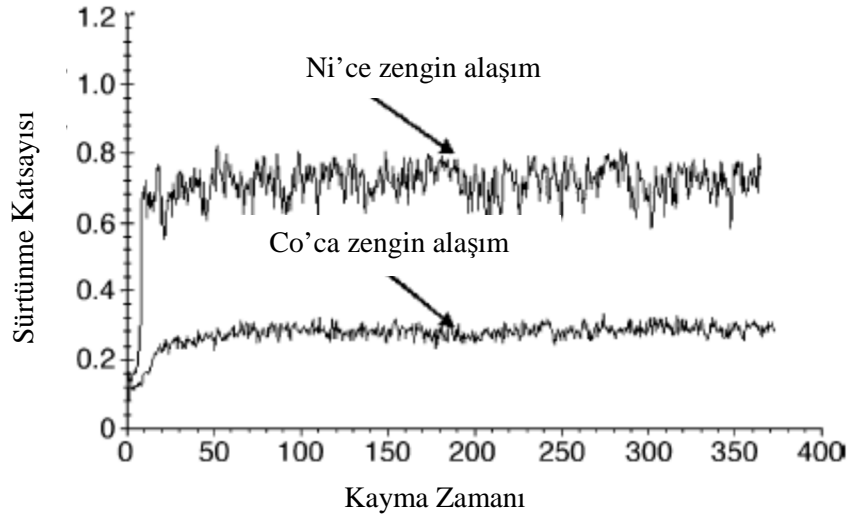
Shi ve arkadaşları 2006 yılında elektrodepozisyon ile Ni-Co/CNT kompozit kaplama tabakaları üretmişlerdir. Çalışmalarının sonucu yukarıda verilen Bakhit ve Wu' nun sonuçları ile paralellik göstermektedir. Shi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Ni-

Co/CNT kaplama tabakasına ait XRD pik şiddetlerinin CNT'siz Ni-Co tabakasına ait pik şiddetlerinden daha düşük olduğunu tespit etmişler ve bu durumu düşük tane boyutuna atfetmişlerdir. Bu durumun nedeni olarak elektrodpozisyon sırasında çekişme halinde olan kristal büyümesi ve tane çekirdeklenmesine ilave edilen CNT'lerin etki etmesi olarak bildirmişlerdir. CNT ilavesinin kristal büyümesini engelleyerek çekirdeklenmeye yeni alanlar açması sonucu yapı içerisinde daha fazla Ni-Co çekirdeklenmekte ve bunun sonucu olarak yapı ince tane yapısına sahip olmaktadır [2].

3.3.2. Tribolojik özellikler

Kobalt veya nikel alaşımlarının aşınma direncini artırmak için ilk çalışmalar 1900 lü yılların başında kobalt-krom-tungsten alaşımı üzerine olmuştur [95]. Nikel ve alaşımlarının aşınma direncini artırmak için yapı içerisine Al_2O_3 , WC, TiO_2 , ZrO_2 , CNT, SiC, Si_3N_4 gibi ilaveler yapılmaktadır. Bu ilaveler, elektrodpozisyon esnasında yapı içerisine girerek tane büyümesine fiziksel bariyer oluşturmakta ve bunun sonucu olarak tane büyümesini engelleyerek yapının daha ince taneli olmasını sağlamaktadır. Bunun yanında alaşım içerisine yapılan üçüncü faz ilavesi, yük altında malzeme oluşan plastik deformasyon direncini artırmaktadır [33].

Wang ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada elektrodpozisyon yöntemi ile ürettikleri kaplama tabakaların mikroyapı ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir [96]. Kaplama tabakası içerisindeki Co miktarının artması ile sürtünme katsayısında düşüş meydana geldiğini bildirmişlerdir. Bunun nedeni olarak düşük Co değerlerinde fcc yapıdaki Ni kafesinin içerisine giren Co atomlarının sertliği artırdığını, yüksek Co oranlarda ise yapı içerisinde oluşan hcp kristal yapıların sürtünme katsayısını düşürdüğünü bildirmişlerdir. Sürtünme katsayısındaki düşüşün aşınma kaybını azalttığını bildirmişlerdir. Co ca zengin Ni-Co alaşımlarının mükemmel aşınma direnci ve düşük istikrarlı sürtünme özelliklerinin önemli bir sonuç olduğunu özellikle belirtmişlerdir. Şekil 3.7'de wang ve arkadaşlarının elde ettiği kaymazamını sürtünme katsayısı grafiği verilmektedir.

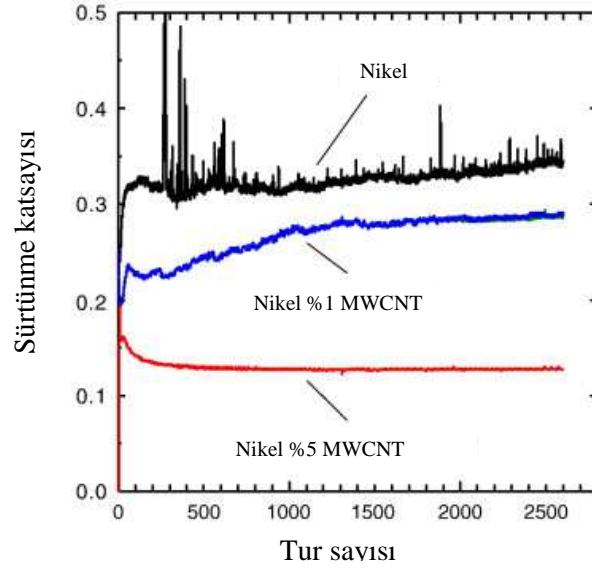


Şekil 3.7. Elektrodpozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni-Co katı eriyiğindeki Ni ve Co element oranının aşınma deneyi esnasında ortaya çıkan sürtünme katsayısına etkileri verilmiştir [96].

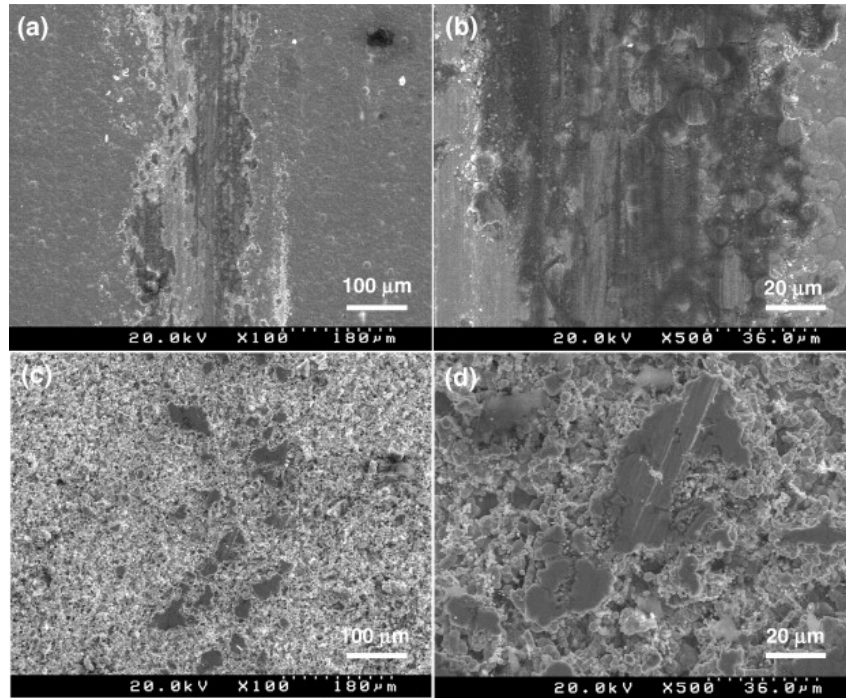
Arai ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada MWCNT katkılı ve Ni matrisli kaplama tabakasını elektrodpozisyon yöntemi kullanarak üretmişlerdir [97]. Yaptıkları çalışmada MWCNT ilavesinin sürtünme katsayısını ciddi bir şekilde düşürdüğünü bildirmişlerdir. Yapı içerisindeki MWCNT nin artışının sürtünme katsayısını düşürdüğünü aynı çalışmada bildirmişler ve bunu grafik halinde göstermişlerdir. Arai ve arkadaşlarının elde ettikleri grafik Şekil 3.8’de verilmiştir.

Arai ve arkadaşları MWCNT nin aşınma deneyi esnasında sürtünme yüzeylerinde katı yağlayıcı olarak davrandığını dolayısı ile sürtünme katsayısını düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Bu durumun birçok çalışmada rapor edildiğini Arai ve arkadaşları bildirmişlerdir. Yaptıkları SEM incelemesinde Nikel filmin aşınma izinin deformasyona uğradığını Ni/MWCNT kaplamada ise yalnızca dış bükey kısımların etkilendiğini bildirmişlerdir. Elde ettikleri deformasyon SEM fotoğrafları Şekil 3.9’da verilmiştir.

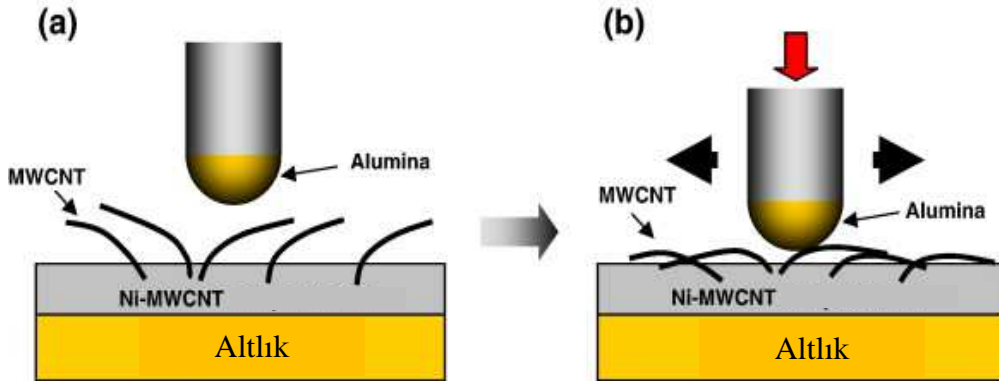
Ni/MWCNT kompozit tabakanın üstün katı yağlayıcılık özelliğini Arai ve arkadaşları modellemişlerdir. Şekil 3.10’da verilen model incelendiğinde; aşınma öncesi yüzeyde MWCNT’lerin rastgele dağıldığı görülmektedir. Aşınma esnasında MWCNT’lerin düzene girerek katı yağlayıcılık gösterdiği dolayısı ile Ni matriste oluşan deformasyon ve sürtünme katsayısının dereceli olarak azaldığını bildirmişlerdir [97].



Şekil 3.8. Elektrodpozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni kaplama tabaksına ilave edilen MWCNT nin sürtünme katsayısı üzerine etkisi [97].



Şekil 3.9. Elektrodpozisyon yöntemi ile üretilmiş Ni ve Ni/MWCNT nin kaplama tabakalarının yüzeyinde oluşan aşınma deformasyon izleri [97].



Şekil 3.10. a) Aşınma testi öncesi b) aşınma testi esnasındaki Ni/MWCNT kompozit kaplama tabakasının süper katı yağlayıcılık özelliğinin şematik gösterimi [97].

3.3.3. Manyetik özellikler

Manyetik malzemeler ilk önce MÖ 13. asırda Çin'de pusula yapımında kullanılmaktaydı. Yunanların MÖ 800 yıllarında manyetizma hakkında bilgileri vardı. Manyetit taşının (Fe_3O_4) demir parçalarını çektiğini keşfettiler. 1269'da Pierre de Maricourt, doğal küresel bir mıknatıs yüzeyinin çeşitli noktalarına bir iğne yerleştirerek iğnenin aldığı yönlerin haritasını elde etti. Yönlerin, kürenin çap boyunca karşılıklı iki noktasından geçen ve küreyi kuşatan çizgiler oluşturduklarını gördü. Bu noktalara mıknatısın kutupları adını verdi. Elektrik ve manyetizma arasındaki ilişki, 1819'da Danimarkalı bilim adamı Hans Christian Oersted'in bir gösteri deneyi sırasında akım taşıyan telin yakınında duran pusulayı saptırıldığını bulmasıyla keşfedildi [98]. Daha sonra elektrik ve manyetizma arasındaki sağlam ilişkinin keşfi ve bu olayın Maxwell denklemleri ile formüle edilmesiyle manyetik maddeler elektrik santrallerinde, elektrik motorlarında, telekomünikasyonda, bilgisayarlarda manyetik bilgi depolama ve benzeri birçok alanda teknolojik cihazların olmazsa olmaz temel dayanağı haline gelmişlerdir. Günümüzde manyetik sensörlerde, bilgi depolama cihazlarında, bilgisayar sabit disklerin okuyucu ve yazıcı kafalarında, manyetik kartlarda, tek elektron cihazlarında, mikrodalga elektroniğinde, tıpta ve benzeri birçok teknolojik alanda nano yapıları manyetik malzemeler kullanılmaktadır [99].

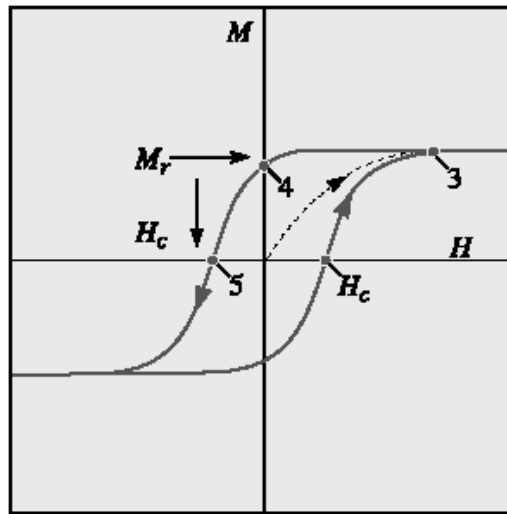
Manyetik maddelerin en önemli sınıfı olan ferromanyetikler hem uygulama hem de teorik açıdan oldukça önemlidirler. Bu maddelerin uygulamaları çok geniş alanlara yayılmıştır. Mühendislik açısından ferromanyetikler, yüksek manyetik geçirgenliğe

sahip olmalarından dolayı kullanılırlar. Bu yüksek geçirgenlik, düşük manyetik alanlarda bile yüksek manyetik indüksiyonların elde edilebilmesini mümkün kılar. Ferromanyetikler kalıcı manyetizasyona sahip olmalarından dolayı bir manyetik alan kaynağı gibi davranabilirler. Ayrıca manyetik alan içindeki bir manyetik dipol üzerine etkiden moment nedeniyle de elektrik motorlarının en temel parçalarıdır. Periyodik cetveldeki demir (Fe), nikel (Ni), kobalt (Co) ve lantanidler grubundan bazı elementler ferromanyetik maddelere örnek olarak verilebilir [100].

Ferromanyetizm: Ferromanyetik davranış 3 d seviyesindeki (demir, nikel ve kobalt) veya 4f seviyesindeki (gadolinium) doldurulmamış enerji seviyelerinden dolayıdır. Ferromanyetik malzemelerde kalıcı çift olmayan kutup çiftleri uygulanan manyetik alanla hizaya gelir. Kutup çiftleri manyetik alanda kutup çiftlerinin tabi takviyesinden dolayı kolayca hizaya gelirler. Uygulanan alanın çok büyük bir büyüklüğü, yüksek bir nisbi geçirgenlik sağlayan küçük manyetik alanlar için bile üretilir. Bir ferromanyetikli manyetik alanın fonksiyonu olan geçirgenliği sabit değildir. Bu yüzden bir ferromanyetik malzemenin özelliklerini karakterize etmek için, şiddeti düzenli değişen bir manyetik alan uygulayarak, manyetik indüksiyonu, manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçmek gerekir. Bir ferromanyetik malzemenin manyetik özelliklerini göstermenin yolu, farklı şiddetlerdeki alanlar için manyetik indüksiyonun veya manyetizasyonun grafiğini yani, histerisis eğrisini elde etmektir. Uygulamalar için ferromanyetik maddelerin uygunluğu da prensip olarak histerisis eğrilerden elde edilen özellikler ile tayin edilir [101]. Şekil 3.11’de Ferromanyetik histerezis döngüsü manyetik alanının indüktans veya manyetikleşme üzerine etkisini göstermektedir. Kutup çiftlerin hizaya gelmesi manyetikleşmenin doymasına neden olur, nokta 3, bir kalıcı nokta 4 ve zorlayıcı alan nokta 5.

Bir ferromanyetik malzemenin özelliklerini tanımlamak ve malzemeyi analiz etmek için histeresis eğrisinden yararlanılabilir. Ferromanyetiklerin bir manyetik alana maruz bırakılması, B’nin alan yönünde artmasına sebep olur ve manyetizasyon M_s ile göstereceğimiz gibi bir değerde doyuma ulaşır. Doyum manyetizasyonu denilen bu değer, madde içindeki bütün manyetik dipollerin manyetik alan yönünde sıralandığı durumu temsil eder. M_s değerleri, sadece atomik manyetik momentlerin büyüklüğüne ve birim hacimdeki atom sayısına bağlıdır. Remanens, ferromanyetik bir madde M_s

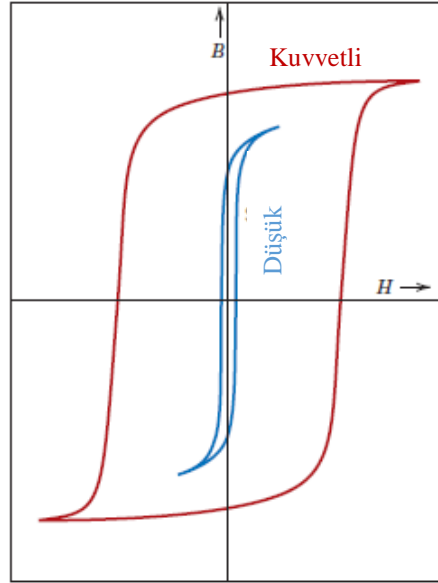
değerine ulaşıncaya kadar mıknatıslandıktan sonra, alan kaldırıldığı zaman geriye kalan indüksiyonun ya da manyetizasyonun değerini tanımlamak için kullanılır. Remanent indüksiyon veya manyetizasyon, malzemeyi keyfi bir değere kadar mıknatısladıktan sonra alan kaldırıldığı zaman kalan indüksiyonu veya manyetizasyonu tanımlamak için kullanılır. Manyetik indüksiyon, ters bir manyetik alan şiddeti uygulayarak sıfıra düşürülebilir. Bu alan şiddetine Koersivite, H_c denir. H_c , ısı işlemi veya deformasyon gibi dış etkenlere bağlılık gösterir. Koersive alan (koersive kuvvet) manyetizasyonu keyfi bir değerden sıfıra düşürmek için gerekli manyetik alan iken, koersivite manyetizasyonu doyum durumundan sıfıra indirgemek için gerekli alandır. Bir ferromanyetik malzemenin M_s değerine ulaşıldığı anda uygulanan dış manyetik alan değeri olan doyum alanı ise Şekil 3.10'deki histeresis eğrisinde H_s ile gösterilmiştir. Bütün ferromanyetikler, yeterince yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıkları zaman paramanyetik olurlar. Ferromanyetikten paramanyetik davranışa geçiş sıcaklığına Curie Sıcaklığı denir. Bu sıcaklığa ulaşıldığında maddenin geçirgenliği aniden düşer ve H_c değeri ile kalıcı manyetizasyonu sıfır olur [100].



Şekil 3.11. Ferromanyetik histeresis döngüsü manyetik alanının indüktans veya manyetikleşme üzerine etkisi [101].

H_c , maddeyi farklı termal ve mekanik işlemlere tabi tutarak değiştirilebilirken, M_s değerleri bu şekildeki işlemlerle değiştirilemez. Ferromanyetik maddeler H_c değerlerine göre, yüksek ve düşük ferromanyetik malzemeler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Kuvvetli manyetik maddelerin koersiviteleri 10 kA/m'nin üzerindeyken, düşük manyetik maddelerin koersiviteleri 1 kA/m'nin altındadır. Yüksek ve düşük

ferromanyetik malzemeler teknolojik açıdan çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, düşük ferromanyetik maddeler; elektromıknatıslarda, elektrik motorlarında, transformatörlerde, rölelerde [100] kuvvetli manyetik malzemeler ise hoparlör, video kayıt cihazı, hafıza sistemleri TV bileşenlerinde kullanılmaktadır [101]. Kuvvetli ve düşük manyetik malzeme histerisis eğrileri şekil 3.12’de verilmiştir.



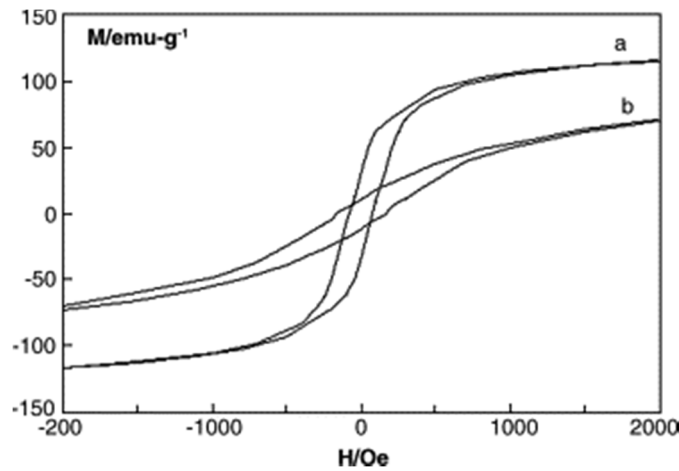
Şekil 3.12. Kuvvetli ve düşük manyetik malzeme histerisislerindeki fark [102].

Karpuz ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada Elektrodpozisyon yöntemi kullanarak Ni-Co film içerisindeki Co miktarının etkisini incelemiştirler [103]. Yaptıkları çalışmada manyetik Co miktarının manyetik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Araştırmaları sonucunda yüksek Co ihtiva eden kaplama tabakasının manyetik doyum noktasının daha yüksek olduğunu, Co miktarı % 0 ile %80 arasında değişmesi manyetik doyum noktasını 358 emu/cm^3 ten 1000 emu/cm^3 çıkardığını raporlamışlardır. Saf Co in M_s değerinin 1420 emu/cm^3 , saf Ni ise 480 emu/cm^3 olduğunu dolayısı ile Co' ın manyetik doyum noktasının Ni' den daha fazla olduğunu aktarmışlardır. Başka bir deyişle yapı içerisindeki Co miktarının artması ile manyetik dipol momentlerinin arttığını ve bu yüzden manyetik doyum noktasının film içerisindeki Ni/Co oranının etkili olduğunu bildirmiştir. Kalıcı manyetizma (H) değerinde de benzer durumun olduğu bildirilmiştir. Karpuz ve arkadaşları yapı içerisindeki tekstürün tane boyutunun H değerini etkilediğini bildirmiştir. Ni-Co kaplama tabakasında Ni ce zengin yapıların daha düşük manyetik özellik gösterdiğini

bildirmişlerdir. Karpuz ve arkadaşlarını 2011 yılında benzer konu üzerinde yaptığı çalışmada benzer sonuçları elde etmişlerdir [103-104].

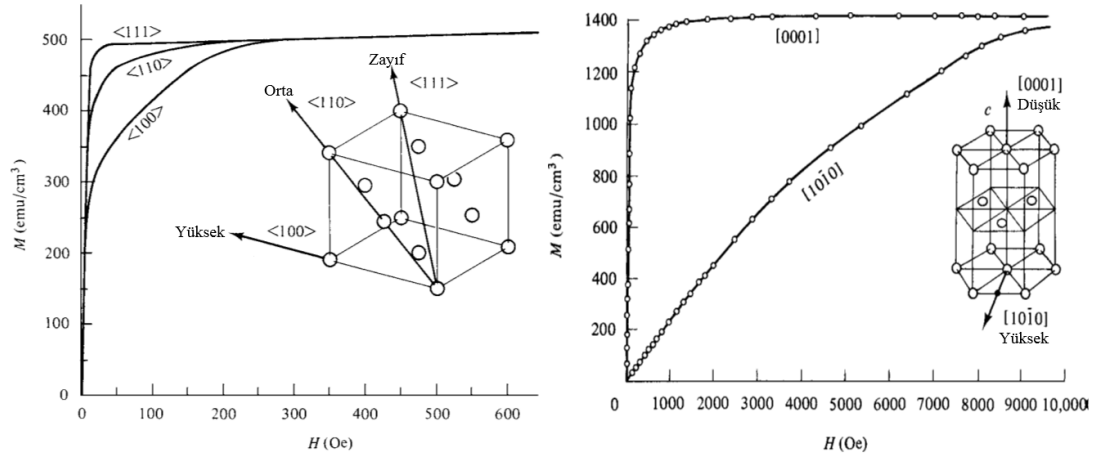
Shao ve arkadaşları 2002 yılında elektrodepozisyon yöntemi kullanarak Ni matrisli Al_2O_3 katkılı kompozit tabaka üretmiş ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir [105]. Yaptıkları çalışmada yapı içerisinde Al_2O_3 miktarının artması ile manyetik doyum noktasının düştüğünü kalıcı manyetizmanlık (H) değerinin ise arttığını bildirmişlerdir. Bu durumun nedeninin yapı içerisinde giren partikül miktarının artması ile oluşan tane boyutundaki inceleme dolayısı ile yapıdaki domain sınırlarının artmasına bağlamışlardır.

Gomez ve arkadaşları 2005 yılında elektrodepozisyon yöntemi kullanarak ürettikleri Co-Ni ve Co-Ni-Cu kaplama tabakalarının manyetik özelliklerini incelemişlerdir [79]. Yaptıkları çalışmada ürettikleri Co-Ni film tabakalarına paralel ve dikey yönlerdeki histerisis eğrilerini incelemişler manyetik doyum noktası $120-140 \text{ emu g}^{-1}$ arasında olduğunu kalıcı manyetizmanın (H) ise kaplamaya paralel yönde 70, kaplamaya dik yönde ise 100 Oe olarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş saf Co' ın manyetik doyum noktasının 150 emu g^{-1} , saf Ni ise 52 emu g^{-1} olduğunu raporlamışlardır. Çalışmalarında elde ettikleri histerisis eğrilerinde manyetik doyum noktasının paralel yönde yüksek çıkmasının nedenini biriktirilen filmin anizotropik oryantasyona sahip olmasına bağlamışlardır. Gomez ve arkadaşlarının elde ettiği histerisis eğrileri Şekil 3.13'de verilmektedir.



Şekil 3.13. Elektrodepozisyon yöntemi ile üretilmiş Co-Ni tabasının a) paralel b) dikey yönde ölçülmüş histerisis eğrileri [79].

Manyetik malzeme yapısındaki kristal büyüme yönlerinin değişimi, manyetizmayı etkilemektedir [106]. Şekil 3.14’de yüzey merkezli kübik yapıdaki Ni’ in ve hegzagonal yapıdaki Co kristallerinin büyüme yönlerinin manyetik doyum noktasına etkileri ve manyetizmanın hangi yönlerde kuvvetli veya zayıf olduğunu gösterilmektedir.



Şekil 3.14. (a) Nikel ve(b) Kobalt kristal yapısındaki yönlenmenin manyetizasyon eğrisi üzerindeki etkileri [106].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi kaplama banyolarında metalik ve MWCNT'lerin elektrolitik olarak birlikte biriktirilmesi ile nano kompozit kaplamaların üretiminin incelenmesi son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Elektrolitik nano kompozit malzemelere olan ilgi, nano kompozit kaplamaların yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi korozyon ve oksidasyon direnci, kaplanmış yüzeylerdeki kendinden yağlayıcılık gibi özelliklerinden dolayı son 20 yıl boyunca hızla artmıştır. Elektrolitik nano kompozit kaplamalar üzerine yapılan araştırmalarda; kaplamaların üretimi için banyo kompozisyonu, MWCNT konsantrasyonu, sıcaklık, akım yoğunluğu gibi optimum şartlar belirlenmelidir.

4.1. Deney Düzeneginin Hazırlanması

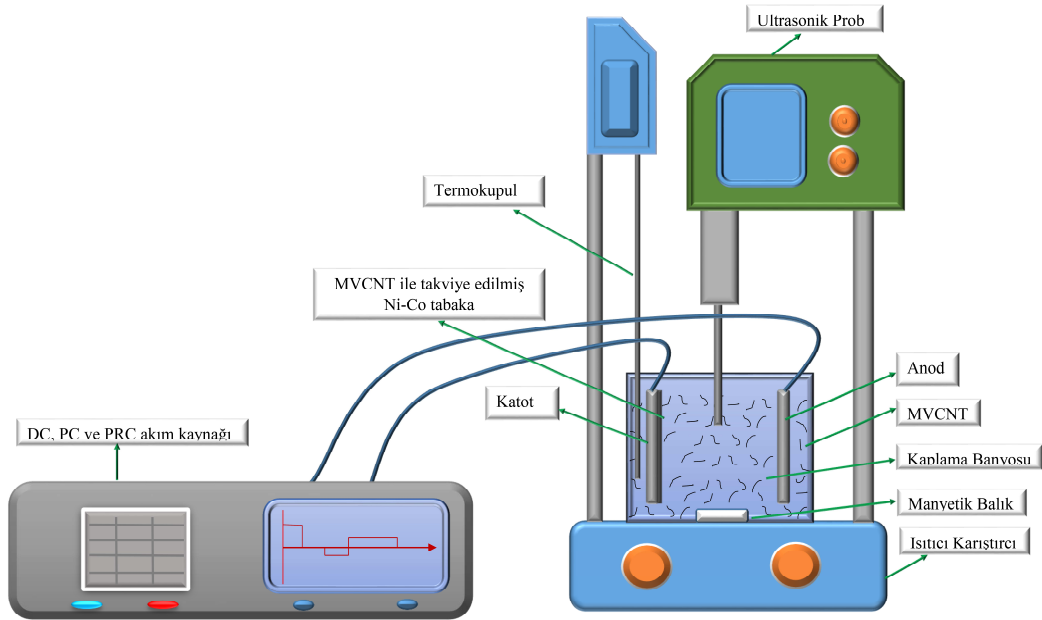
Deneysel çalışmalarda Ni-Co katı eriyik ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli Ni-Co alaşım esaslı kaplamaların üretiminde Watt tipi kaplama banyosu kullanılmıştır. Metalurji ve Malzeme mühendisliği laboratuvarında bulunan Plating Electronic GmbH tarafından üretilmiş Power Pulse PE86CB 3HE isimli doğru akım (DC), pulse akım (PC) ve pulse reverse akım (PRC) uygulayabilen ve akım parametrelerinin kontrolünün kolayca sağlayabildiği güç kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan güç kaynağı Şekil 4.1'de verilmiştir. Kaplamalar 100 ml lik cam beher içerisine ısı ve hız kontrollü manyetik karıştırıcı üzerine kurulmuş düzenek içerisinde yapılmıştır. Deney düzeneği çevre ve ortam sağlığı için çeker ocak içersine kurulmuştur. Katot malzemesi olarak yüksek saflıkta 20 x 45 x 2 mm ebatlarında bakır levhalar, anod malzemesi olarak 25 x 45x 3 mm ebatlarında nikel levhalar kullanılmıştır. Kaplama banyosu yüksek saflıkta nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3) ve saf su kullanılmıştır. Kompozit kaplamalar için 80 nm çapında ve 8 µm boyutlarında MWCNT'den oluşmaktadır. Çok

katmanlı karbon nanotüpler kaplama öncesi aktive edilmiş ve ultrasonik prob yardımı ile kaplama banyolarına ilave edilmiştir. MWCNT ile takviye edilmiş tabakalar üretilirken MWCNT lerin topaklaşmasını (aglomerasyonunu) engellemek için kaplama esnasında manyetik karıştırmanın yanında belirli aralıklarla ultrasonik prob çalıştırılmıştır. Kaplama düzeneği şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Pulse Reverse akım kaynağı.

Bu çalışma esnasında banyo konsantrasyonu, akım miktarı, akım türü (DC, PC ve PRC), akım genişliği gibi çeşitli parametrelerin MWCNT takviyeli Ni-Co esaslı kaplamaların mikroyapı, sertlik, aşınma direnci gibi fiziksel parametreler üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.2. Kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi.

4.1.1. Altlıkların hazırlanması

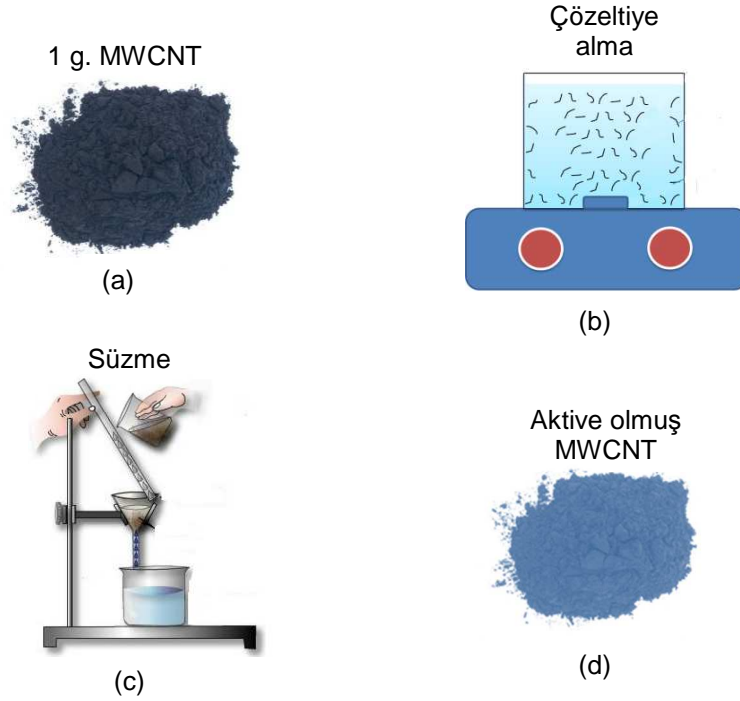
Çalışmalarımızda katot malzemesi olarak 20 x 60 x 2 mm ebatlarında yüksek saflıkta bakır levhalar kullanılmıştır. Kaplama tabakasının altlıkla iyi bir birleşme sağlayabilmesi, düzgün ve homojen bir kaplama tabakası elde edebilmek için altlıkların yüzeyi düzgün ve temiz olması gereklidir. İstenilen ebatlarda bakır levhalardan elde edilen katot malzemeleri, zımpara yardımı ile yüzeyleri düzgün ve temiz hale getirilmiştir. Bakır katot yüzeyleri 60, 120, 400 ve 600 lük zımpara ile zımparalanmıştır. Kaplama öncesi bakır levhalar hacimce % 25 HCl + %75 H₂O çözeltisine daldırılmış 2 sn bekletilmiş sonrasında saf su ile yıkanarak kaplama sistemine yerleştirilmiştir.

4.1.2. MWCNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi

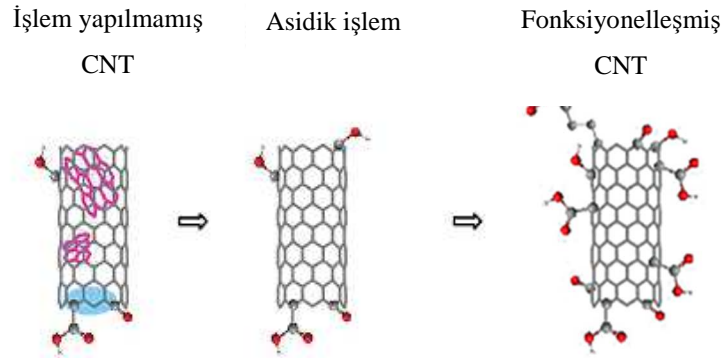
Grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizör ve daha küçük fullerenler gibi safsızlıklar MWCNT'lerin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Kullanılan farklı üretim yöntemleri oluşacak safsızlıkların miktarını değiştirmektedir. Başarılı bir şekilde MWCNT takviyeli kompozit malzeme üretebilmek için MWCNT'lerin çözelti içerisinde üniform olarak dağılması ve çözelti içerisindeki bu dağılımın kararlı olması gerekmektedir. MWCNT tozların çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması büyük bir problemdir. MWCNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi işlemi ile bu problemin çözülmesi amaçlanmıştır. Saflaştırma işlemlerinden biri olan asidik işlem ile sadece MWCNT yüzeyindeki metallerin çözülerek uzaklaşması değil aynı zamanda da MWCNT yüzeylerinde karboksil aldehid ve diğer oksijen gibi fonksiyonel grupların üretilmesi sağlanmıştır.

Bu amaç için MWCNT'ler ilk önce 100 ml çözelti içerisine (25ml nitrik asit+75ml sülfirik asit) ilave edilerek ısıtma olmadan 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra MWCNT'ler filtreleme işleminden geçirilmiştir. pH 7 olana kadar MWCNT'ler saf suyla yıkanmıştır ve 60°C'deki etüvde kurutulmuştur (Şekil 4.3). Fonksiyonelleşme işleminin MWCNT üzerindeki etkisi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Fonksiyonelleştirme işlemi kararlı yapıda olan karbon nanotüplerin uçlarında ve yüzeylerinde kararsız yapılar oluşturmak ve hasar verme işlemidir. Bu hasarlı ve kararsız bölgeler yardımı

ile karbon nanatüpler ile Ni-Co alaşımı arasında bir bağ gerçekleşmektedir. Asidik ve fonksiyonelleştirme işleminin CNT üzerindeki etkileri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.3. MWCNT fonksiyonelleştirme adımları a) 1g MWCNT, b) 25ml nitrik asit+75ml sülfirik asit çözeltisine alma, c) pH 7 oluncaya kadar su ile yıkama, d) fonksiyonelleşmiş MWCNT.



Şekil 4.4. MWCNT'lerin asidik işlem ile aktifleştirilmesi [107].

4.1.3. Ni-Co elektrolitik kaplamalar

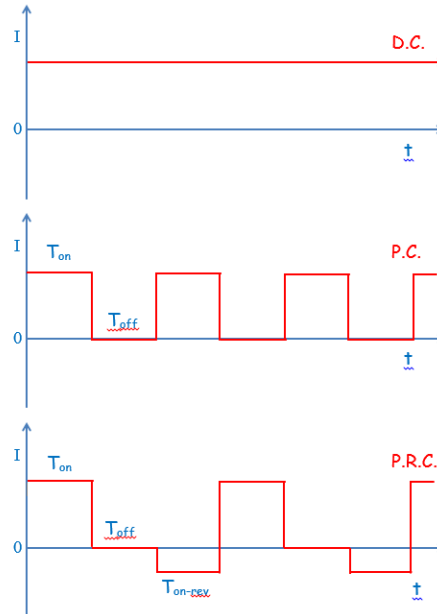
Kaplama çalışmalarında çok sayıda banyo bileşimi denenmiş olup, elektrolit hazırlamada kullanılan nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve diğer banyo kimyasalları ile içerisindeki görevleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Kaplama banyosunda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nin yanında başka kimyasallarda

kullanılmıştır. Bu tür çalışmalarda banyo pH'ı çok önem arz ettiğinden, pH'ın hızla değişimini engellemek için tampon çözeltiler de kullanılmış ve kaplama esnasında sürekli sıcaklık ve pH ölçümü yapılmıştır. Çalışmada tampon olarak borik asit (H_3BO_3) çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Kaplama banyosunda kullanılan çeşitli katkıların ve kimyasalların banyodaki görevleri

Kimyasallar	Banyodaki Görevleri
Nikel sülfat	Nikel kaynağı
Nikel klorür	Nikel kaynağı
Kobalt sülfat	Kobalt kaynağı
Borik asit	pH dengeleyici (tampon)

Tablo 4.2 deki banyo temel alınarak öncelikle banyo içerisindeki nikel klorürün etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda sırası ile banyo çözeltisi içerisine 30, 20, 10 ve 0 g/l oranında $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ nin kaplama üzerinde süreksizliklere neden olduğu görülmüştür. Bunun sonucu olarak kaplama banyosunda $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmamıştır.



Şekil 4.5 Kullanılan akım türleri.

Yapılan çalışmada öncelikle Tablo 4.2 temel alınarak 3, 5, 7 ve 9 A/dm² olmak üzere dört farklı akım yoğunluğu altında ve doğru akım(DC), pulse akım(PC), pulse reverse akım(PRC) akım türünde olmak üzere dört farklı akım kombinasyonunda toplam 12 adet kaplama numunesi üretilmiştir. Kullanılan akım türleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Ayrıca NiSO₄.6H₂O ve CoSO₄.7H₂O konsantrasyonunun etkisi incelenmek için dört farklı oranda banyolar hazırlanıp kaplamalar yapılmıştır.

Tablo 4.2. Elektrolitik kaplama banyoları çalışma koşulları.

<i>Banyo Kompozisyonu</i>	
NiSO₄.6H₂O	250 g.l ⁻¹
CoSO₄.7H₂O	50 g.l ⁻¹
H₃BO₃	40 g.l ⁻¹
<i>Kaplama Parametreleri</i>	
Akım Yoğunluğu	3.0, 5.0, 7.0 ve 9,0 A/dm ²
Akım Türü	DC, PC ve PRC
pH	4
Sıcaklık	50±0.5
Manyetik Karıştırma	30 dak.
Ultrasonik Karıştırma	45 dak.
Anot	Nikel
Katot	Bakır

4.1.4. Ni-Co/MWCNT elektrolitik kompozit kaplama

Bir önceki bölümde belirtilen Ni-Co kaplama banyosunun içerisine 1gr/l aktive edilmiş MWCNT ilave edilerek aynı şartlarda Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabası üretilmiştir. MWCNT takviyeli Ni-Co alaşımlarında da takviyesiz Ni-Co alaşımlarında da olduğu gibi akım miktarının ve akım türünün etkisi incelenmiştir. Ayrıca ilave edilen MWCNT miktarının etkisini incelemek için farklı oranlarda ilave edilmiştir. Kaplama öncesi banyo çözeltisine ilave edilen MWCNT’lerin aglomerasyonunu önlemek amacıyla, çözelti manyetik olarak karıştırma ve ultrasonik homojenizatör cihazında karıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan banyo parametreleri

Numune no:	Akım (T _{ort})	MWCNT	NiSO ₄ .6H ₂ O / CoSO ₄ .7H ₂ O (g/l)	NiCl ₂ .6H ₂ O (g/l)	T _{on} /T _{off} /-T _{on} (ms)
1	DC-3 A/dm ²	-	25/5	-	∞/0/0
2	DC-5 A/dm ²	-	25/5	-	∞/0/0
3	DC-7 A/dm ²	-	25/5	-	∞/0/0
4	DC-9 A/dm ²	-	25/5	-	∞/0/0
5	PC-3 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/0
6	PC-5 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/0
7	PC-7 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/0
8	PC-9 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/0
9	RPC-3 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/10
10	RPC-5 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/10
11	RPC-7 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/10
12	RPC-9 A/dm ²	-	25/5	-	10/10/10
13	DC-3 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	∞/0/0
14	DC-5 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	∞/0/0
15	DC-7 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	∞/0/0
16	DC-9 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	∞/0/0
17	PC-3 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/0
18	PC-5 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/0
19	PC-7 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/0
20	PC-9 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/0
21	RPC-3 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/10
22	RPC-5 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/10
23	RPC-7 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/10
24	RPC-9 A/dm ²	1 g/l	25/5	-	10/10/10
25	DC-7 A/dm ²	-	25/5	30	∞/0/0
26	DC-7 A/dm ²	-	25/5	20	∞/0/0
27	DC-7 A/dm ²	-	25/5	10	∞/0/0
28	DC-7 A/dm ²	-	25/5	0	∞/0/0
29	DC-7 A/dm ²	-	20/10	-	∞/0/0
30	DC-7 A/dm ²	-	10/20	-	∞/0/0
31	DC-7 A/dm ²	-	5/25	-	∞/0/0
32	DC-7 A/dm ²	0.5	25/5	-	∞/0/0
33	DC-7 A/dm ²	1.0	25/5	-	∞/0/0
34	DC-7 A/dm ²	1.5	25/5	-	∞/0/0

Banyolarda kullanılan çeşitli kimyasallar ile banyodaki işlevleri Tablo 4.1’de verilmiştir. MWCNT takviyeli kompozit kaplama ve takviyesiz Ni-Co kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem parametreleri Tablo 4.3’te verilmiştir.

4.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Karakterizasyon işlemi için ikincil (sekonder) elektron görüntüleri, Jeol marka 6060 LV model elektron mikroskobunda incelenmiş olup, deneyler sonucu elde edilen MWCNT yapıları literatürle karşılaştırılmıştır. Değişik şartlarda tane yapısının(morfolojisinin) nasıl değiştiği gözlenmiştir. Üretilen kaplamaların kesit fotoğrafları da incelenerek, kaplamanın büyüme morfolojisi, kaplama kalınlığına ve büyüme yapısına parametrelerin etkileri belirlenmiştir. Yine aynı cihaz kullanılarak numunelere EDS analizi de yapılmıştır. EDS analizinde yapıdaki elementlerin oranları incelenmiştir.

4.2.2 X-ışınları difraktometresi (XRD) Analizi

Bu çalışmada Rigaku marka D/MAX/2200/PC model XRD cihazı kullanılmıştır. $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışını kullanılmıştır. Işının dalga boyu 1.54059\AA dur. XRD analizi yapılarak piklerin çözümlenmesi bilgisayar yazılım yardımı ile yapılmıştır. Çalışmada üretilen Ni-Co ve MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının kristal yapı karakterizasyonu, 2θ 'nın 30° ile 80° arasında olduğu bölge incelenmiştir. Ayrıca MWCNT ilavesinin kristal yapıda meydana getirdiği değişimler XRD yardımı ile incelenmiştir.

4.2.3. Mikrosertlik ölçümleri

Farklı banyo bileşimlerinden elde edilen kaplamalar için mikrosertlik çalışmaları yapılmış olup Leica VMHT marka cihazda gerçekleştirilen ölçümlerde 50 gramlık yük 15 saniye süreyle uygulanmıştır. Elde edilen izlerden cihazda bulunan yazılım yardımı ile sertlik değerleri okunmuştur. Her bir numuneye en az 5 adet ölçüm uygulanmış ve

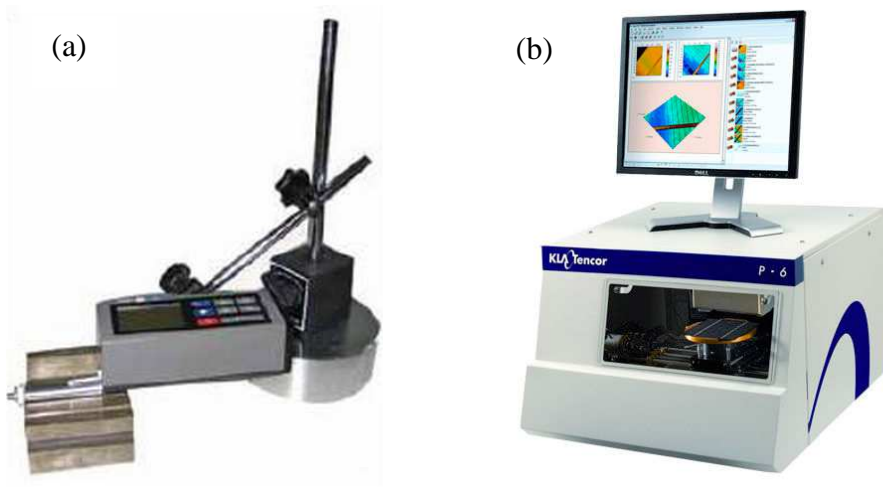
ortalamaları Vickers sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Ölçülen sertlik değerlerinin standart sapmaları da ayrıca hesaplanmıştır.

4.2.4. Kaplama kalınlıkları ölçümleri

Kaplama kalınlıkları Positector marka elektromanyetik ölçüm probu ile yapılmıştır. Belirtilen ölçüm probu manyetik ve eddy akımları kullanarak hızlı bir şekilde ölçüm yapmaktadır. Ölçüm öncesi altlık olarak kullanılan kaplanmamış Cu plakalar üzerinde cihaza sıfırlama yapılmıştır. Daha sonra cihaz ile birlikte verilen standartlar Cu altlık üzerine koyularak cihaz kalibre ve test edilmiştir. Kalibrasyon ve test işlemleri tamamlandıktan sonra numuneler üzerinden beş farklı bölgeden ölçüm alınmıştır. Farklı bölgelerden alınan ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır.

4.2.5. Yüzey pürüzlüğü ölçümü

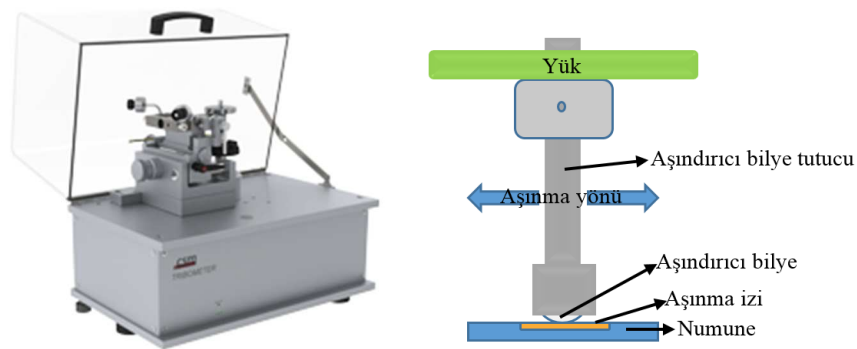
Yüzey pürüzlüğü ölçümünde iki boyutlu Time marka ve TR200 model yüzey profilo metresi kullanılmıştır. Her bir numune için üç farklı ölçüm alınmıştır. Cihazda alınan yüzey pürüzlüğü sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Aşınma testi sonrası oluşan izler KLA marka Tencor P-6 model 3-D profilo metre yardımı ile yapılmıştır. Karakterizasyonda kullanılan Time ve KLA marka profilo metreler Şekil 4.6'da verilmiştir.



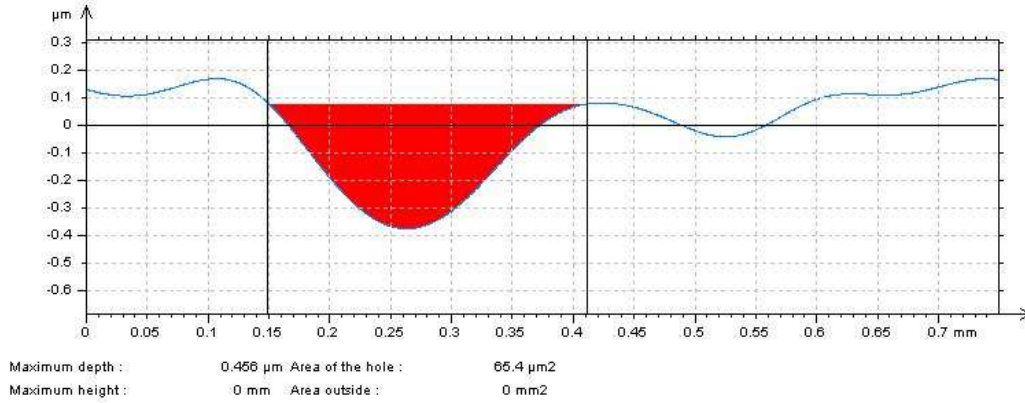
Şekil 4.6. Ölçümlerde kullanılan yapıları a) 2-D ve b) 3-D profilometrelerin fotoğrafı.

4.3. Sürtünme ve Aşınma

Aşınma ve sürtünme deneyleri 50, 100, 150 mm/sn hızlar ile 1 N yük, 12 mm iz uzunluğunda ve 200 m mesafe şartlarında gitmeli gelmeli (reciprocating) aşınma CSM Tribometer adlı aşınma deneyi cihazında gerçekleştirilmiştir. Aşınma esnasında sıcaklık 25 °C ye nem ise % 45-55 arasında sabit tutulmuştur. Aşınma esnasında sürtünme katsayısı CSM firması tarafından üretilmiş Tribo X 2.9D programı yardımı ile aşınma esnasında kayıt edilmiştir. Şekil 4.7’de CSM aşınma cihazı ve resprocatng aşınma sistemi şematik görünümü verilmektedir. Aşınma esnasında Arzum Tikky marka sıcaklık ve nemölçer kullanılarak sıcaklık ve nem aşınma deneyleri süresince sabit tutulmuştur. Elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerleri SEM-EDS analizleri ile birlikte yorumlanmıştır. Numune üzerinde oluşan aşınma izleri KLA marka, Tencor p-6 model profilometre yardımı ile iki boyutlu olarak taranmıştır. Profilo metre cihazın yazılımına aşınma kesit alanları otomatik olarak hesaplatılmış ve bulunan değer aşınma izi genişliği (12mm) ile çarpılarak aşınma esnasında oluşan hacim kaybı hesaplanmıştır. Şekil 4.8’da aşınma sonucu oluşan izin kesit alanının profilo metre yazılımı ile hesaplanmış hali görülmektedir. Ayrıca kaplamalar ve aşındırıcı bilyeler üzerindeki aşınma izleri Leica marka stereo mikroskop ile ölçülmüştür. Numuneler de a üzerindeki aşınma miktarı aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

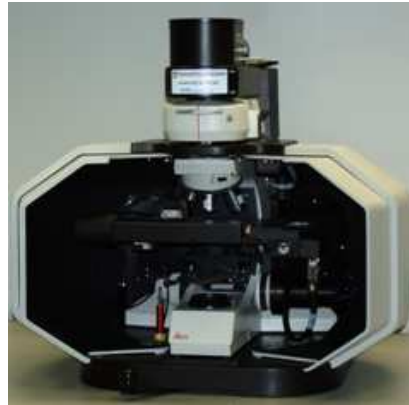


Şekil 4.7. Aşınma deneylerinde kullanılan aşınma cihazı ve kullanılan yöntemin (resprocatng)şematik gösterimi.



Şekil 4.8. Aşınmış yüzey kesit alanı .

MWCNT tkaviyeli numuneler yüzeyleri ve aşınma izleri Raman Spæktroskopisi kullanılarak analiz yapılmıştır. Aşınma izlerinde bulunan MWCNT lerinin yapısında aşınma esnasında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Raman analizi 50 mW uyarma gücü ile 785 nm dalgaboyunda 60 sn süre ile Kaiser marka ve rxn-1 model Raman spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan Raman spektrometresi Şekil 4.9’da verilmektedir.

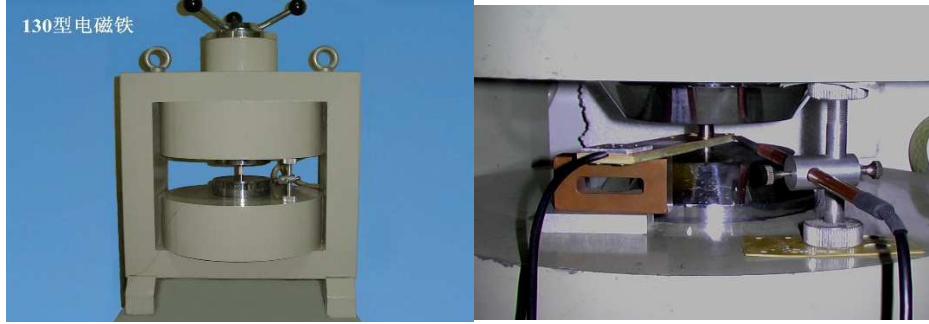


Şekil 4.9. Raman analizlerinin yapıldığı Kaiser rxn-1 raman spektrometresi.

4.4. Manyetik Karakterizasyon

4.4.1. Manyetik histerisis ölçümleri

Manyetik histerisis ölçümü AK-SA Magnet Endüstri Ürünleri Sanayi Ve Ticaret A.Ş. de National Institute of Metrology EMD tarafından üretilmiş Electromagnet Model DCT-130 isimli cihazda yapılmıştır. Cihazın fotoğrafı Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. Manyetik hysteresis ölçüm cihazı.

4.4.2. Curie sıcaklığının tespiti

Curie sıcaklığı ölçümünde TA instrument tarafından üretilmiş SDT Q600 termal analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler sırasında numune bölümüne 100 mg ağırlığında numuneler konularak sıcaklık 10°C/dk ısıtma rejimi ile oda sıcaklığından 600°C ye çıkartılmıştır. Curie sıcaklığının tespiti için cihazın çalışması esnasında numunelerin içerisinde bulunduğu fırına dışarıdan bir manyetik alan uygulanarak ısıtma esnasında ağırlık değişimleri incelenmiştir. İncelenen ağırlık değişimi grafiğinde curie sıcaklığının üzerinde ani ağırlık artışı gözlenmiştir. Curie sıcaklığını ölçmek için kullanılan TGA cihazı Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Curie Sıcaklığını tespit etmek için kullanılan SDT Q-600 cihazı.

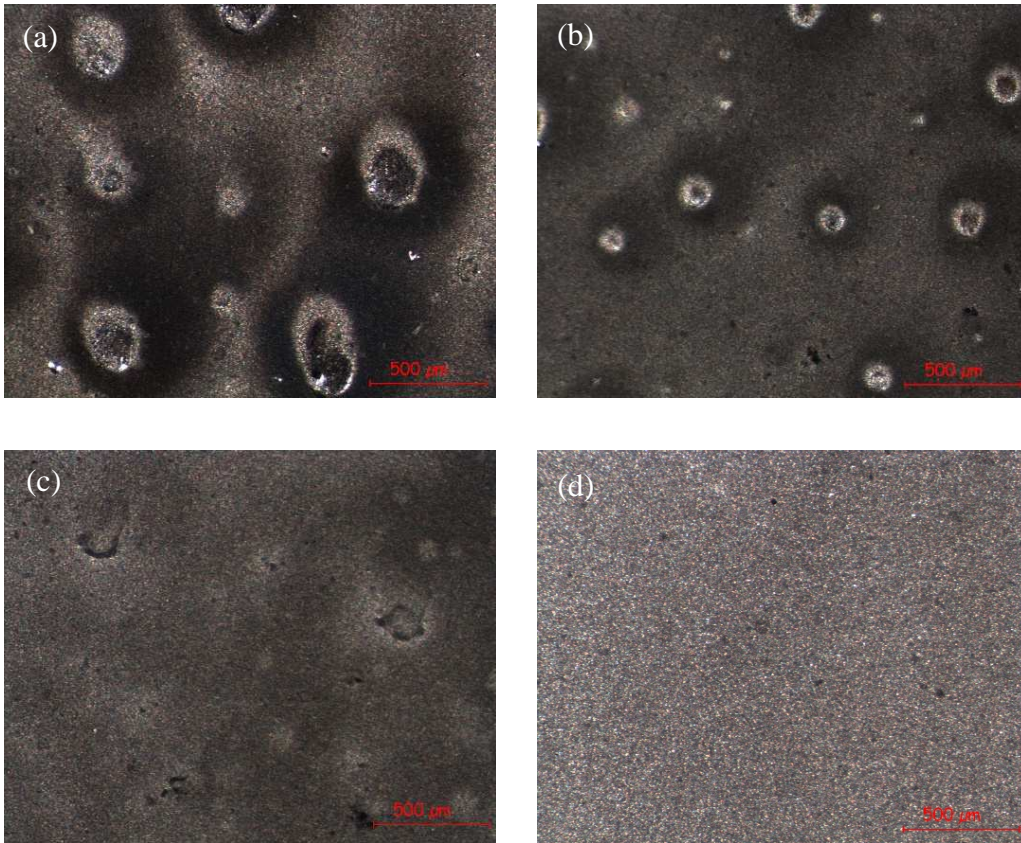
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Yapısal İncelemeler

5.1.1. Mikro yapısal incelemeler

Benzer konularda yapılan literatür çalışmalarından faydalanılarak çok sayıda kaplama banyosu denenmiş ve en uygun yüzey özellikleri veren banyo bileşimi kullanılmıştır [2, 22, 90, 96]. Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının yapısal, tribolojik özelliklerin yanında manyetik özelliklerinin incelenmesi hedeflendiğinden katot malzemesi olarak bakır altlık seçilmiştir. Cu altlıklar yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdadır [108]. Üretilen kaplama tabakalarının yapı ile uyumlu olması için kaplama tabasının YMK yapıda üretilmesi hedeflenmiştir. Aynı zamanda yapılan ön çalışmalar ve literatür taraması yapı içerisindeki Co miktarının artması tribolojik ve manyetik özellikleri iyi yönde etkilediği belirlenmiştir. Yukarıda belirtilen amaçlar ve bilgiler doğrultusunda YMK yapıda en fazla Co barındıran Ni-Co yapısı üretilmesi için uygun parametreler seçilmiştir. Bu konudaki literatür ve deneysel sonuçlar ileride ayrıntılı olarak verilmektedir. Kaplama esnasında banyo sıcaklığı 50 °C olarak sabit tutulmuştur. Kaplama tabakasının üretiminde Bölüm 4'te belirtildiği gibi öncelikle banyo bileşiminin kaplama tabakalarının üzerine etkisi denenmiş olup literatür incelemesi ile birlikte deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Ön çalışmalar esnasında yine literatür temel alınarak DC akım altında banyo akım gerilimi 7 A/dm² seçilmiştir. Yapılan ön çalışmalarda DC akım türünde üretilen yüzey özellikleri PC ve PRC akım türünde daha yüksek ortalama akım yoğunluğunda elde edildiği belirlenmiştir. Literatür çalışmaları dikkate alındığında genellikle 5 A/dm² akım yoğunluğu kullanılmıştır [2]. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı ön çalışmalarda bu akım yoğunluğu seçilmiştir. Kaplama esnasında anot malzemesi olarak yüksek saflıkta nikel kullanılmıştır.

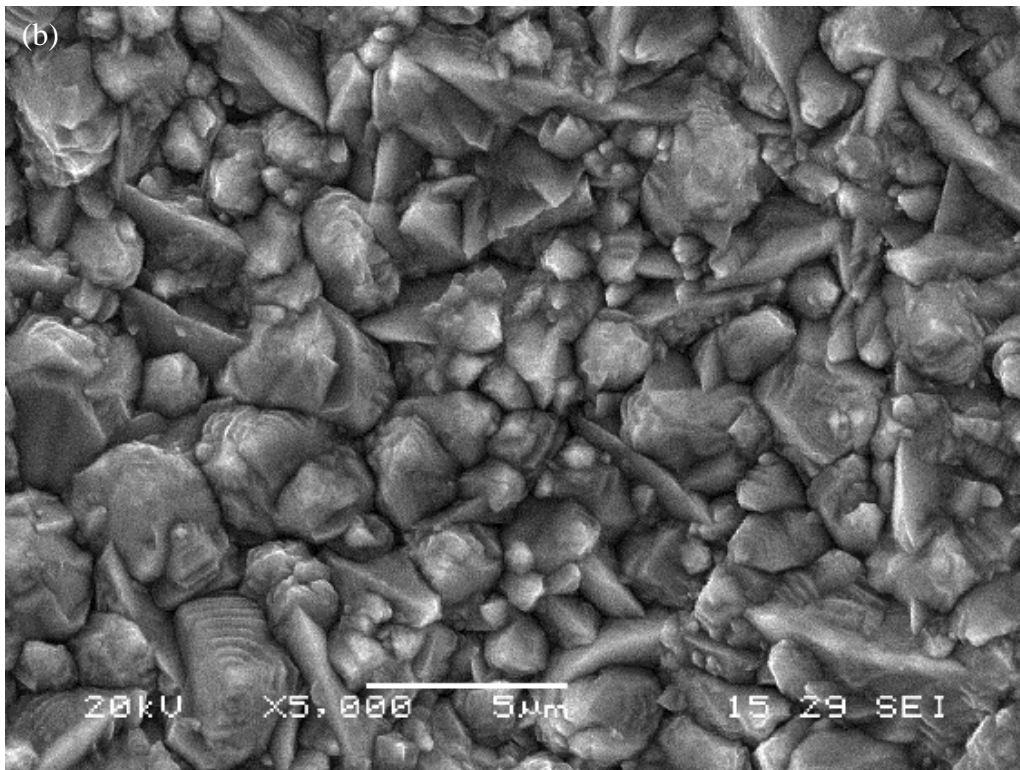
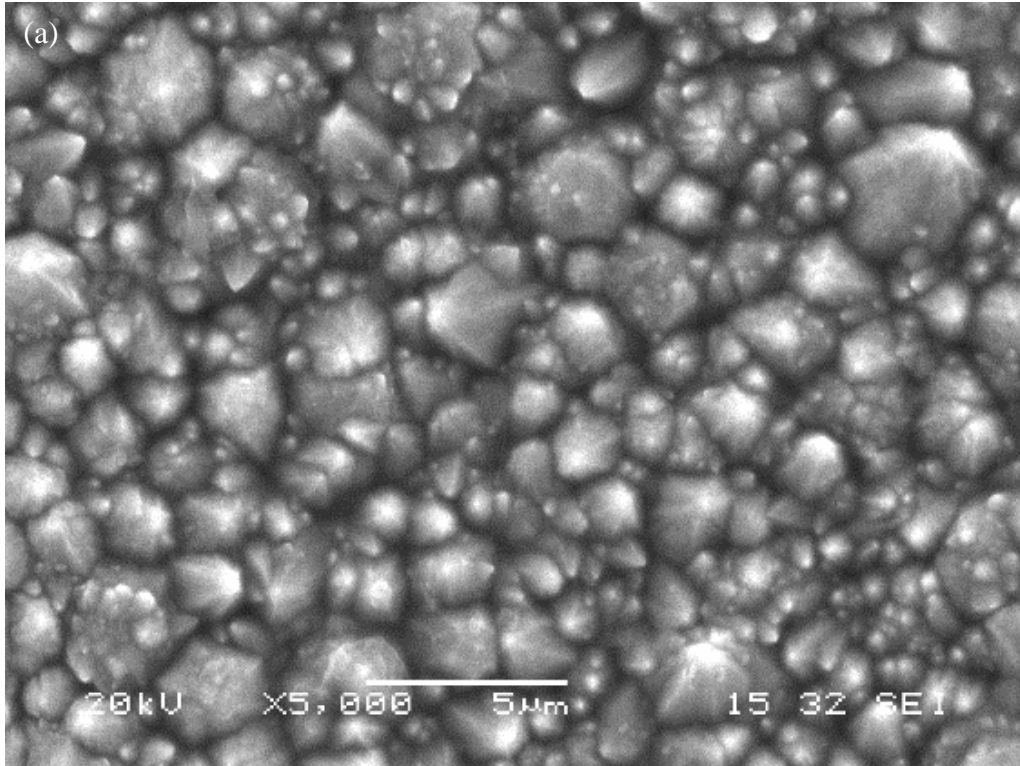
Literatür incelemesinde bir kısım çalışmalarda kaplama banyosuna NiCl_2 bileşikleri ilave edildiği [34], kimi çalışmalarda ise NiCl_2 bileşikleri ilave edilmediği görülmüştür [82]. Bunun üzerine banyo parametrelerinin optimizasyonu için kaplama esnasında öncelikle kaplama banyosunda kullanılması düşünülen $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etkisi incelenmiştir. Banyo içerisine ilave edilen ve seçilen kaplama şartlarındaki $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nun mikroyapı üzerindeki etkisi Şekil 5.1'de verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi kaplama üretiminde seçilen şartlarda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kaplama yüzeyinde gözenekler ve homojensizlikler meydana getirdiği görülmüştür. Şekil 5.1 a-c'den anlaşılacağı gibi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarının azalması ile birlikte yüzeydeki gözenek ve lekelerin küçüldüğü tespit edilmiş ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmemiş banyolardan üretilen kaplamalarda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmediğinde yapının oldukça homojen olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.1 d).



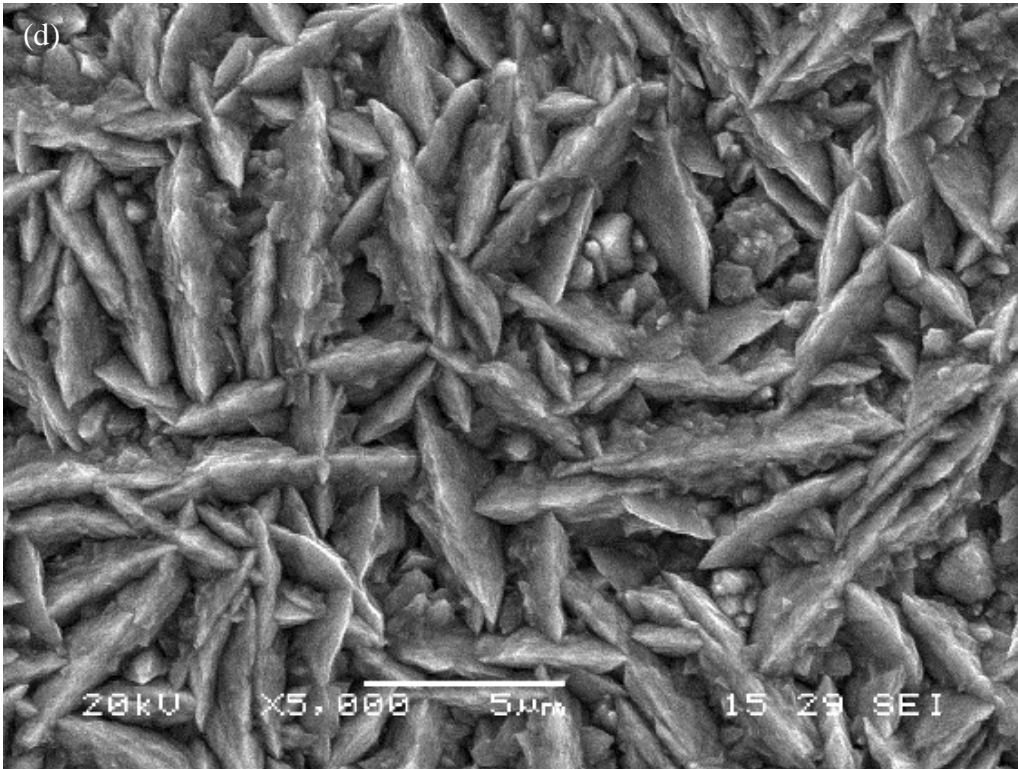
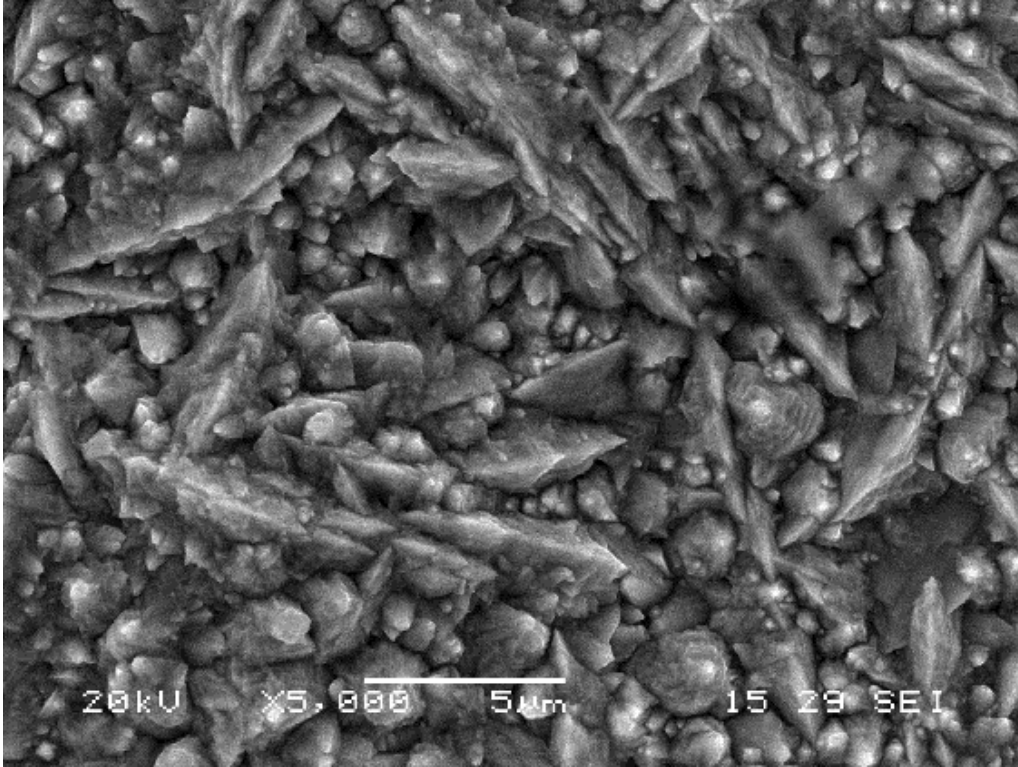
Şekil 5.1. Banyo parametrelerinin optimizasyonu sırasında DC akım altında 50 °C 30 dk. Süre ile a) 30 g/l b) 20 g/l c) 10 g/l d) 0 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katkılı kaplama banyosundan üretilen numunelerin mikro fotoğrafları.

Bu değerlendirme sonucunda banyo bileşiminin $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve saf sudan oluşmasına karar verilmiştir. Bu noktadan hareketle banyo parametreleri (pH, sıcaklık, süre) ve banyo içerisindeki diğer katkılar (H_3BO_3 gibi) sabit tutulmasına karar verilmiştir.

Banyo bileşiminde bulunan $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oranlarının kaplama tabakasının üzerindeki etkileri incelenmiştir. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oranı sırası ile 250 / 50 g/l, 200 / 100 g/l, 100 / 200 g/l ve 50 / 250 g/l olacak şekilde 4 farklı bileşimin kaplama tabakası üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar şekil 5.2 a-d'de verilmiştir. şekil 5.2 a incelendiğinde tanelerin küresel forma yakın polihedron şeklinde olduğu görülmektedir. Bunun yanında tane boyutları arasında belirgin bir boyut farklılığı olduğu, ancak yapı homojen olduğu gözükmektedir. Banyo içerisindeki $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oranın artması ile birlikte yapıdaki kaplama yüzey tane morfolojisinin değiştiği grlmştir. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarının artması ile birlikte önce yapı içerisindeki polihedron şeklindeki tanelerin kabalaştığı ve polihedron şeklindeki tanelerin yanında bazı tanelerin fleykler şeklinde oluştuğu şekil 5.2 b'den açıkça görülmektedir. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarının daha da artması ile birlikte fleyk şeklindeki tanelerin oranın arttığı ancak boyutlarında büyük bir değişim olmadığı, polihedron şeklindeki numunelerin tanelerinin kldğu ve birim alana düşen tane sayısında azalma olduğu şekil 5.2 c'den anlaşılmaktadır. Banyo içerisine 250 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilave edildiğinde ise yapı içerisinde fleyk şeklindeki tanelerin oranın arttığı polihedron şeklindeki tanelerin ise fleyk şeklindeki tanelerin arasındaki boşluklara yerleştiği görülmektedir. Bunun yanında fleyk şeklindeki tanelerin boyutunda büyük bir değişiklik olmaz iken, polihedron şeklindeki tanelerin boyutunun kldğu açıkça ortaya çıkmaktadır (şekil 5.2 d).



Şekil 5.2. Kaplama tabakasına $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/l) oranlarının etkisi a) 250 / 50, b) 200 / 100, c) 100 / 200 ve d) 5 / 25 yüksek çözünürlüklü SEM fotoğrafı.

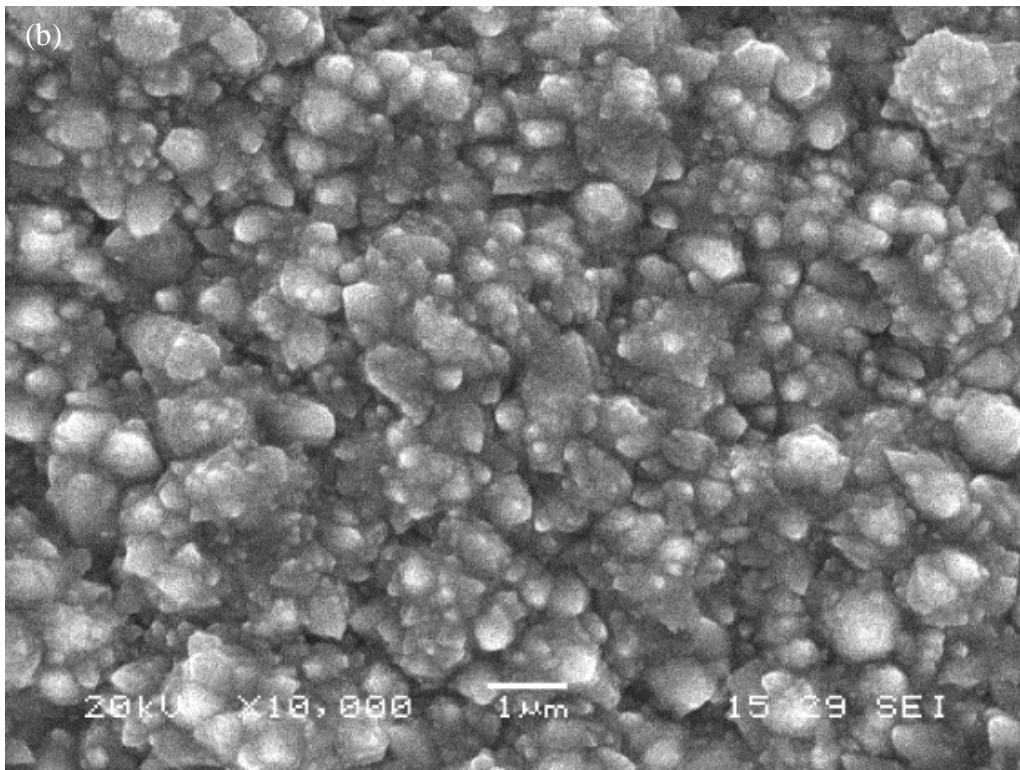
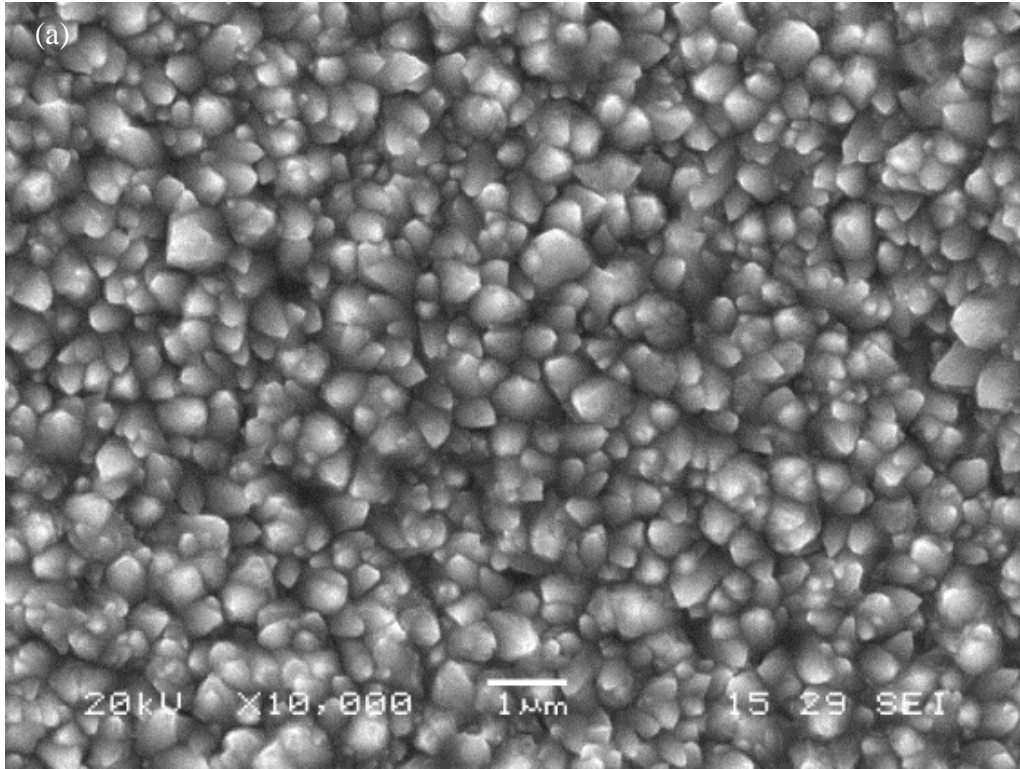


Şekil 5.2. Kaplama tabakasına $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/l) oranlarının etkisi a) 250 / 50, b) 200 / 100, c) 100 / 200 ve d) 5 / 25 yüksek çözünürlüklü SEM fotoğrafı. (Devamı)

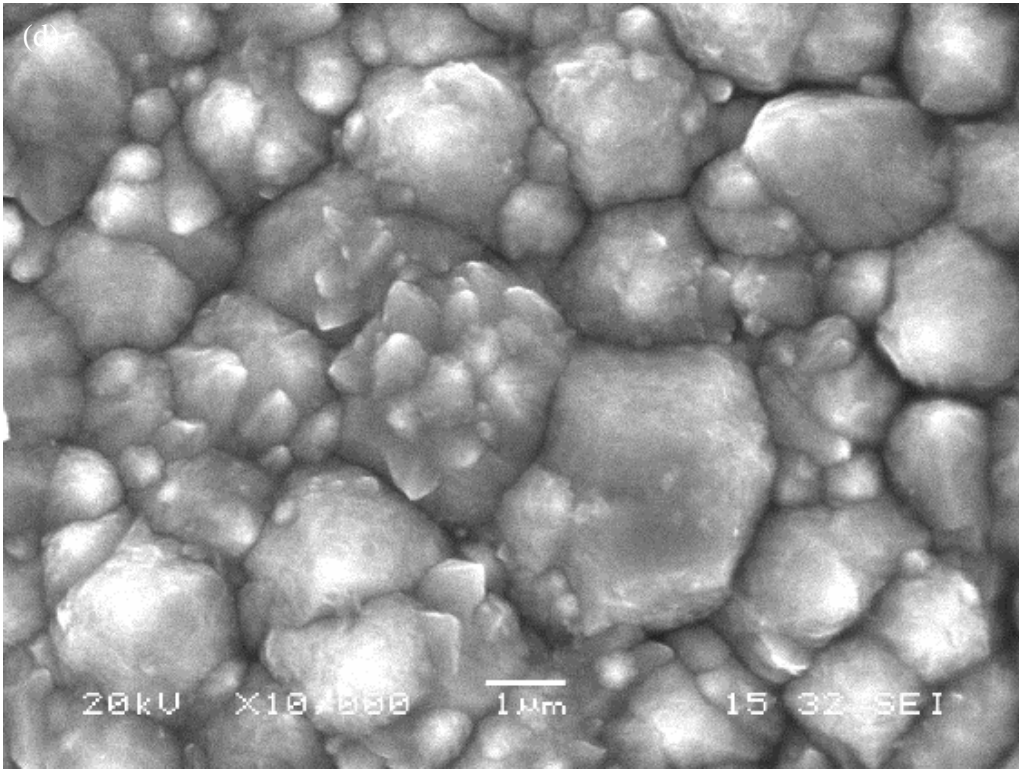
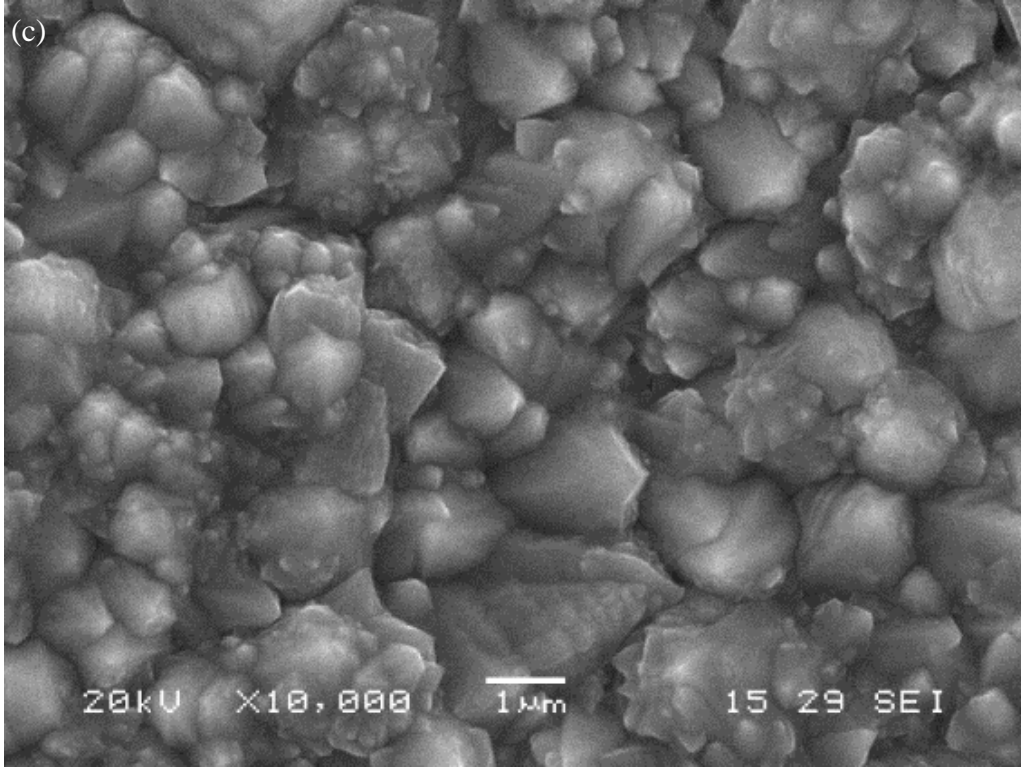
Golodnitsky ve arkadaşları nikel-kobalt sulfamat banyosuna anyon ilavesi etkisini incelemişlerdir. 5 A/dm² akım yoğunluğunda, pH 4.5 ve 55 °C de ürettikleri nikel kaplamanın tane boyutunun 2-8 µm aralığında polihedron şeklide olduğunu belirtmişlerdir. Kaplama banyosuna çeşitli oranlarda Co iyonu ilave etmişler ve etkilerini incelemişlerdir. Co miktarının artışının yapıyı polihedrondan fleyklere dönüştürdüğünü SEM fotoğrafları ile göstermişlerdir. Golodnitsky ve arkadaşlarının bu sonuçları yukarıda belirtilen bizim çalışmamızda elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir [82]. Wu ve arkadaşlarının yaptığı Al₂O₃ takviyeli Ni-%16 Co ve Ni-%40Co matrisli kompozit kaplamalarda da elde edilen mikroyapıların bu çalışmada ortaya çıkan mikroyapılara benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır [7]. CoSO₄.7H₂O miktarının mikroyapıya etkisi hususunda literatürde mevcut çalışmaya paralel mikroyapısal değişimler birçok çalışmada da gözlenmiştir [109].

Ön çalışmaların neticesinde banyo elektrolit bileşiminin 250 g/l NiSO₄.6H₂O, 50 g/l CoSO₄.7H₂O, 40 g/l H₃BO₃ ve saf sudan olmasına karar verilmiştir. pH 4,5-5 arasına sabitlemiştir. Akım yoğunluğu ve akım türünün nikel - kobalt kaplama tabakasına etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda sabit bileşim ve şartlardaki banyolarda yapılan kaplamalar dört farklı akım yoğunluğunda (3, 5, 7 ve 9 A/dm²) ve üç farklı akım türünde (DC, PC ve PRC) gerçekleştirilmiştir.

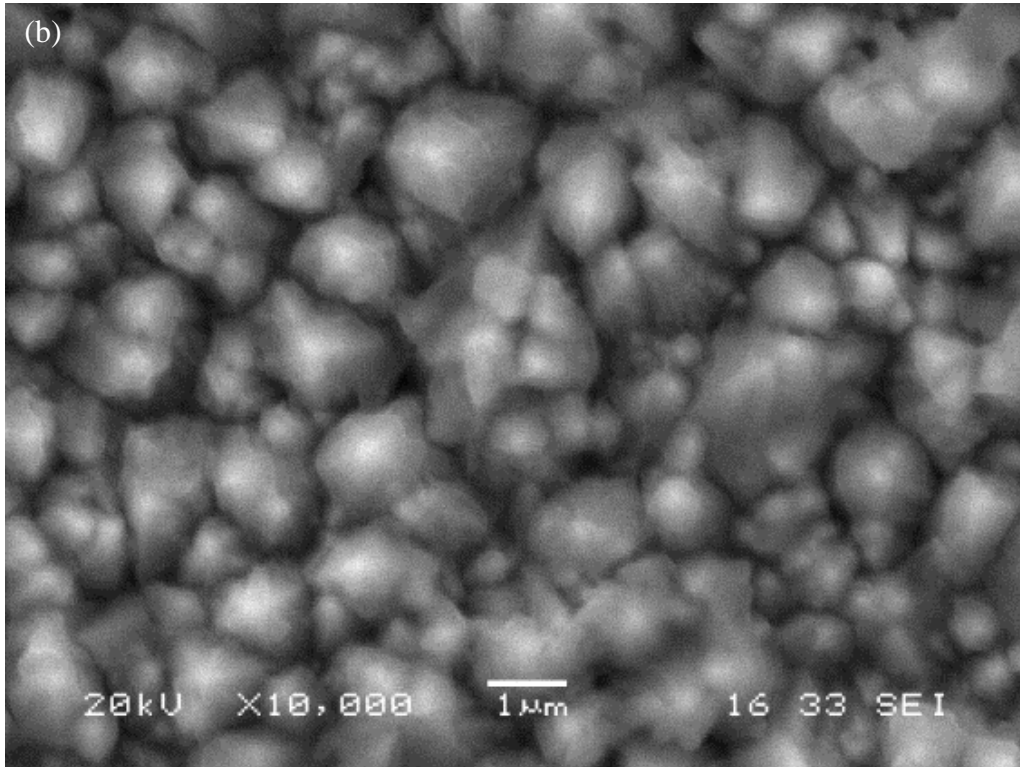
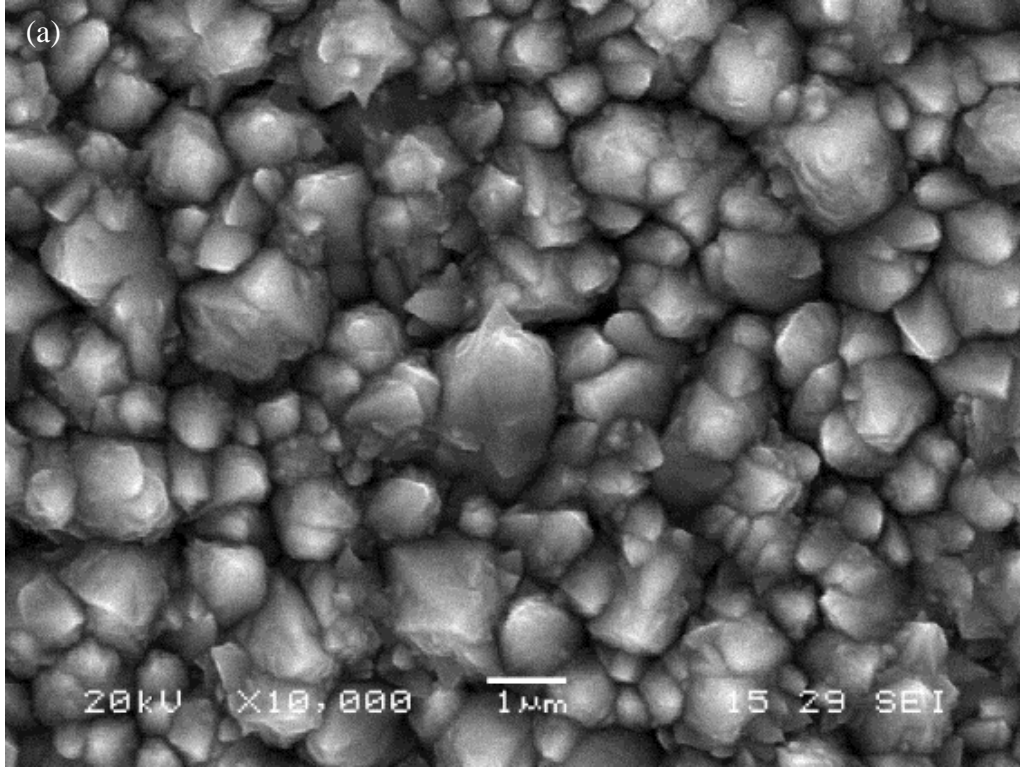
Şekil 5.3 a-c'de DC akım altında bakır altlıklar üzerine biriktirilen nikel-kobalt kaplama tabakasının yüksek çözünürlüklü yüzey morfolojileri görülmektedir. DC akım türünde üretilen kaplamalardaki tanelerin polihedronlar şeklinde olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte belirli büyüme yönlerine sahip tanelerin boyutunun arttığı belirli büyüme yönüne sahip tanelerin ise küçüldüğü gözlenmektedir. Büyüme yönleri ve düzlemlerindeki değişim kaplamaların XRD analizi sonuçları irdelenirken ayrıntılı bir şekilde tartışılmaktadır.



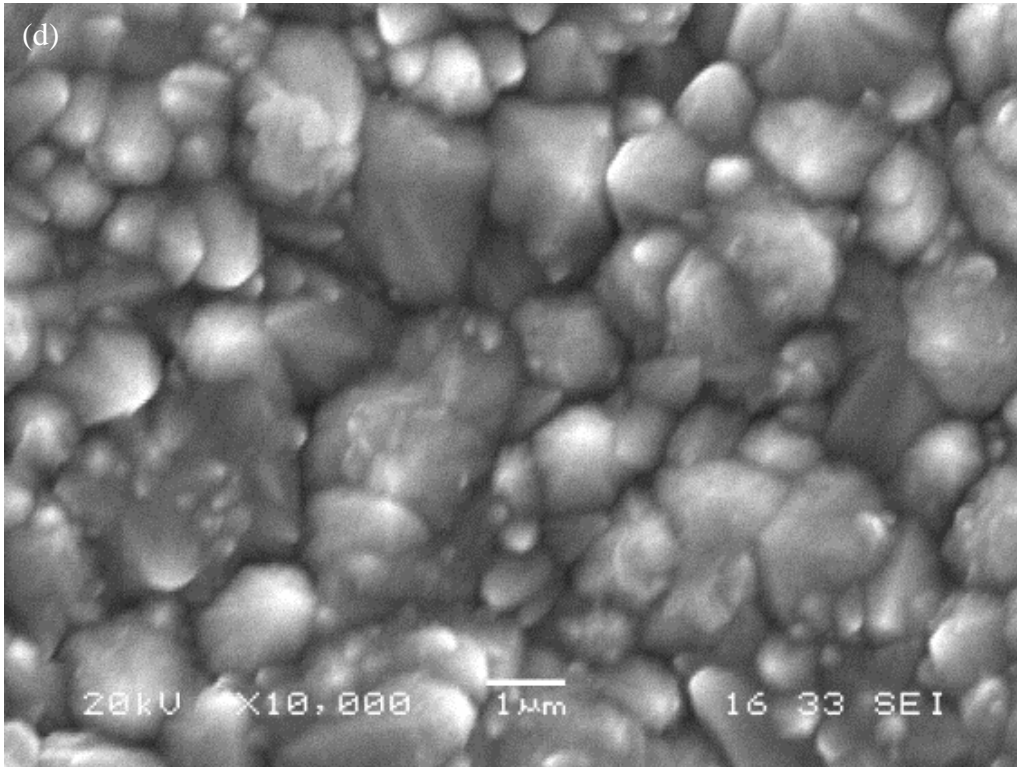
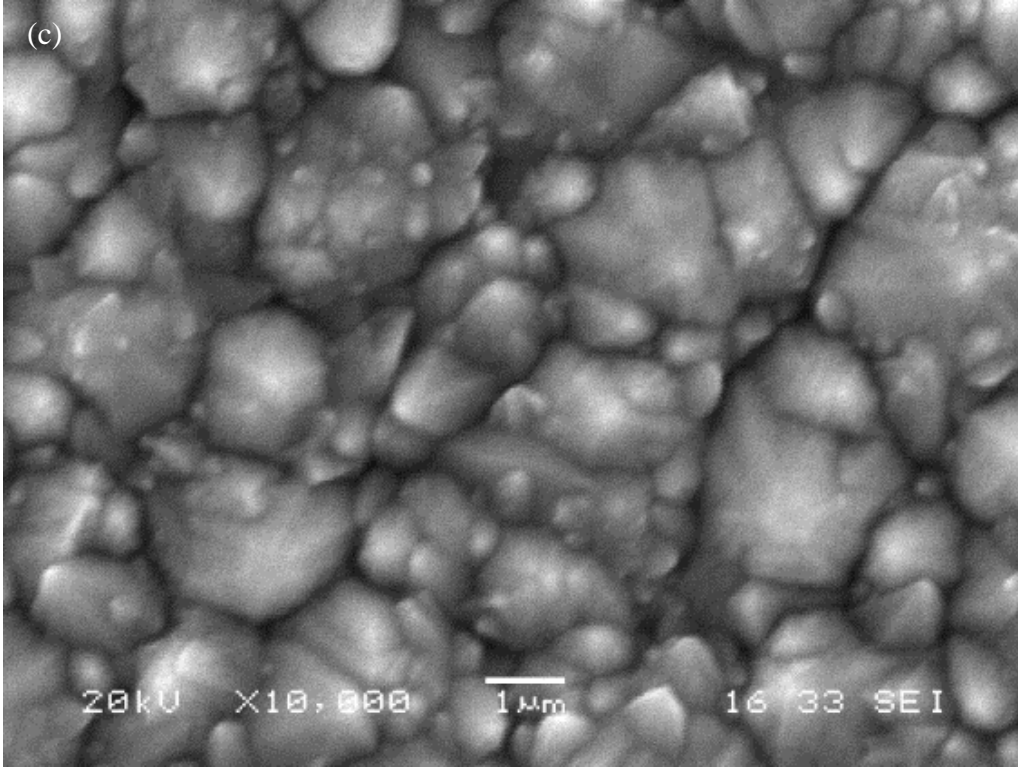
Şekil 5.3. D.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.



Şekil 5.3. D.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları. (Devamı)



Şekil 5.4. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.

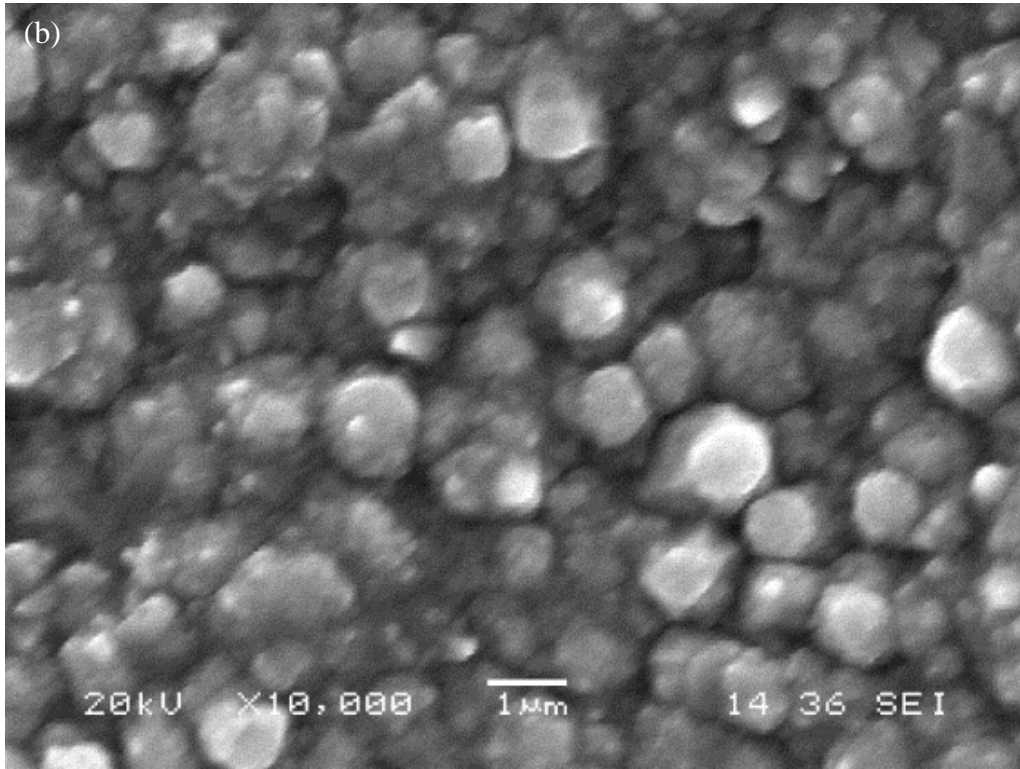
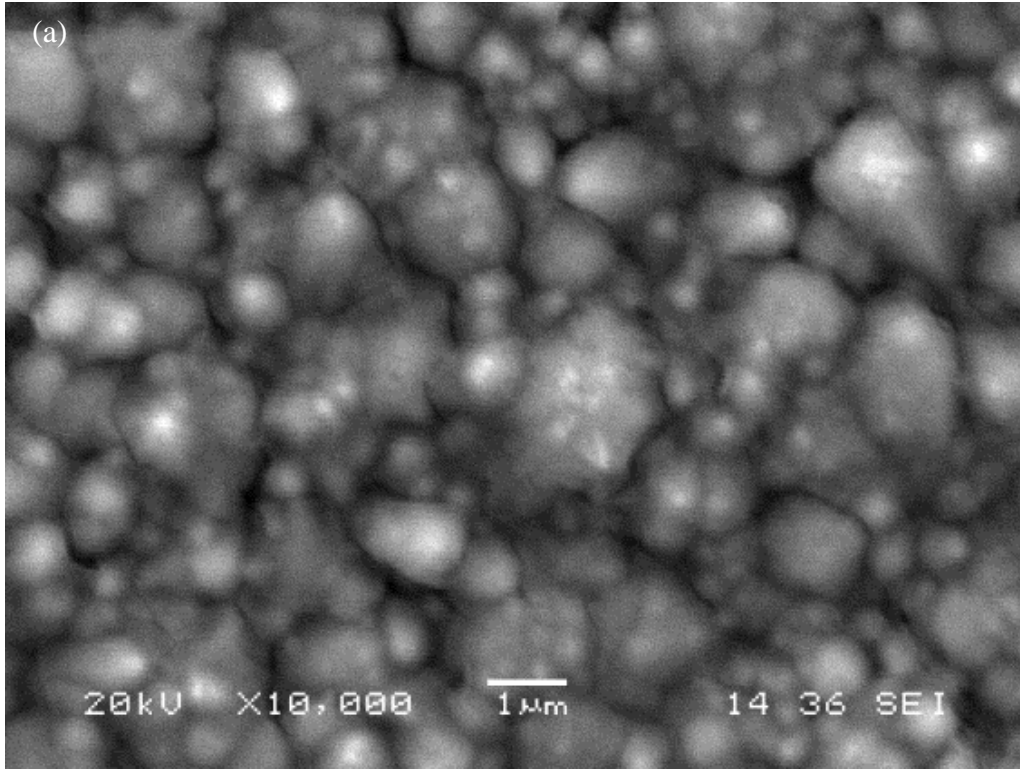


Şekil 5.4. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları. (Devamı)

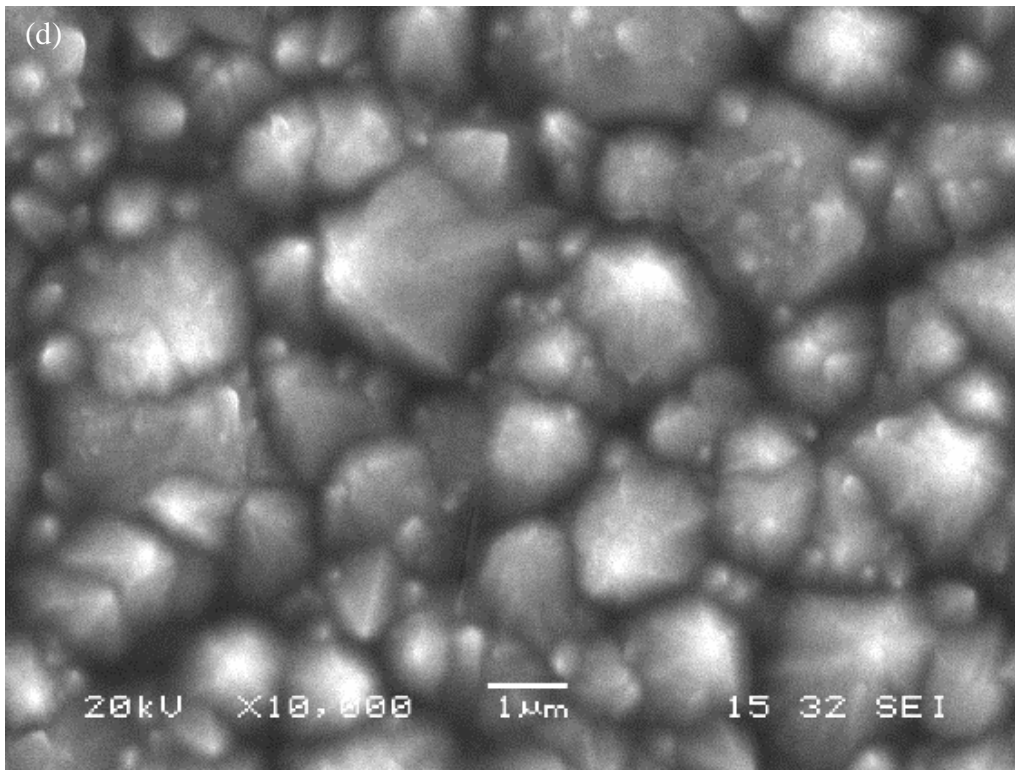
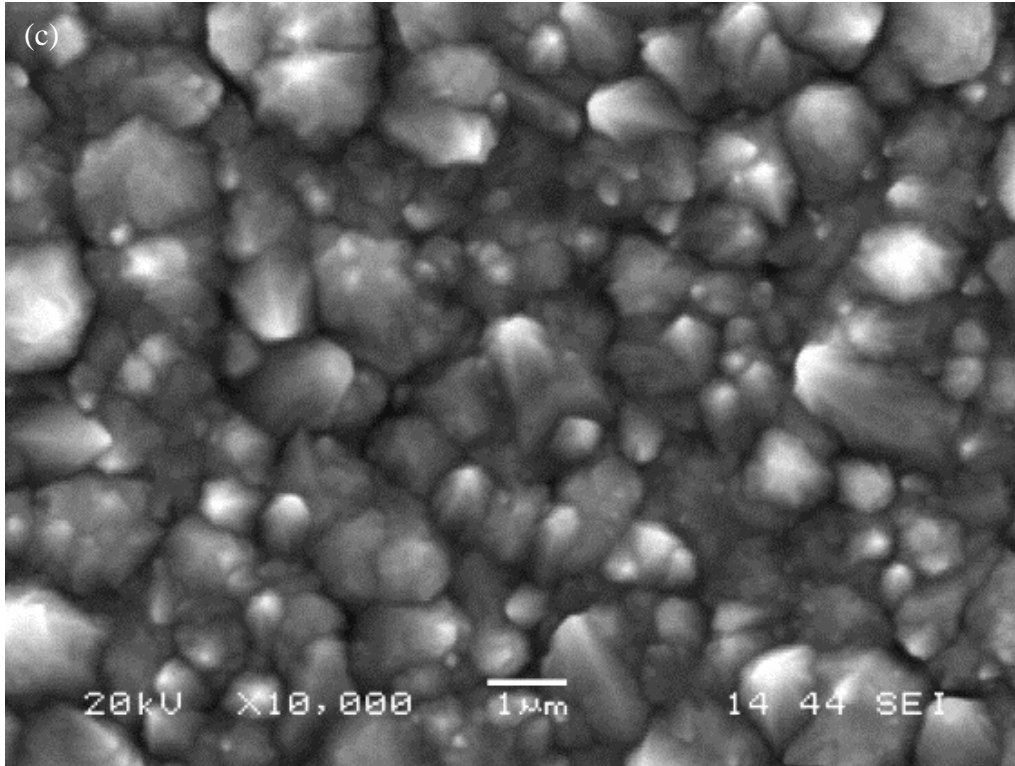
Pulse (darbeli) akım ve bu akım türünün yapı üzerindeki iyi etkileri son yıllarda ilgi odağı olmasına neden olmuştur. Jan Steinbach ve arkadaşları DC ve PC akım türünün Nano Ni-Al₂O₃ kaplamalar üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmalarında homojen bir kompozit yapının üretiminde DC akım türünün yeterli olmadığını belirtmişlerdir. Pulse akım türünde katot yüzeyinde birikme esnasında pulse akım boşluklarının (T_{off} zamanı) tane büyümesinde sınırlayıcı faktör olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumun birikim esnasında yapıda büyük partiküllerin oluşumu ve partikül aglomerasyonunu engellediğini belirtmişlerdir [110].

Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olan P.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile ortalama (T_{ort}) 3, 5, 7 ve 9 A/dm² akım uygulanarak Ni-Co kaplamalar üretilmiştir. Pulse akım altında üretilen kaplamaların yüksek büyütme SEM fotoğrafları Şekil 5.4'de verilmiştir. Şekil 5.4 incelendiğinde yapının polihedronlar şeklinde olduğu görülmektedir. Ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte bir kısım tanelerin boyutlarının arttığı, bir kısmının boyutların ise küçüldüğü, dolayısı ile taneler arasındaki boyut farkının arttığı SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır.

Son yıllarda elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak kompozit kaplama üretimi konusunda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Ancak daha çok DC ve PC elektrodepozisyon yöntemi üzerine odaklanılmıştır. Çok yakın zamanda PRC kaplamalar üzerine birkaç çalışma yapılmıştır [111]. Chang ve arkadaşlarının Al₂O₃ takviyeli Ni-Co matrisli kompozitlerin PRC altında elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretilmesi konusunda yaptığı çalışmada; PRC'nin yüksek pik akım yoğunluğunun yanında pozitif ve negatif pulse özellikleri taşıdığı; bundan dolayı konsantrasyon polarizasyonunu elimine ettiği için DC ve PC ye göre daha kompakt bir yapı sağladığını tespit etmişlerdir. Bunun neticesinde beklenen Ni-Co esaslı kompozitlerde daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir [34].



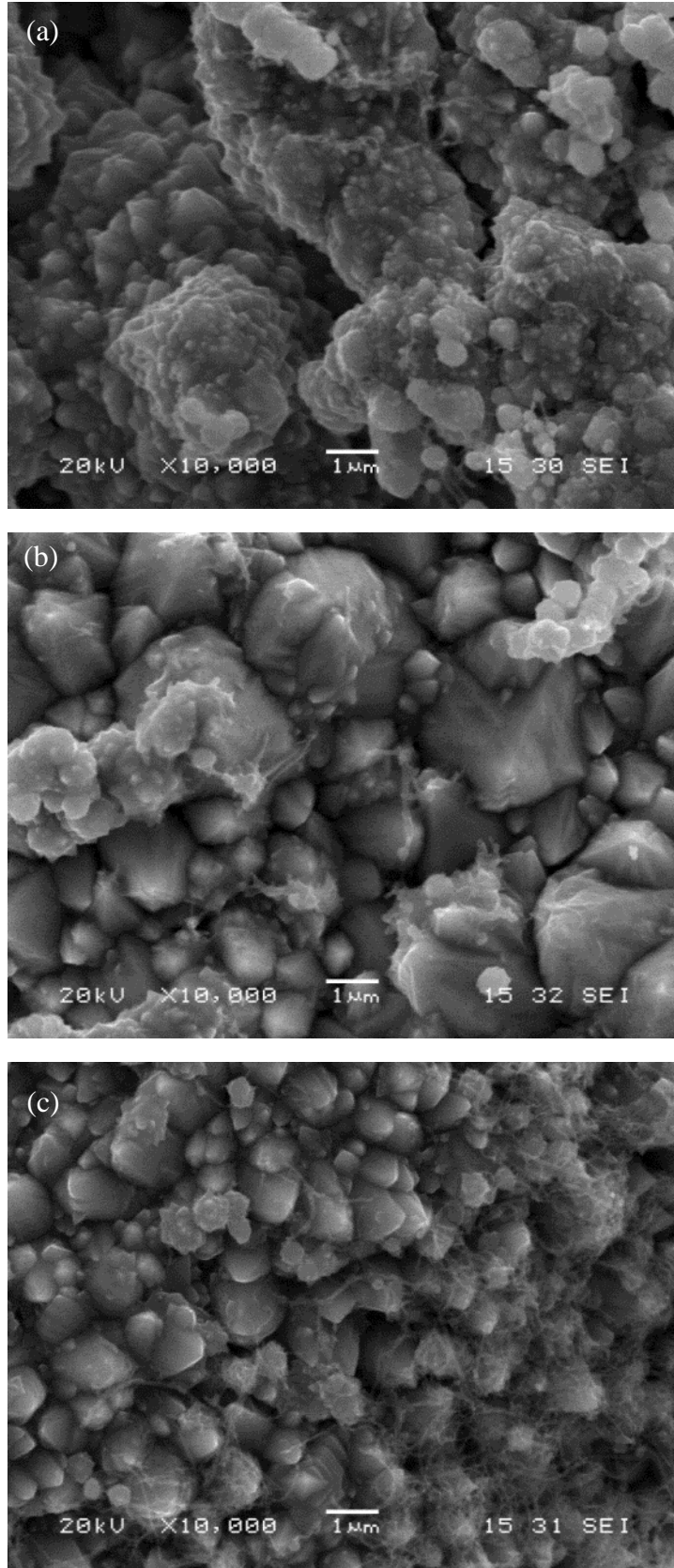
Şekil 5.5. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve $-T_{on}$ akımı 1 A/dm² ve 10 msn olan P.R.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafı.



Şekil 5.5. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve $-T_{on}$ akımı 1 A/dm² ve 10 msn olan P.R.C. akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafı. (Devamı)

PRC ile yapılan çalışmalarda daha önce yukarıda sonuçları verilen DC ve PC yöntemlerinde kullanılan banyo bileşimi ve parametreleri kullanılmıştır. PC de olduğu gibi pulse periyodu msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve reverse (ters) akım ($-T_{on}$) ise akımı 1 A/dm^2 ve 10 msn periyodlarda, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 dakika süre ile ortalama (T_{ort}) 3, 5, 7 ve 9 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları Şekil 5.5 a-d'de verilmiştir. Şekil 5.5 incelendiğinde ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm^2 (Şekil 5.5 a) ile üretilen numunenin tanelerinin küresel forma yakın olduğu ve ince taneli olduğu gözükmemektedir. Ortalama akım yoğunluğu 5 A/dm^2 ye çıktığında küresel formdaki tanelerin büyüdüğü SEM fotoğrafından anlaşılmaktadır (Şekil 5.5 b). Şekil 5.5 c incelendiğinde ortalama akım yoğunluğunun 7 A/dm^2 olması ile birlikte tane yapısının küreselden polihedron şekline dönüştüğü görülmektedir. Akım yoğunluğunun 9 A/dm^2 olması ile birlikte polihedronların büyüdüğü ve bu polihedronlar üzerinde farklı yönlerde yeni tanelerin çekirdeklendiği ortaya çıkmaktadır.

Daha önceki bölümlerde (Bölüm 1, Bölüm 2 ve Bölüm 3) ve literatürde karbon nanotüplerin üstün mekanik, elektriksel, kimyasal, manyetik vb. özelliklerinden sıkça bahsedilmektedir [112]. Bu mükemmel özelliklerin etkilerini görebilmek için yukarıda sonuçları verilen Ni-Co kaplamaların yanında MWCNT takviyeli Ni-Co matrisli kompozit tabakalar üretilmiş ve sonuçları kıyaslanmıştır. Başarılı bir şekilde MWCNT takviyeli kompozit malzeme üretebilmek için MWCNT'lerin çözelti içerisinde uniform olarak dağılmasının yeterince aktifleşmiş olması ile alakalı olduğu bir önceki bölümde bahsedilmişti. Bu bağlamda daha önceden yıkanan ve asidik işlem ile yüzeyi aktifleştirilen MWCNT'ler kullanılmıştır. MWCNT takviyeli Ni-Co matrisli kompozit tabakaları üretiminde yine alaşım kaplama tabakası biriktirilirken kullanılan kaplama banyosu ve kaplama şartları kullanılmıştır. Bu çalışmalarda banyo elektrolitine $250 \text{ g/l NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $50 \text{ g/l CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $40 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ ve saf suyun yanında MWCNT ilave edilmiştir. pH 4,5-5 arasına ve banyo elektroliti sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de sabitlenmiştir. Akım yoğunluğu ve akım türünün MWCNT takviyeli nikel-kobalt matrisli tabaka üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda sabit bileşim ve şartlardaki banyolarda dört farklı akım yoğunluğunda ($3, 5, 7$ ve 9 A/dm^2) ve üç farklı (DC, PC ve PRC) akım türünde numuneler üretilmiştir.

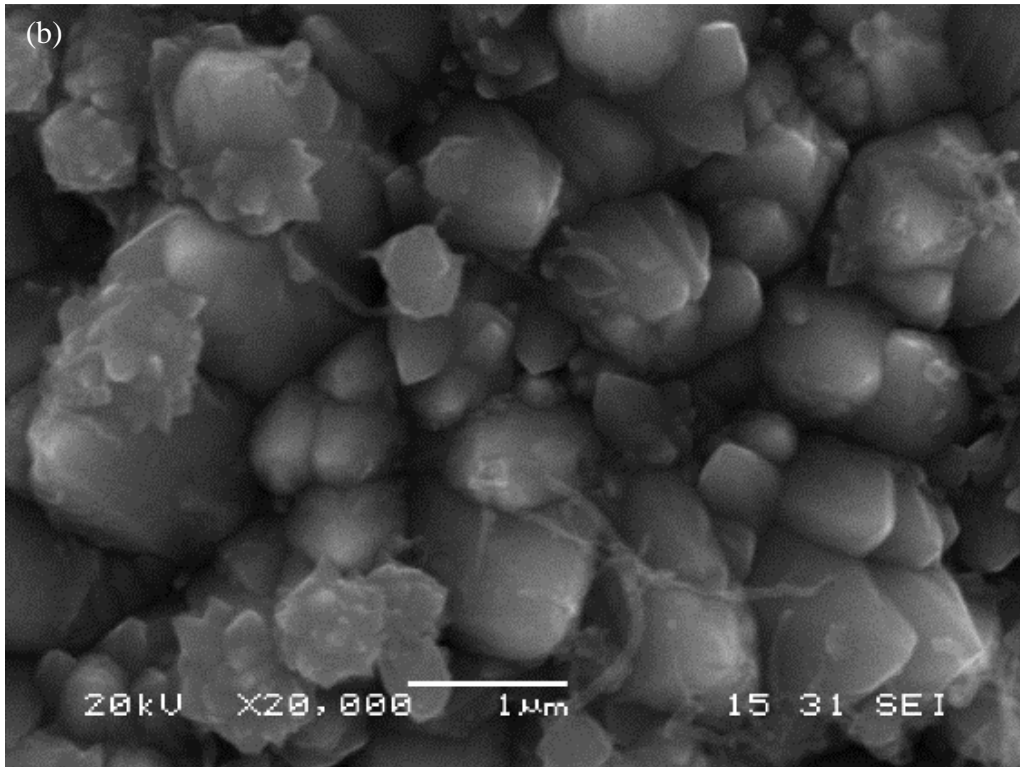
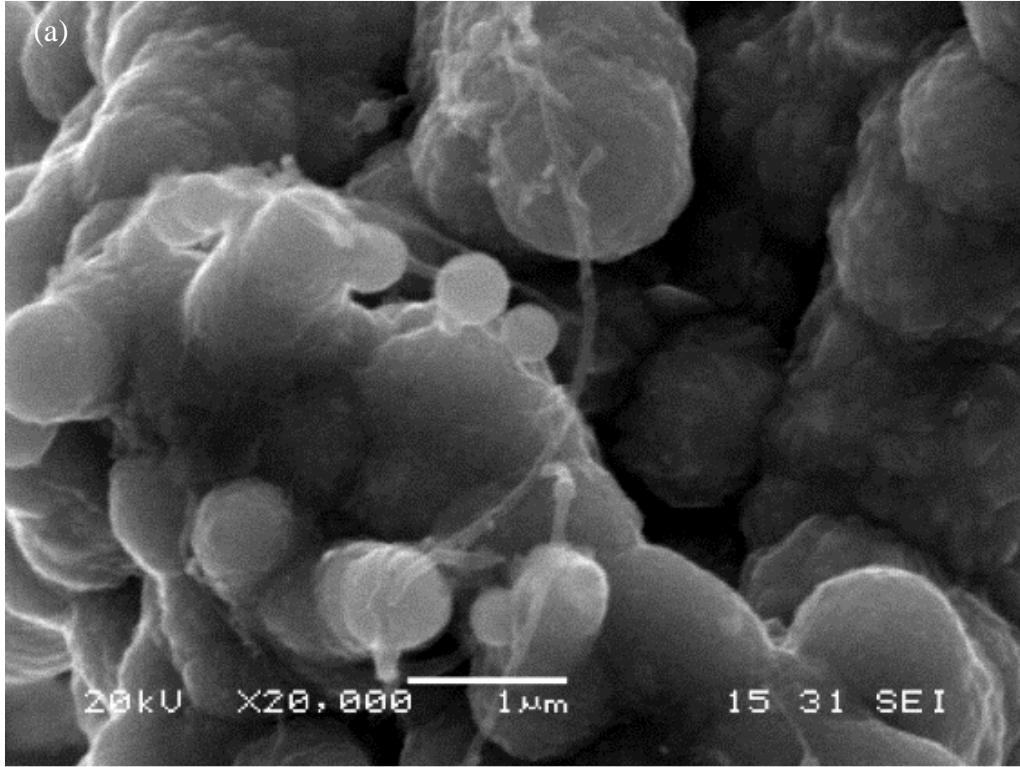


Şekil 5.6. 7 A/dm² DC akım altında 50 °C de 30 dk. süre ile kaplama banyosunda MWCNT miktarının etkisi (a) 0.5g/l, b) 1.0g/l ve c) 1.5g/l)

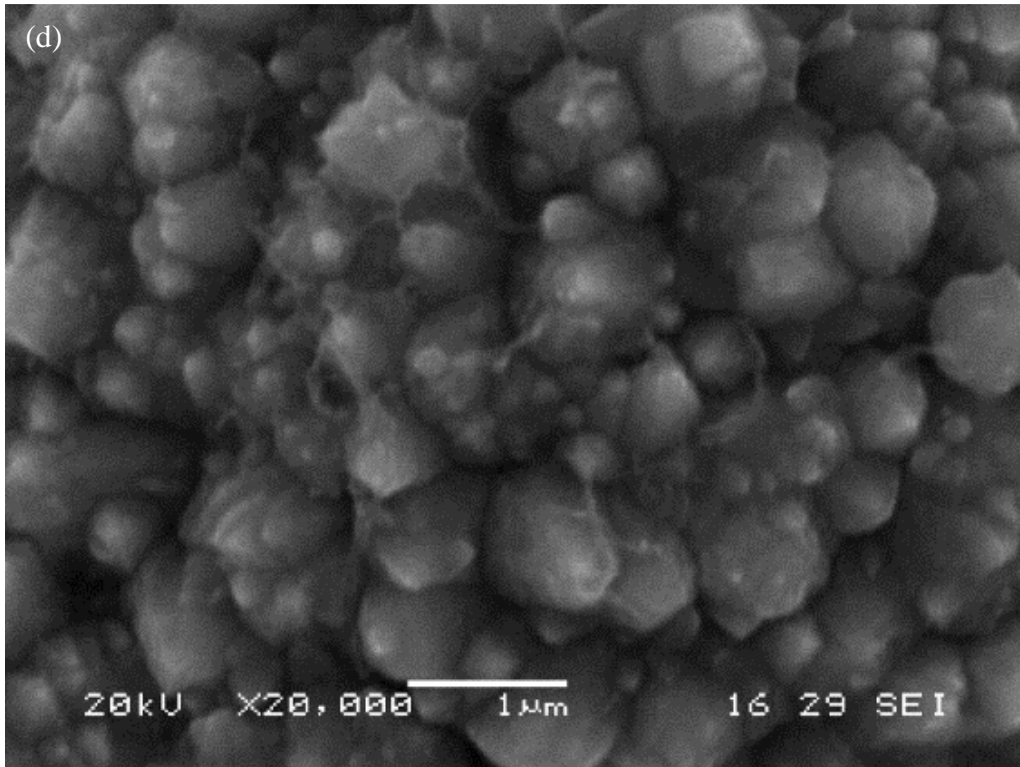
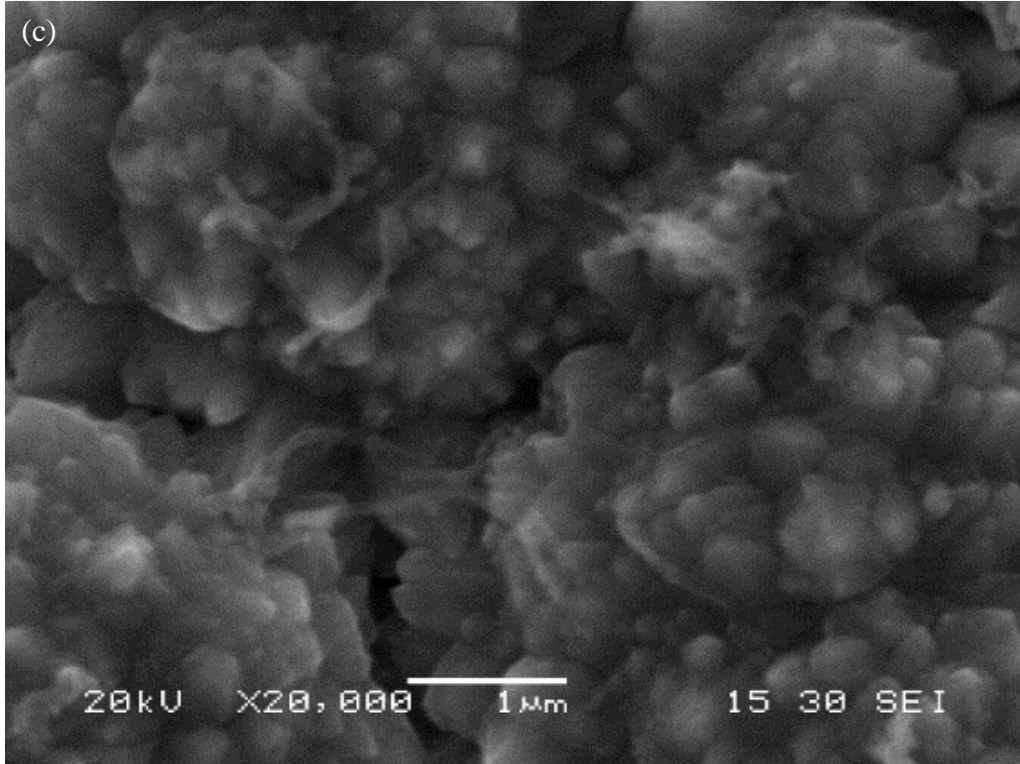
Öncelikli olarak MWCNT takviyeli Ni-Co matrisli kompozit kaplama üretiminde optimum karbon nanotüp miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu bağlamda kaplama banyosunun içerisine 0.5 g/l, 1.0g/l ve 1.5 g/l MWCNT ilave edilmiştir. DC akım türünde ve 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda yapılan kaplama sonuçları incelenmiştir. En uygun MWCNT dağılımı ve tane yapısını sağlayan MWCNT oranı seçilmiştir. Kaplama banyosu içerisinde çeşitli oranlarda MWCNT takviyeli Ni-Co matrisli kompozit kaplamaların SEM ile elde edilen yüksek çözünürlüklü fotoğrafları Şekil 5.6 a-c de verilmiştir. Şekil 5.6 incelendiğinde MWCNT ilavesinin mikro yapı, tane morfolojisi ve tane boyutunu değiştirdiği açıkça gözükmemektedir. Kaplama banyosuna yapılan 0.5 g/l MWCNT ilavesinin mikro yapıda istenilen oranda MWCNT sağlamadığı Şekil 5.6 a'da gözükmemektedir. Banyo elektrolitinin içerisine 1.5 g/l MWCNT ilavesinin ise yapı içerisinde MWCNT aglomerasyonuna neden olduğu Şekil 5.6-c'den açıkça görünmektedir. Şekil 5.6 b incelendiğinde karbon nanotüplerin yapı içerisine homojen dağıldığı yapı ile uyumlu bir görüntü sağladığı görülmektedir. Bu bilgiler ışığında en uygun MWCNT oranının 1 g/l olduğuna karar verilmiştir. Shi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 1 g/l kullanmışlar ve 1 g/l CNT ilavesinin mekanik ve tribolojik özellikleri geliştirdiğini rapor etmişlerdir [2].

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür incelenmesi sonucunda banyo elektrolitine ilave edilmesi gereken MWCNT oranının 1 g/l olduğuna karar verilmiştir. Bu oranı belirledikten sonra yukarıda belirtildiği gibi bakır altlıklar üzerine biriktirilen Ni-Co alaşımı ile aynı akım parametreleri ve banyo konsantrasyonundaki elektrolit içerisine yüzeyi aktifleştirilmiş 1 g/l oranında MWCNT ilave edilmiştir.

MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kompozit kaplama üretiminde de Ni-Co katı eriyik kaplama tabakasındaki üretim sırası takip edilmiştir. DC akım türünde 3, 5, 7 ve 9 A/dm^2 akım yoğunluğunda bakır altlıklar üzerinde kompozit kaplamalar biriktirilmiş ve yüksek çözünürlüklü SEM fotoğrafları Şekil 5.7 a-d'de verilmiştir. Akım yoğunluğu 3 A/dm^2 olan kompozit tabakanın yüzey SEM fotoğrafı incelendiğinde küresel şekilli tanelerin bir araya gelerek büyük tane topluluklarını oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. DC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.

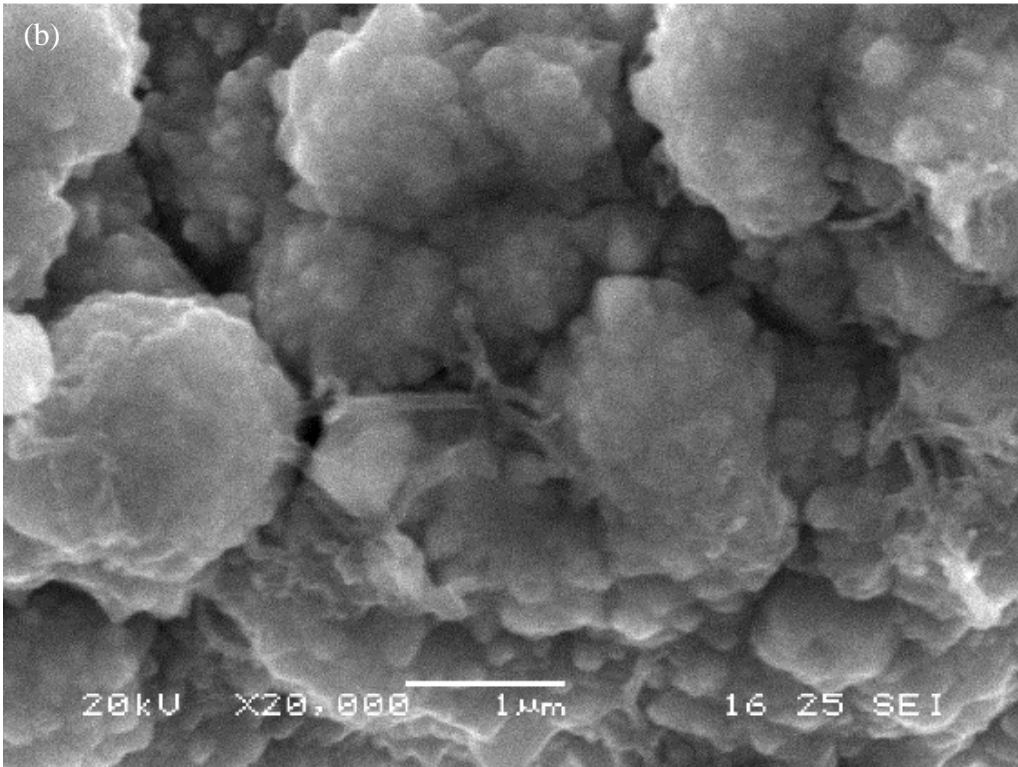
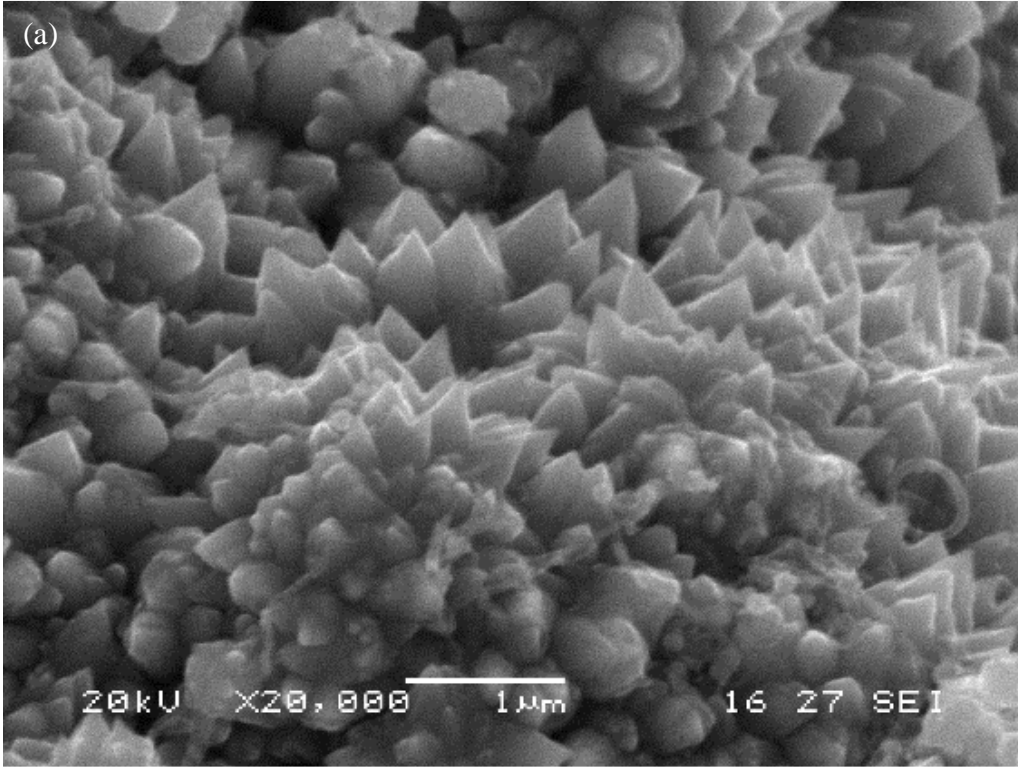


Şekil 5.7. DC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları. (Devamı)

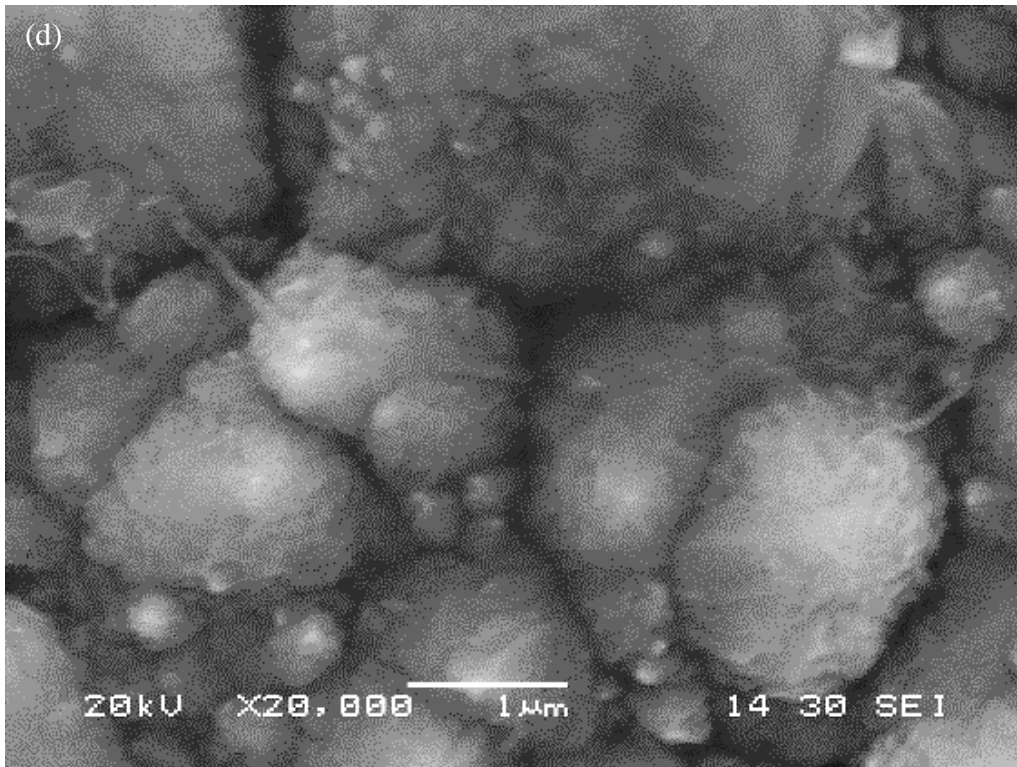
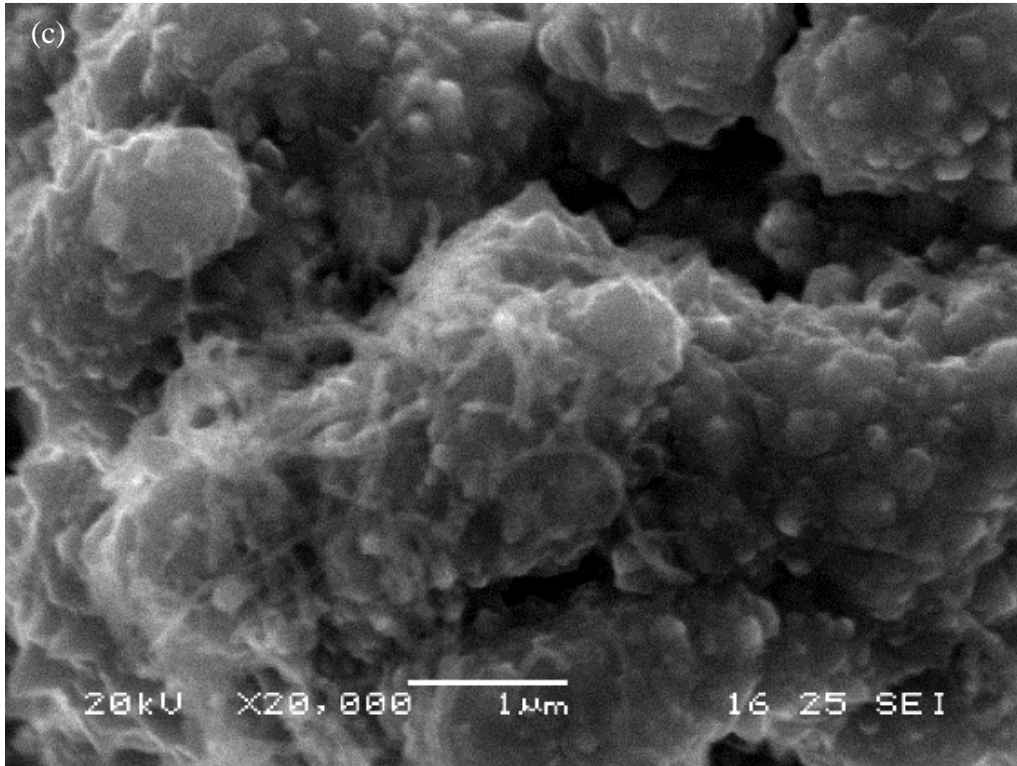
Akım yoğunluğunun artması ile birlikte (5 A/dm^2) tanelerin şekli küreselden poliherona dönüştüğü, yeni tanelerin polihedronların uç kısımlarında çekirdeklendiği belirlenmiştir. Şekil 5.7 b incelendiğinde akımın artması ile birlikte yapıdaki MWCNT miktarının arttığı ve yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Ayrıca arzu edilen şekilde karbon nanotüplerin Ni-Co tanelerini birbirine bağladığı görülmüştür. Akım yoğunluğunun 7 A/dm^2 olması ile birlikte tane çekirdekleşmesinin daha fazla olduğu ve bu yüzden tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir. Şekil 5.7 c ayrıntılı incelendiğinde Şekil 5.7 b ye göre MWCNT miktarının daha fazla olduğu ve MWCNT'lerin topaklanma (aglomerasyon) eğiliminde olduğu ortaya çıkmıştır. Şekil 5.7 d incelendiğinde ise şekil 5.7 c ye göre polihedron şeklindeki tanelerin daha büyük yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapı içerisine giren MWCNT miktarı, 9 A/dm^2 akım yoğunluğunda en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Shi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada elektrodpozisyon yöntemi ile DC akım altında bakır üzerinde SiC takviyeli Ni-Co matrisli nanokompozit biriktirilmiş ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarında akım yoğunluğunun artması ile birlikte Ni-Co matris içerisine giren ikinci faz partiküllerinin arttığı bunun nedeninin ise akım yoğunluğunun artması ile birlikte kontrol mekanizmasında absorpsiyonun etkili olduğunu ve bu durumun da partikül absorpsiyonunu arttırdığını belirtmişlerdir [93].

Şekil 5.8'de Pulse akım türünde ortalama $3, 5, 7$ ve 9 A/dm^2 akım yoğunluğunda bakır altlıklar üzerine biriktirilmiş MWCNT ilaveli Ni-Co matrisli kompozit kaplama tabakasının yüzey SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 5.8'de görüntüsü verilen numunelerin üretiminde diğer numunelerde olduğu gibi sabit banyo bileşimi ve banyo şartları kullanılmış, yukarıda belirtildiği gibi yalnızca ortalama pulse akım yoğunluğu değiştirilmiştir. Bu çalışmada Bölüm 4'de de belirtildiği gibi pulse periyodu 10 msn . ($T_{\text{on}} 10 \text{ msn}$ ve $T_{\text{off}} 10 \text{ msn}$) olarak seçilmiştir.



Şekil 5.8. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.



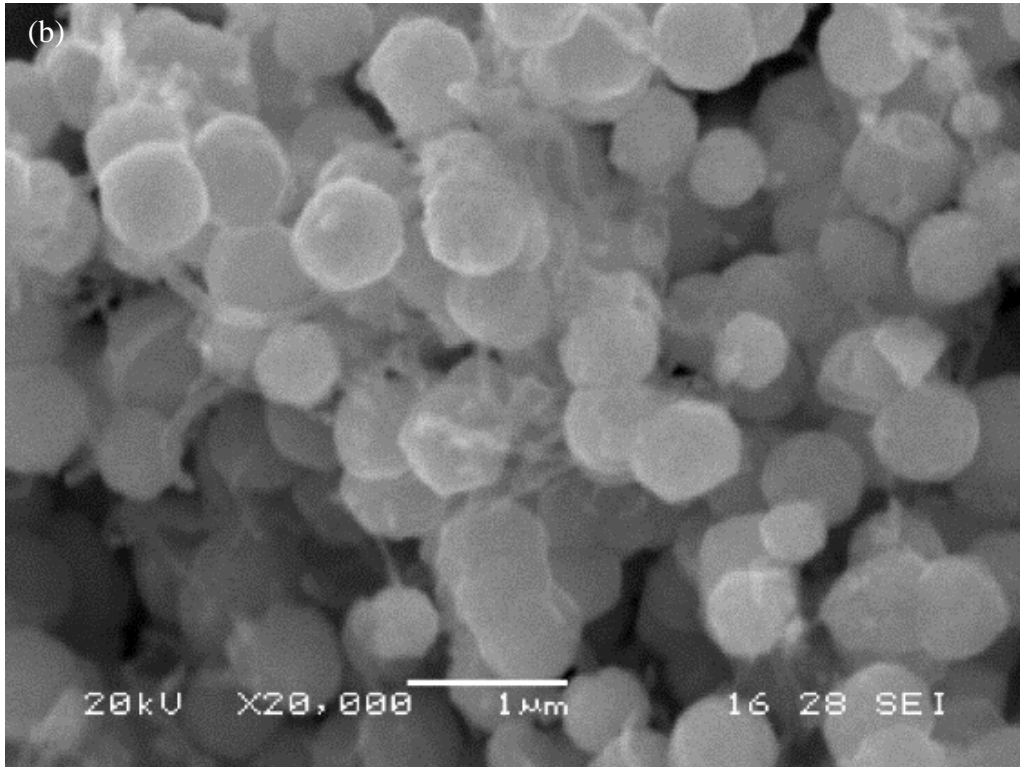
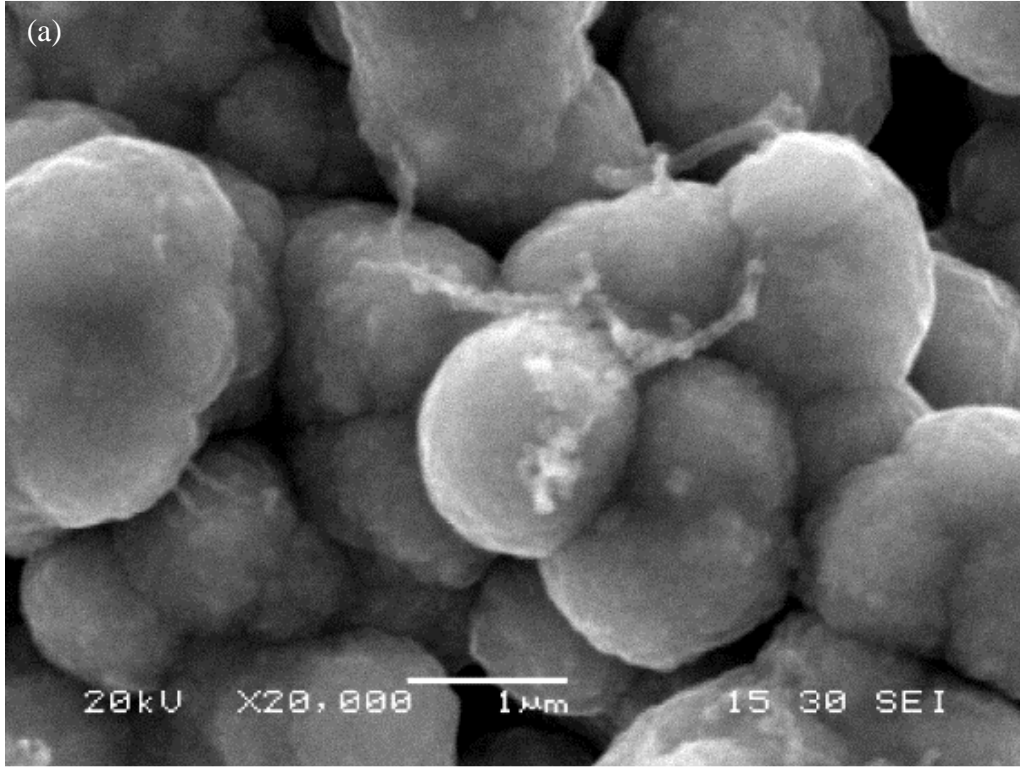
Şekil 5.8. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olan PC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluklarında üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları. (Devamı)

Şekil 5.8 incelendiğinde ortalama 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda polihedron şeklinde küçük boyutlu tanelerin yapı üzerinde salkım şeklinde kümelen diğı belirlenmiştir. Ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte taneler polihedrondan küresele doğru bir dönüşüm gerçekleşmiş. Oluşan yeni tanelerin salkım şeklinde olduğı SEM fotoğrafından tespit edilmiştir (Şekil 5.8 b). Bununla birlikte yapı içerisine giren MWCNT miktarında artış olduğı belirlenmiştir. Pulse akım ile 5 A/dm^2 ve üzerinde (7 A/dm^2 ve 9 A/dm^2) yapılan çalışmalarda tane şeklinde Ni-Co tanelerinin boyutunda büyük bir değışiklik olmadığı yapı içerisine giren MWCNT miktarının ise ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte artış gösterdiği Şekil 5.8 b-d'den anlaşılmaktadır.

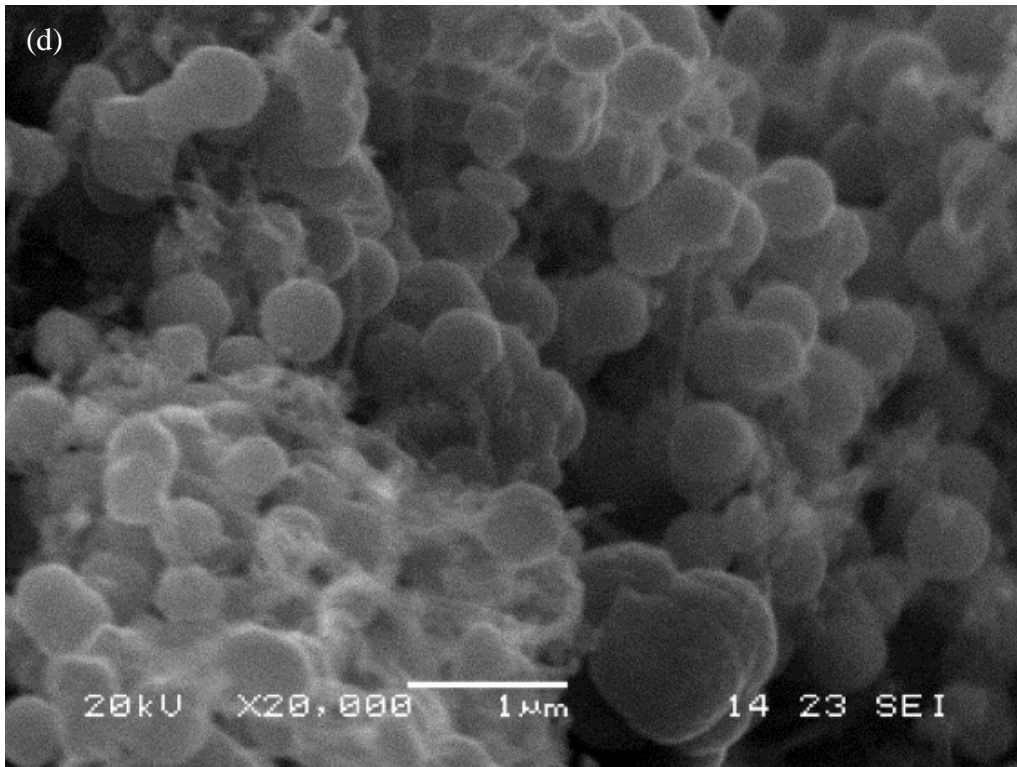
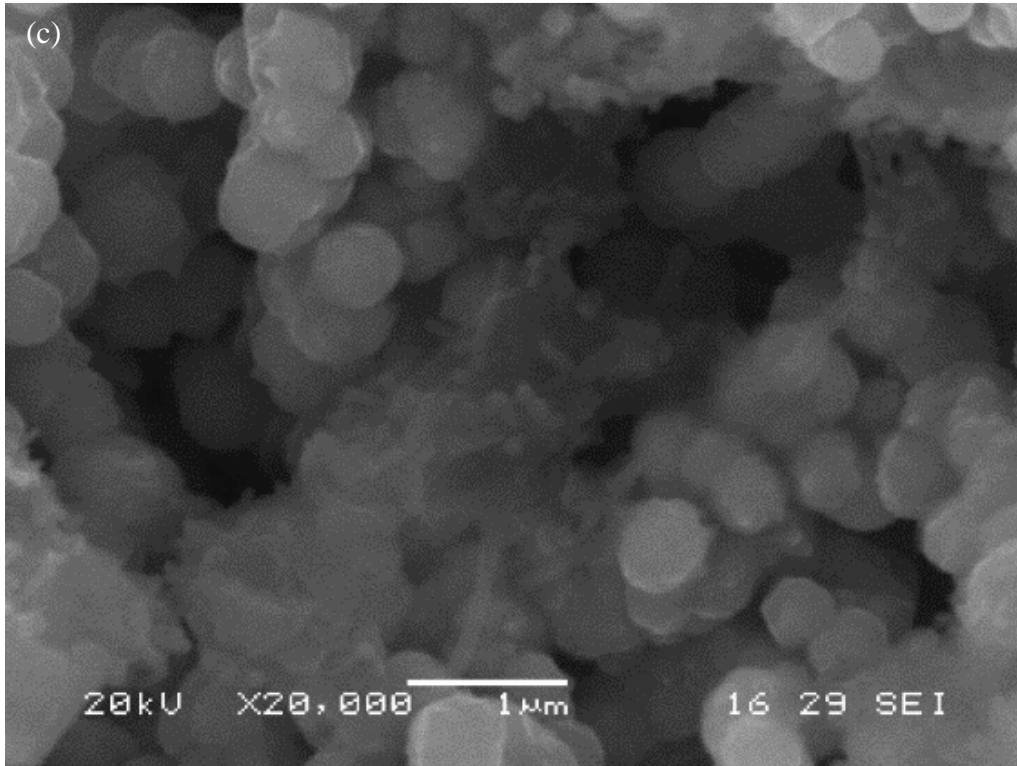
Hu ve arkadaşları yaptıkları pulse akım altında SiC takviyeli Ni matrisli kompozit kaplama çalışmasında ortalama akım yoğunluğunun artması ile matris içerisine giren ikinci faz partikül (SiC) miktarının arttığını rapor etmişlerdir [113]. Hu ve arkadaşlarının bu sonuçları ile Şekil 5.8'de verilen ortalama akım yoğunluğunun artışıyla yapı içerisine giren ikinci faz (MWCNT) miktarının artışı paralellik göstermektedir.

PRC akım türünde de daha önceki akım türlerinde olduğı gibi $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika süre ile farklı ortalama akım yoğunluğunda ($3, 5, 7$ ve 9 A/dm^2) üretilen MWCNT takviyeli Ni-Co esaslı kompozit kaplama tabakalarının yüzey fotoğrafları Şekil 5.9 a-d' de verilmiştir. Yapılan bu çalışmada PRC akım türünde pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) olarak seçilmesinin yanında 10 msn ve yoğunluğu 1 A/dm^2 olan ($-T_{\text{on}}$) ters akım verilmiştir. Şekil 5.9 a-d incelendiğinde kompozit kaplama esnasında kullanılan tüm ortalama akım şartlarında tanelerin küresel şekilli olduğı tespit edilmiştir. Ortalama akım yoğunluğunun artması ile tane boyutu küçülmüştür. Bunun yanında yapı içerisine giren MWCNT miktarı artmıştır.

Chang ve arkadaşları ultrasonik dalgalar uygulama şartlarında Pulse Reverse metot kullanılarak Ni-Co/ Al_2O_3 kompozit üretimi konusunda benzer şartlarda yaptığı çalışmada benzer tane morfolojisi ve paralel sonuçlar elde etmişlerdir [91].



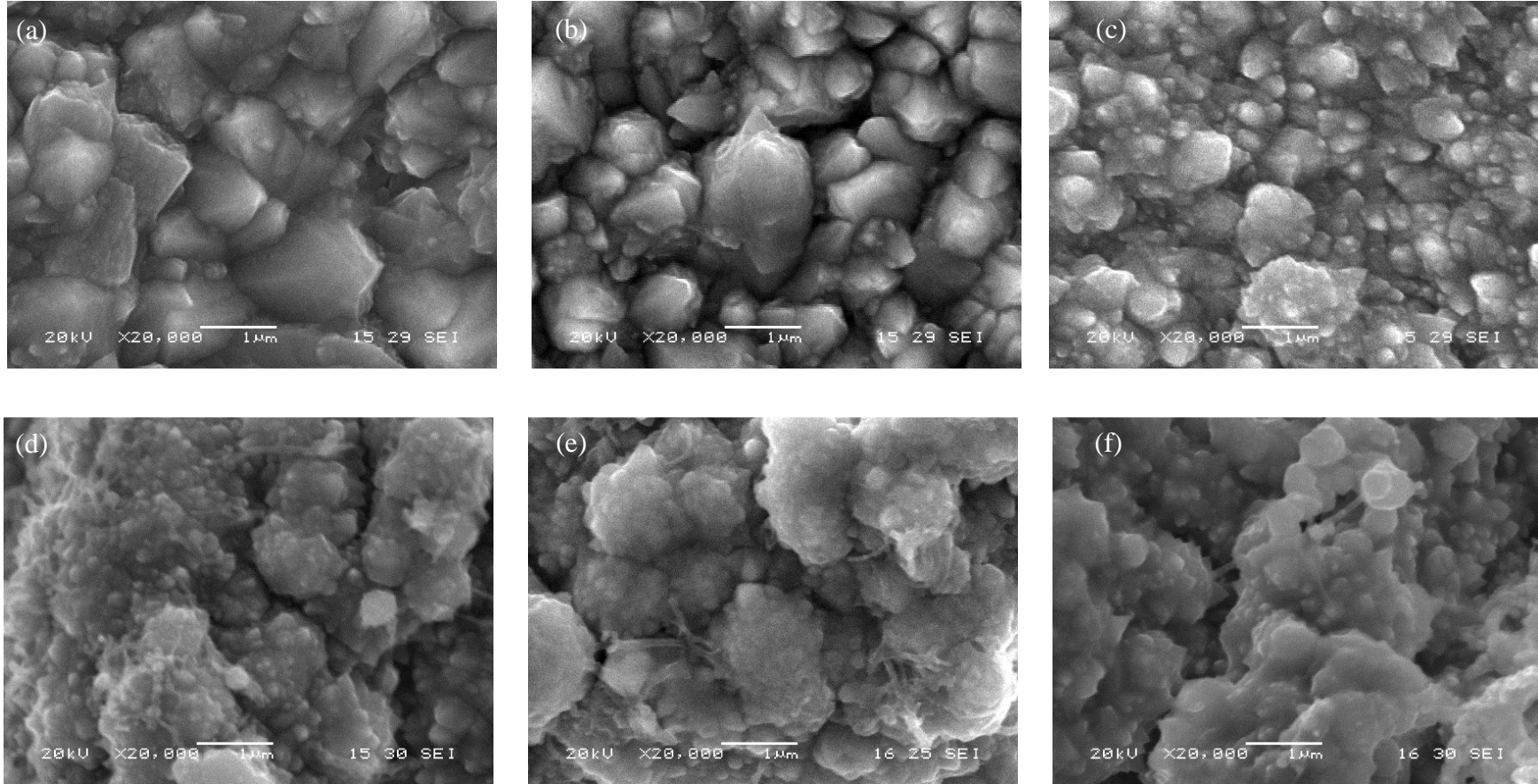
Şekil 5.9. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve $-T_{on}$ akımı 1 A/dm² ve 10 msn olan PRC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkıli Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.



Şekil 5.9. Pulse periyodu 10 msn. (T_{on} 10 msn ve T_{off} 10 msn) ve $-T_{on}$ akımı 1 A/dm² ve 10 msn olan PRC akım altında 50 °C de 30 dk süre ile T_{ort} a) 3 A/dm², b) 5 A/dm², c) 7 A/dm² ve d) 9 A/dm² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları. (Devamı)

DC, PC ve PRC akım türlerinde üretilmiş Ni-Co alaşımları ve MWCNT ile takviye edilmiş Ni-Co matrisli kompozit tabakaların mikroyapıları kıyaslanmış ve yüksek çözünürlüklü SEM fotoğrafları verilmiştir. Kıyaslama için ortalama 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika süre ile üretilmiş numuneler seçilmiştir. Katkısız Ni-Co tabakalarının yüzey yapıları incelendiğinde DC akımda üretilmiş numunelerin polihedron benzeri kaba tanelere sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.10-a). PC akım altında üretilmiş kaplama DC de üretilmiş kaplama ile kıyaslandığında daha küçük tane yapısına ve daha az keskin tane yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.10-c incelendiğinde PRC de üretilmiş kaplama tabakası DC ve PC üretilmiş numunelere göre daha küresel yapıda olmak ile birlikte en ince tane yapısına sahiptir.

Literatür incelendiğinde benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Jan Steinbach ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada uygulanan pulse akımın türünde akımın kesikli verilmesi sırasında ortaya çıkan akım boşluklarının (T_{off}) tane büyümesini sınırlayıcı faktör olduğu ve bu yüzden film üzerinde büyük partiküllerin ve partikül aglomerasyonu (kümeleşmesini) engellemiştir [110]. Chang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada PRC ile üretilen Al_2O_3 takviyeli Ni-Co matrisli kompozit kaplamanın yapısı DC akım türünde üretilen kaplama tabakası ile kıyaslandığında yüzeyin daha homojen ve düzgün olduğunu belirtmişlerdir [91]. PRC akım türünde üretilen kaplamanın tane yapısının küçük ve yoğunluğunun fazla olduğunu raporlamışlardır. Bu çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlar ile yukarıda verilen literatür bilgileri paralellik göstermektedir.



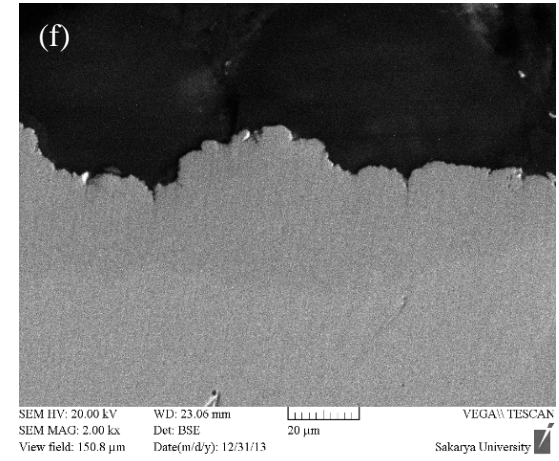
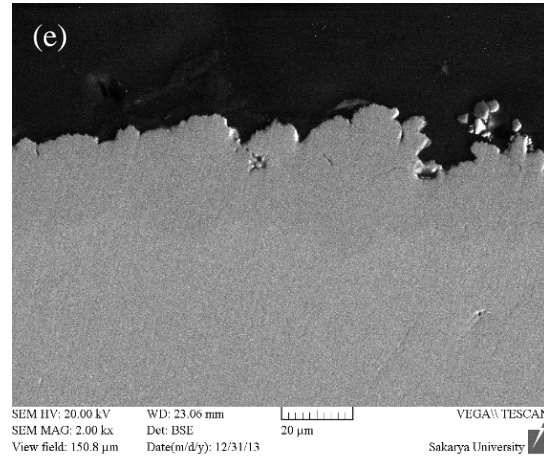
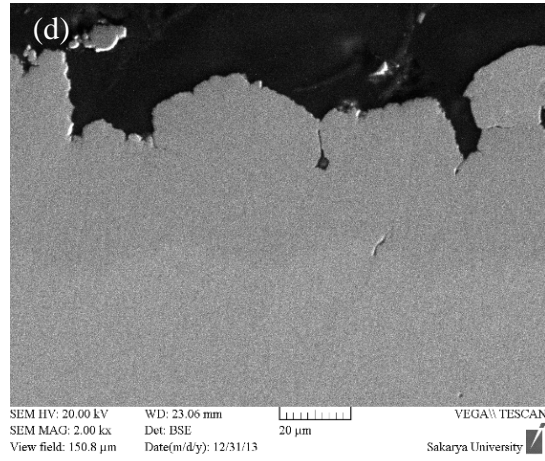
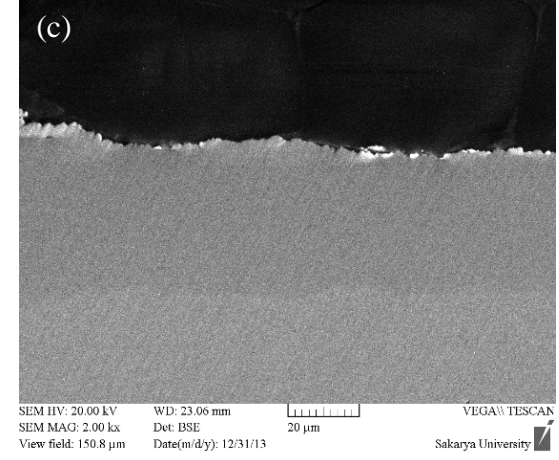
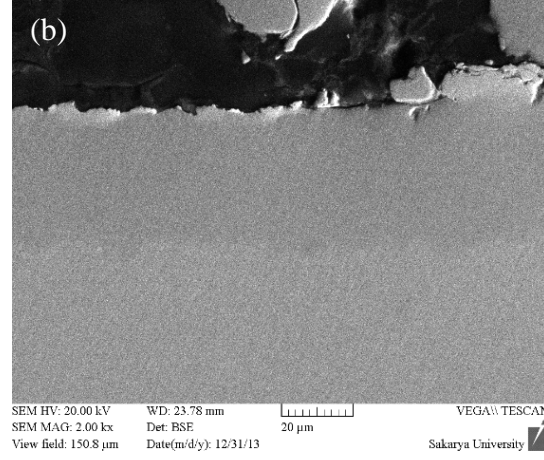
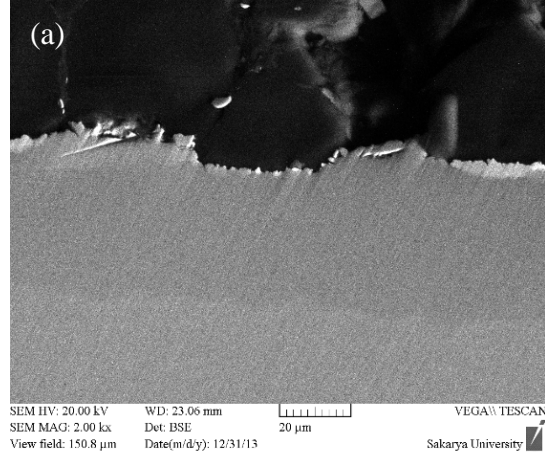
Şekil 5.10. 7 A/dm² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş a) DC Ni-Co, b) PC Ni-Co, c) PRC Ni-Co, d) DC Ni-Co/MWCNT, e) PC Ni-Co/MWCNT ve f) PRC Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının yüzey SEM fotoğrafları.

Chang ve arkadaşları bu değişimi iki temel nedene bağlamışlardır; birinci neden olarak Al_2O_3 partiküllerinin ara yüzeylere yerleşerek tanelerin büyümesini engellemesi sonucu oluşan ince taneli yapı ve yoğun yapının oluşmasıdır. İkinci neden olarak da; Pulse Reverse elektrodpozisyon prosesi gösterilmiştir. PRC prosesinde reverse akım uygulandığında akım yönüne ters taşınım (transformasyon) gerçekleşmesidir. Ters taşınımın katot'un elektrokimyasal polarizasyonunu artırması sonucunda elektrot yüzeyinde tanelerin çekirdekleşme enerjisinin düştüğünü ve bu düşüşün sonucunda çekirdekleşme oranının arttığını bildirmişlerdir [34].

Bütün akım türlerinde MWCNT ilavesinin tane yapısını incelediği görülmüştür. Ayrıca MWCNT takviyeli kaplama tabakasında taneler takviyesiz üretilmiş numunelere göre küresel forma daha yakındır. MWCNT takviyeli kaplama tabakalarında takviyesiz Ni-Co tabakasındakine benzer olarak DC akım türünde üretilen kaplama tabakası en büyük tane yapısına, PRC en ince tane yapısına sahiptir. Akım türünün değişmesi ile Ni-Co yapısı içerisine giren MWCNT miktarında belirgin bir artış görülmemiştir. MWCNT takviyeli Ni-Co kompozit kaplamalarda küçük taneler bir araya gelerek üzüm salkımı şeklinde tane gurupları oluşturmuşlardır. Bunun neticesinde yüzeyler takviyesiz kaplama tabakaları ile karşılaştırıldığında daha fazla girinti çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 5.11'de üretilen kaplama tabakalarının kesit SEM fotoğrafları verilmiştir. Kesit fotoğraflar incelendiğinde DC akım türünde üretilen kaplama tabakalarının yüzeyinin girintili çıkıntılı olduğu görülmektedir. PC akım türünde girinti ve çıkıntılar azalmıştır. PRC akım türünde üretilen kaplama tabakası yüzeyinin daha düzgün olduğu SEM fotoğrafından tespit edilmektedir. Yapı içerisine MWCNT ilavesi, yüzeydeki girinti ve çıkıntıları belirgin bir şekilde artırdığı belirlenmiştir.

Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektrodpozisyon yöntemi kullanarak DC ve PRC farklı akım türünde çelik altlık üzerine Ni-Co/ Al_2O_3 kompozit kaplama tabakası biriktirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada PRC akım türünde üretilen kaplama tabakalarının daha düzgün olduğunu raporlamışlardır [34].



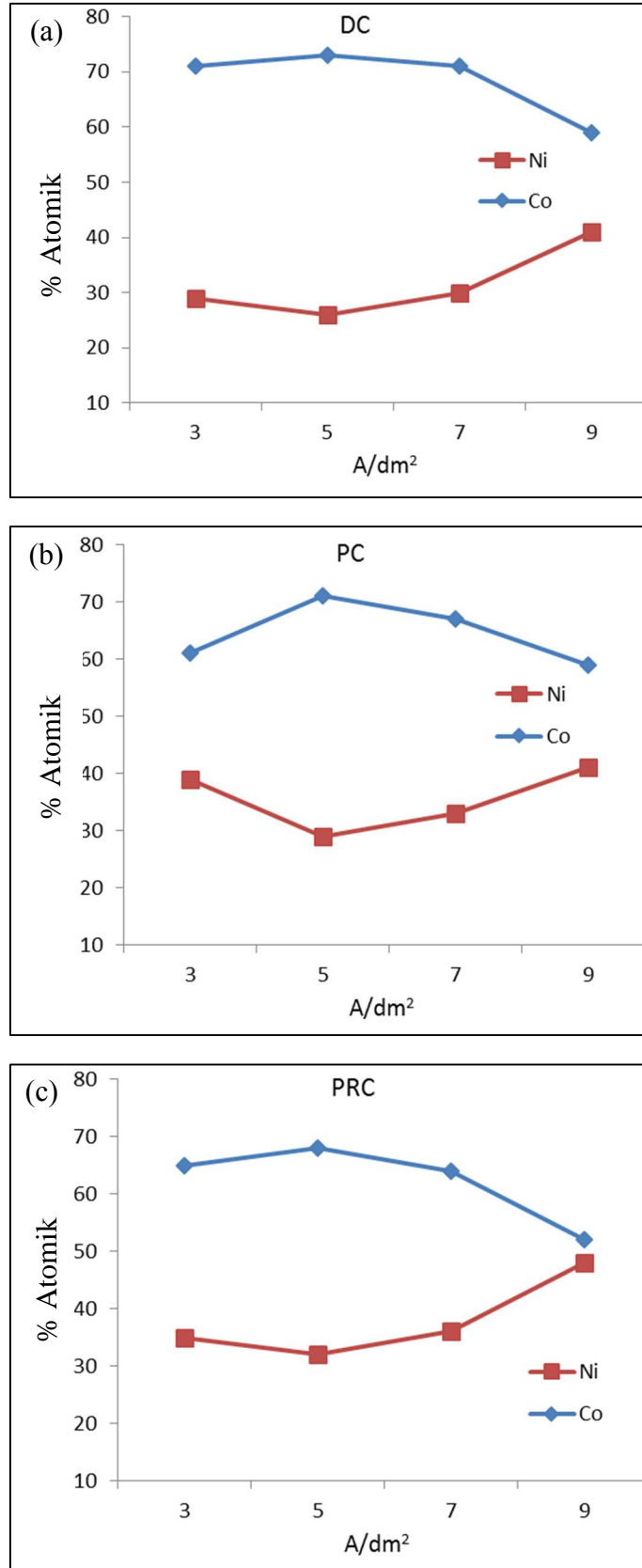
Şekil 5.11. 7 A/dm² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş a) DC Ni-Co, b) PC Ni-Co, c) PRC Ni-Co, d) DC Ni-Co/MWCNT, e) PC Ni-Co/MWCNT ve f) PRC Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının kesit SEM fotoğrafları.

Fenghua Su ve arkadaşları farklı elektrodpozisyon teknikleri kullanarak Co ve Co/MWCNT kaplama tabakası üretmişlerdir. Co ve Co/MWCNT tabakalarını DC ve PRC akım türü kullanmışlardır. Kullanılan akım türlerinin ve MWCNT ilavesinin etkisini incelemişlerdir. DC akım türünde ürettikleri kaplama yüzeylerinde 5-30 µm büyüklüğünde porlar tespit etmişlerdir. PRC akım türünde ürettikleri kaplamada ise por boyutlarının 1-2 µm' ye düştüğünü ve düzgün bir yüzey elde ettiklerini raporlamışlardır. Aynı çalışmada yapı içerisine giren MWCNT' nin yüzey pürüzlülüğünü artırdığını belirtmişlerdir. Bu artışın nedeni kaplama öncesi MWCNT'lerin yüzeylerinin Co-depozisyon ile kobalt kaplandığı ve karbon nanotüplerin bükülerek yüzeye birikmeleri sonucu yüzey pürüzlülüğünde artış olduğunu raporlamışlardır [114].

5.1.2. Enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sonuçları

EDS analizi ile yapı içerisinde bulunan elementler ve elementlerin yapı içerisindeki oranları tespit edilmiştir. Literatürde'de benzer çalışmalarda yapı içerisindeki elementler ve miktarlarını EDS analizi ile tespit etmiştir [115]. Ni-Co katı eriyik ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarındaki EDS ile elde edilmiş Ni ve Co elementlerinin atomik yüzde oranları Şekil 5.12-5.14'de verilmektedir.

Şekil 5.12 a-c'de sırası ile DC, PC ve PRC akım türlerinde farklı ortalama akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının yüzeyden alınan EDS sonuçları grafik halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde ortalama akım yoğunluğunun 3 A/dm² den 5 A/dm² ye çıktığında yapı içerisinde Co oranının arttığı buna karşılık Ni oranının azaldığı görülmektedir. Ortalama akım yoğunluğu 5 A/dm² nin üzerine çıkarıldığında yapı içerisindeki Co miktarının azaldığı Ni miktarının ise arttığı tespit edilmiştir. Ortalama akım yoğunluğunun 7 A/dm² den 9 A/dm² ye çıkması yapı içerisindeki Ni miktarındaki artış ve Co miktarındaki azalış değişimi daha düşük akım yoğunluğuna göre daha fazla olmuştur.

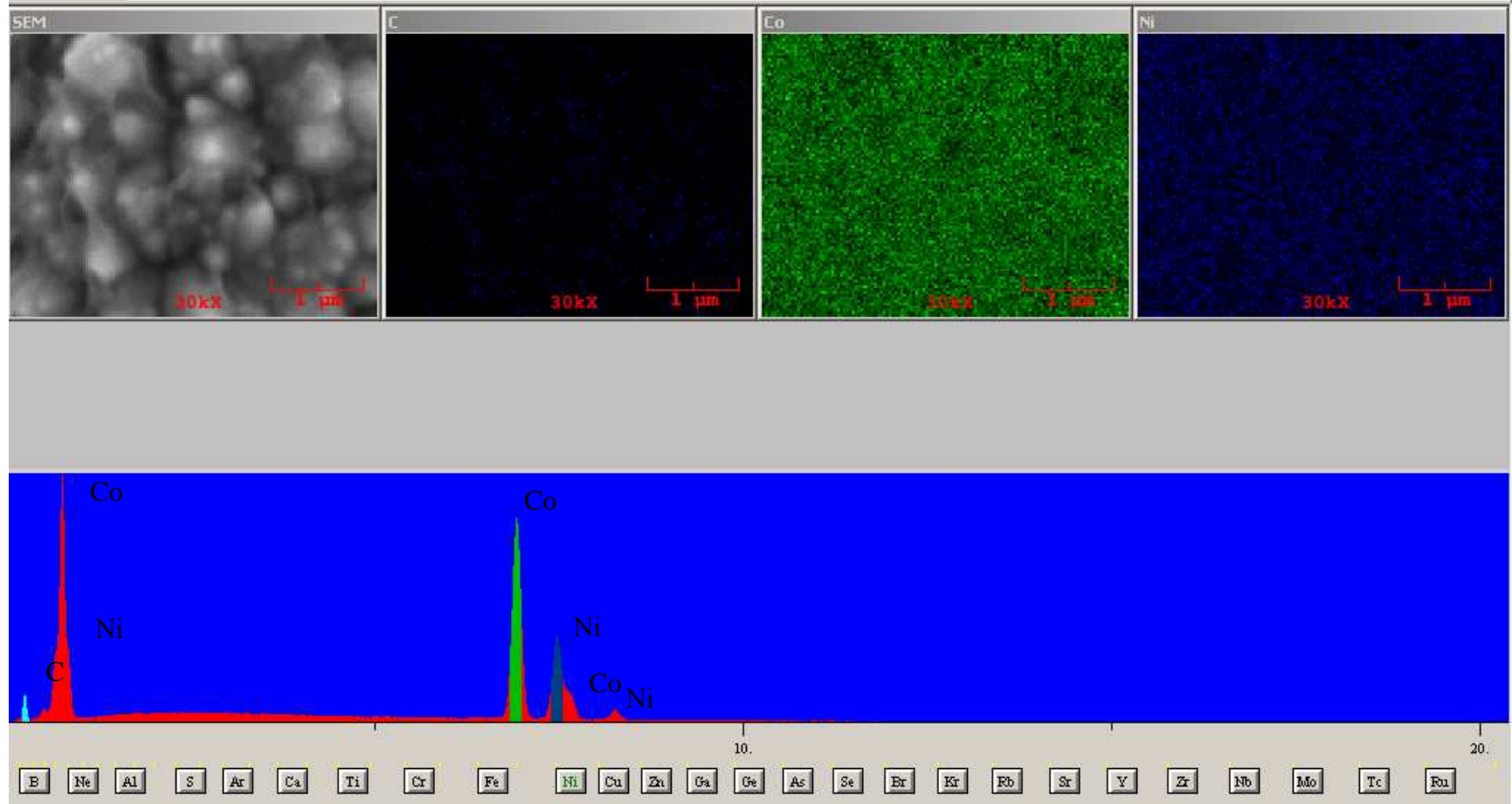


Şekil 5.12. EDS analizi sonucunda bulunan a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş kaplama tabakasındaki elementel oran grafikleri.

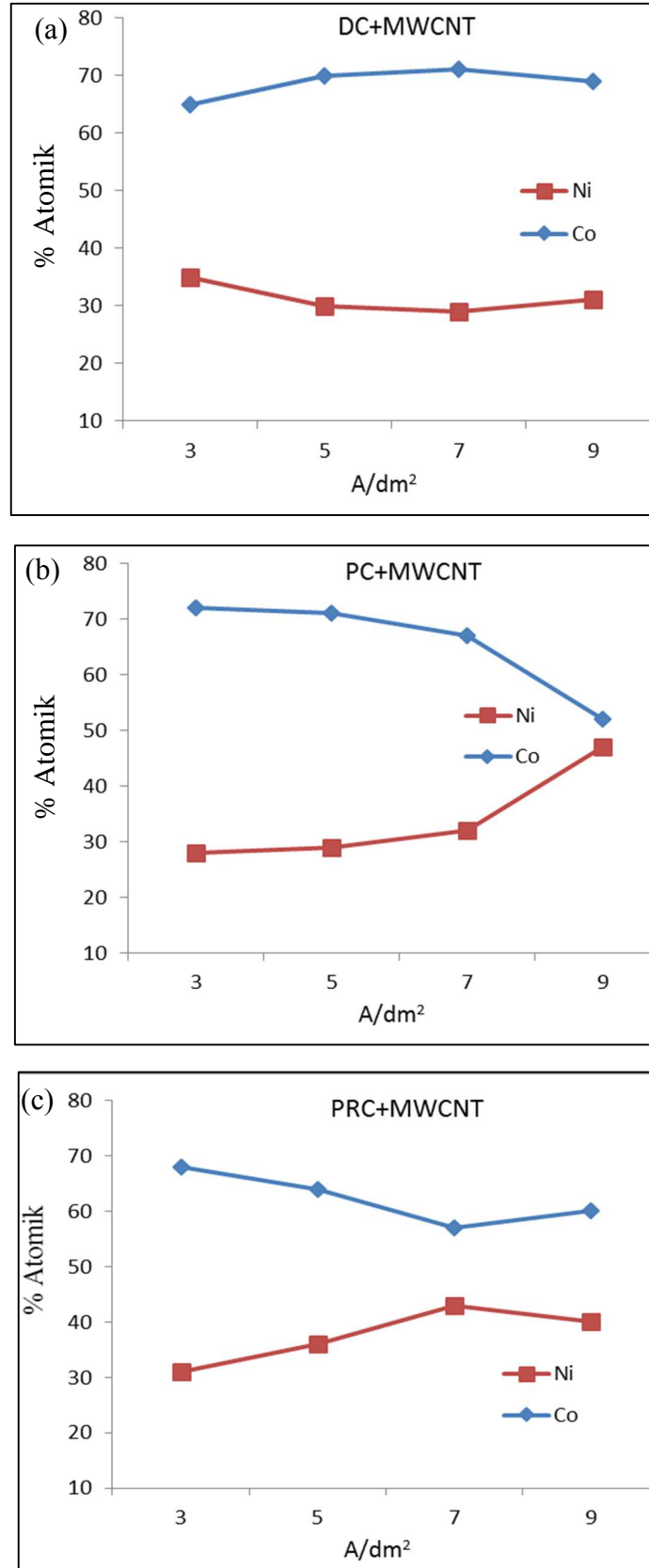
Literatür incelendiğinde benzer çalışmalarda; Ni-Co kaplamalarda katodik akım yoğunluğunun artması ile birlikte Co/(Co+Ni) oranının azaldığı dolayısı ile Ni miktarının arttığı rapor edilmektedir [116]. Wang ve arkadaşları elektrodepozisyon yöntemi ile üretmiş oldukları Ni-Co alaşımlarının mikro yapı ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada nikelin kobalta göre daha soy olduğunu ancak elektrodepozisyon esnasında yapı içerisine anormal olarak daha fazla Co yerleştiğini belirtmişlerdir. Bu anormal durumun genel kabul görmüş açıklaması olarak elektrot etrafındaki pH ve metal hidroksil değişimi ve onların adsorbsiyon rekabeti olduğu şeklindedir [96].

Ni-Co yapısı içerisine MWCNT ilave edildikten sonra yüzeyden EDS-map analizi alınmıştır. EDS-map analizi sonucu Şekil 5.13'de verilmiştir. Şekil 5.13 incelendiğinde Ni, Co elementlerinin yapı içerisinde homojen dağıldığı açıkça görülmektedir. Yapı içerisinde görülen karbon elementi banyo çözeltisine ilave edilen MWCNT'den kaynaklanmaktadır. SEM fotoğraflarında görülen MWCNT'ler EDS-map analizinde de açıkça görülmektedir. SEM sonuçları ve EDS sonuçları birbirlerini desteklemektedirler.

Elektrolit içerisine 1 g/l MWCNT ilave edilmesi ile en iyi yapının elde edildiği görüldükten sonra bütün çalışmalarda bu oranın kullanıldığı yukarıda belirtilmişti. MWCNT ilaveli Ni-Co kompozit kaplamanın içerisinde bulunan Ni ve Co elementlerinin yapı içerisindeki atomik oranlarının kıyaslaması grafik halinde Şekil 5.14 a-c'de verilmiştir. Ni-Co alaşım kaplama tabakası ile Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakasının EDS grafikleri incelendiğinde; kaplama banyosu içerisine ilave edilen MWCNT'lerin ağırlıkça yüzde elementel dağılım grafiklerinde büyük bir değişikliğe neden olmadığı grafiklerin birbirine benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13. PC 9 A/dm² akım yoğunluğunda 50 °C de 30 dk süre ile üretilmiş MWCNT ilaveli Ni-Co kompozit kaplama tabakasının elementel haritalaması (EDS-map).

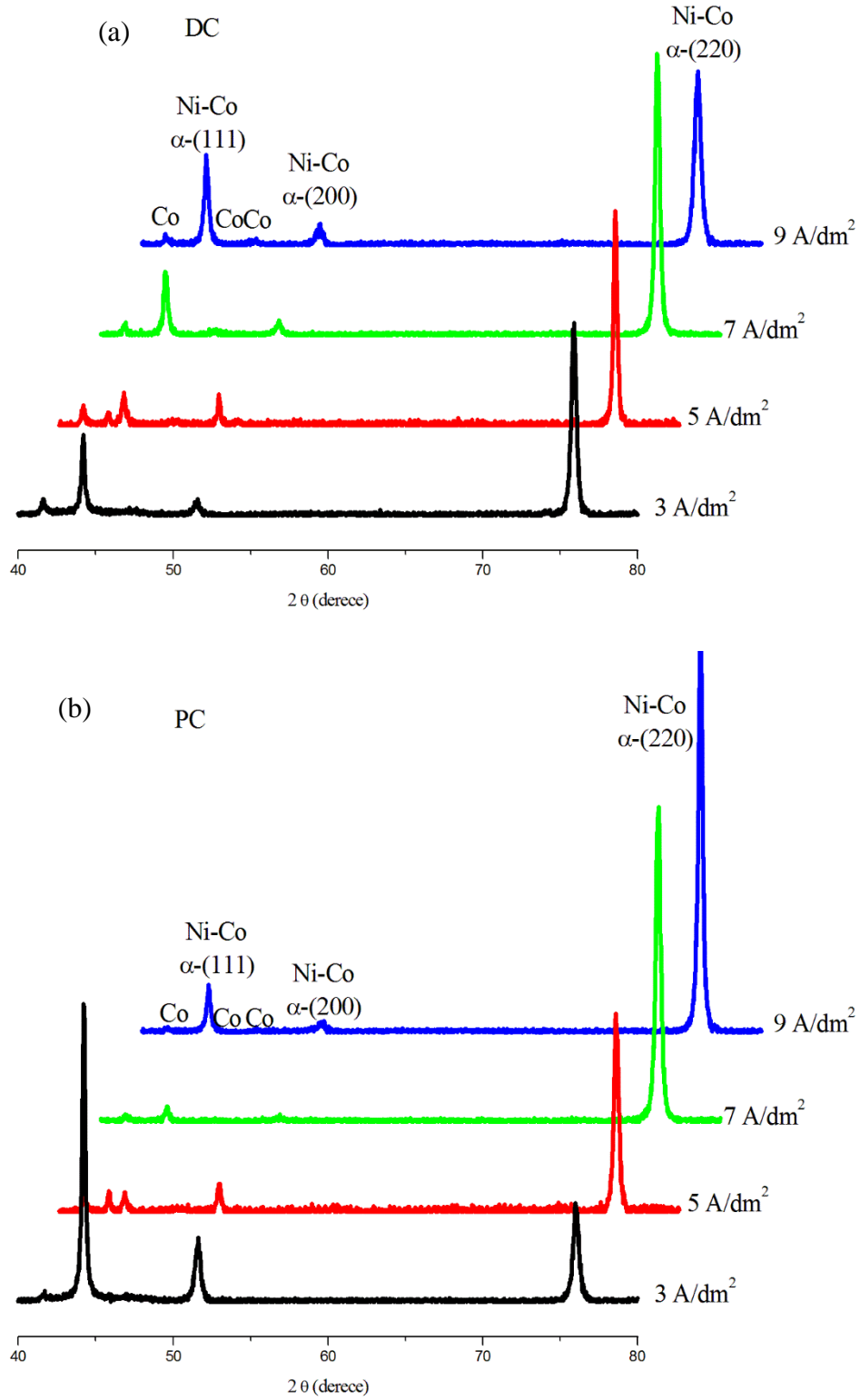


Şekil 5.14. EDS analizi sonucunda bulundan a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı kaplama tabakasındaki elementel oran grafikleri.

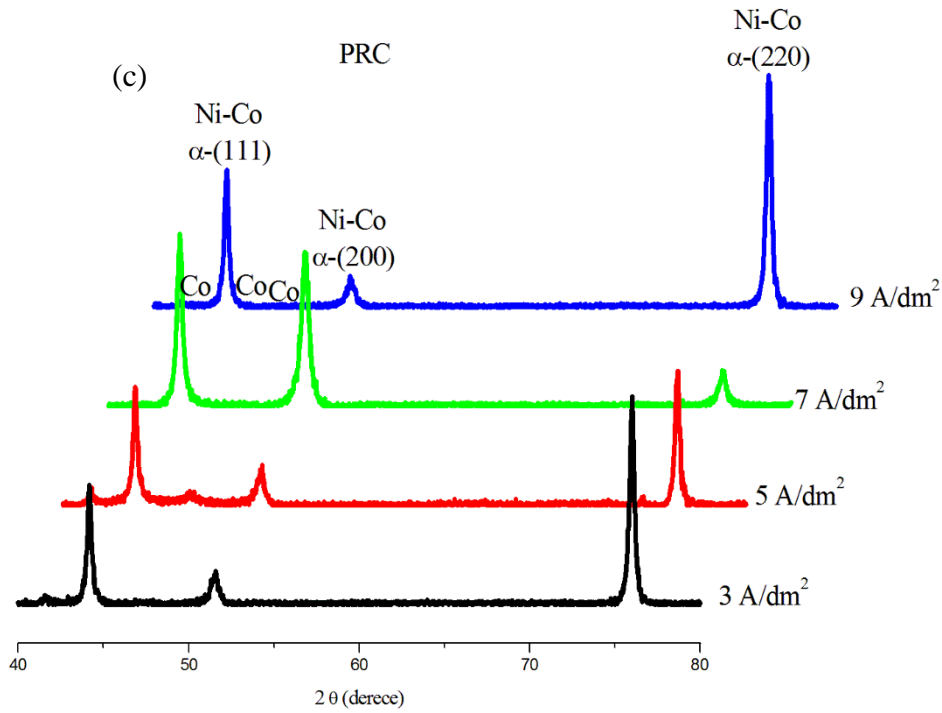
5.1.3. X-ışınları analizleri

XRD analizinde kullanılan ışının dalga boyu 1.54059 Å dur. Çözümlemede kullanılan JPDS kart no: 00-004-0850 dur [117]. X-ışınları ile Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakaları karakterize edilmiştir. Ni-Co kaplama tabakasının XRD analizi sonuçları Şekil 5.15'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre Ni-Co'nun ağırlıklı olarak (111), (200) ve (220) düzlemlerinde büyüdüğü görülmüştür. DC akım türünde yapılan kaplamaların XRD analizleri ayrıntılı olarak incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile birlikte (3-7 A/dm²) önce (220) düzleminde büyümenin arttığı, 7 A/dm² den sonra (220) düzlemindeki büyümenin azaldığı görülmektedir. (200) düzlemindeki büyüme incelendiğinde akım yoğunluğunun 3 A/dm² den 5 A/dm² çıkması ile birlikte tercihli büyümenin arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğu 7 A/dm² çıkması ile birlikte (200) düzlemindeki büyüme azalmış 9 A/dm² ise tekrar artmıştır. Ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm² den 5 A/dm² arttığında (111) düzlemindeki büyümenin azaldığı görülmüştür. Akım yoğunluğunun 5 A/dm² nin üzerindeki değerlerde ise akım yoğunluğunun artması ile birlikte (111) düzlemindeki büyümenin arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğu 5 A/dm² de üretilen numune incelendiğinde Co piklerine rastlanmıştır. Yukarıdaki verilen DC akım altında üretilmiş katkısız Ni-Co kaplama tabakasının EDS sonuçları incelendiğinde en yüksek Co oranının 5 A/dm² de elde edildiği görülmüştür. Buradaki EDS ve XRD sonuçları birbirlerini desteklemektedirler.

PC akım türünde üretilmiş numunelerin XRD sonuçları Şekil 5.15 b'de verilmiştir. Şekil 5.15 b'deki şekil ayrıntılı olarak incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile birlikte (220) düzlemindeki büyümenin arttığı (200) düzlemindeki büyümenin azaldığı tespit edilmiştir. (111) düzlemindeki büyümenin ortalama akım yoğunluğu 3-7 A/dm² arsında arttığı 9 A/dm² de ise azaldığı belirlenmiştir. Ortalama akım yoğunluğu 5 A/dm² de üretilen kaplama tabakasının Şekil 5.15 a'da olduğu gibi Co pikleri verdiği sonucu bulunmuştur.



Şekil 5.15. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri.



Şekil 5.15. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri. (Devamı)

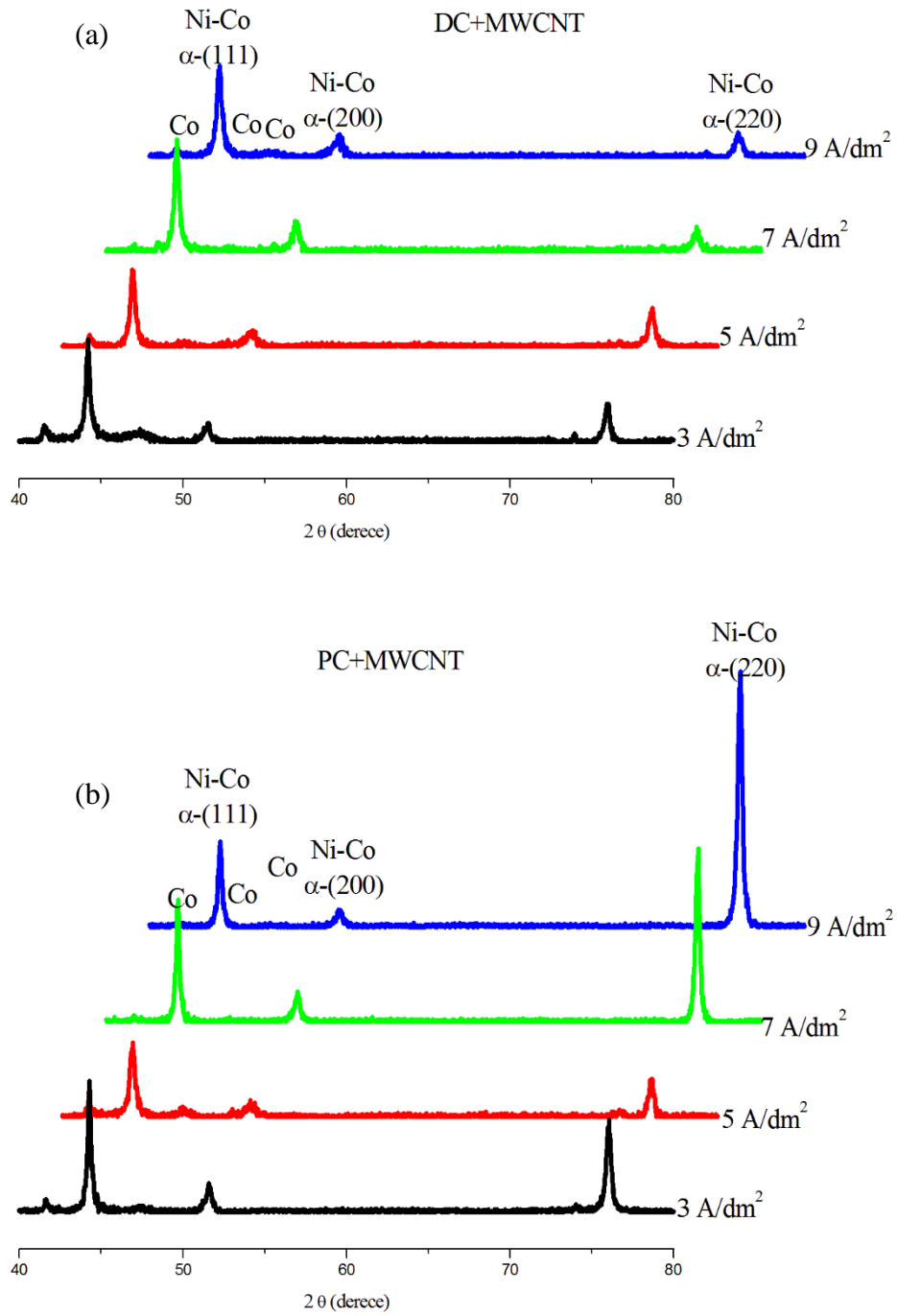
Şekil 5.15 d’de PRC akım türünde ve farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-Co kaplama tabakasının XRD sonuçları grafik halinde verilmiştir. Grafik incelendiğinde ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte (220) düzlemindeki büyümenin azaldığı görülmektedir. Bu azalma 7 A/dm² ye kadar devam etmektedir. 9 A/dm² de ise (220) yönündeki büyümenin arttığı görülmektedir. (111) ve (200) düzlemlerindeki büyüme ise (220) düzleminin tam tersi bir durum sergilemiştir. Ortalama akım yoğunluğu 7 A/dm² ye kadar ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte (111) ve (200) düzlemlerindeki büyümenin arttığı 9 A/dm² ise azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.15 a ve b’de olduğu gibi burada 5 A/dm² ortalama akım yoğunluğunda üretilen kaplama tabakasında Co pikleri tespit edilmiştir.

DC, PC ve PRC akım türleri kıyaslandığında; DC akım türünde ağırlıklı büyüme düzlemi (111) ve (220) dir. PC de (220) düzlemindeki pikin şiddeti diğer düzlem piklerine göre yüksektir. PRC akım türünde ise akım yoğunlukları DC ve PC ye göre düşük olduğu ve büyüme düzlemlerinin (111), (200) ve (220) yönünde olduğu görülmektedir.

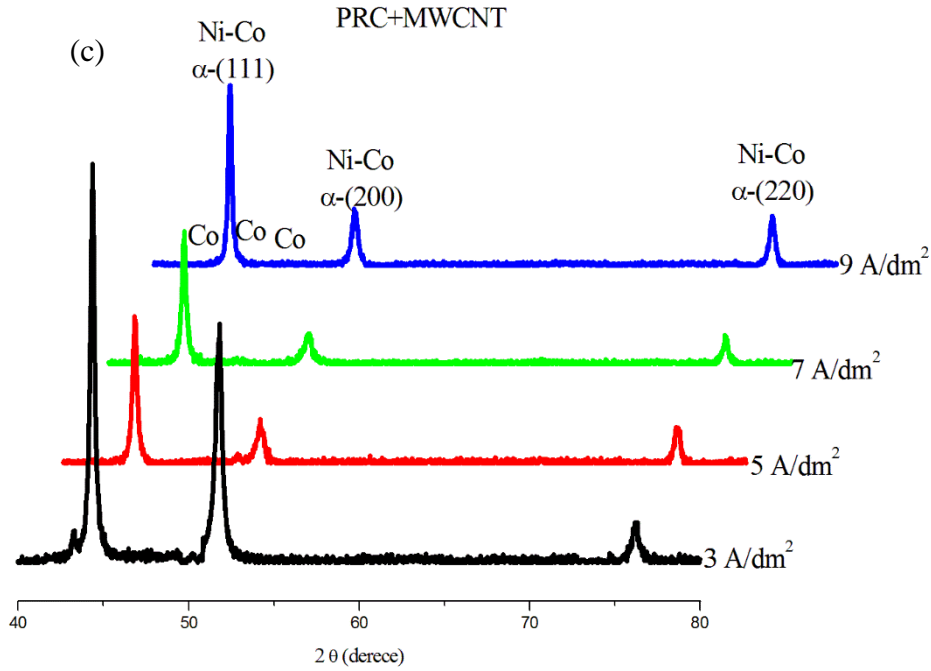
Yang ve arkadaşlarının yaptığı elektrodpozisyon yöntemi ile Ni-Co alaşımlarının üretilmesine yönelik yaptığı çalışmada sırası ile içerisinde 37 % ağırlıkta ve 35.6 % ağırlıkta kobalt içeren Ni-Co yapısını XRD ile incelediklerinde sırası ile 2θ 44.46° ve 51.8° de iki adet keskin pik tespit etmişlerdir. Tespit edilen piklerin sırası ile (111) ve (200) düzlemini gösterdiğini rapor etmişlerdir. Aynı çalışmada Co oranının 35.6 % ağırlıkta den % 37 % ağırlıkta çıkması ile (111) yönündeki tekstürün arttığını tane boyutunun küçüldüğünü belirtmişlerdir. Bunların yanında Cobalt atomları Nikel yapısı içerisine girerek katı çözelti oluşturduğu için yapının yüzey merkezli kübik olduğu ifade edilmiştir [115].

Wang ve arkadaşları elektrodpozisyon yöntemi ile ürettikleri Ni-Co alaşımların tribolojik ve mikro yapısal özelliklerini inceledikleri çalışmada banyo içerisine çeşitli oranlarda kobalt sülfat ilave etmişler (0-80 gr) ve XRD ışınları kullanarak yapıyı analiz etmişlerdir [96]. Çalışmalarında 2θ 35° ile 75° arasındaki XRD piklerini incelemişlerdir. Wang ve arkadaşlarının üretim şartlarında % 100 Ni yüzey merkezli kübik (YMK) ve (200)'ün baskın olduğunu ve Co ilavesi ile yapının Co miktarına bağlı olarak değiştiğini Ni zengin yapılarda kristal sistemin yüzey merkezi kübik (YMK) yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada yapı içerisindeki Co miktarının ağırlıkça % 66'nın üzerine çıkması ile XRD analizinde (100) yönünde hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıda Co latisine ait pik tespit edildiği, ancak yapı içerisindeki ana fazın YMK yapıdaki Ni olduğu, HSP yapıdaki Co fazının ikincil faz olduğu rapor edilmiştir [96].

MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının XRD sonuçları Şekil 5.16 a-c'de verilmiştir. DC akım türünde üretilen MWCNT katkılı numunelerin XRD grafiği ayrıntılı olarak incelendiğinde akım yoğunluklarının artması ile birlikte (111) ve (200) düzlemlerindeki büyümenin arttığı görülmektedir. (220) düzleminde ise büyümenin azaldığı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 5.16 a'da ki bütün XRD paternlerinde Ni-Co piklerinin yanında düşük şiddette olsalar dahi üretim yapılan bütün akım yoğunluklarında Co pikleri tespit edilmiştir. PC akım türünde ve çeşitli akım türlerinde üretilmiş MWCNT katkılı kaplama tabakasının XRD sonuçları grafik halinde Şekil 5.16 b'de verilmiştir.



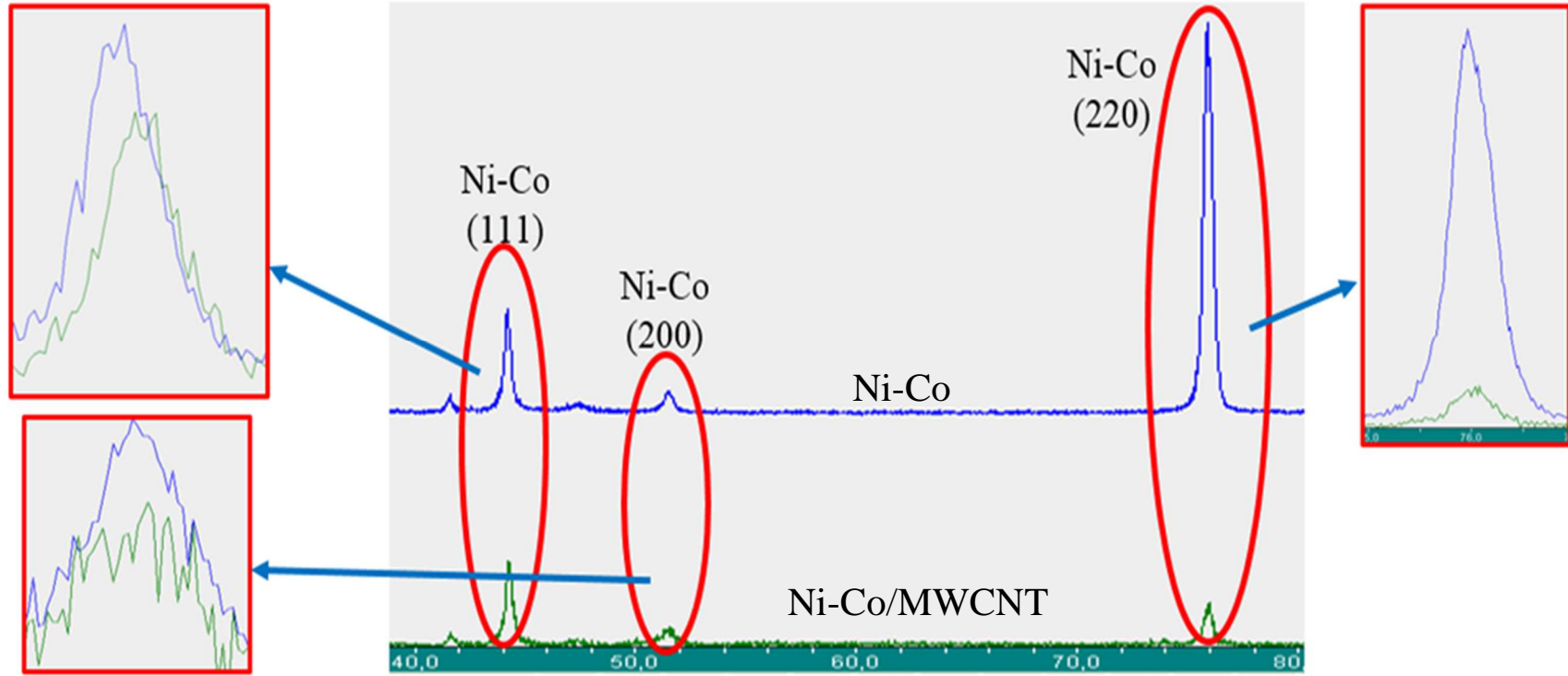
Şekil 5.16. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri.



Şekil 5.16. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakasının X-ışınları grafikleri. (Devamı)

Ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm² den 5 A/dm² ye çıktığında (111), (200) ve (220) düzlemlerindeki pik yoğunluklarında azalma görülmüştür. Ortalama akım yoğunlukları 5 A/dm² nin üzerinde olduğu şartlarda akım yoğunluğunun artması ile birlikte (220) düzlemindeki pikin yoğunluğu atmış diğer piklerde (220) düzlemindeki gibi büyük bir değişim gözlenmemiştir. Ortalama 3, 5 ve 7 A/dm² akım yoğunluklarında üretilen numunelerin XRD paternlerinde Co pikleri tespit edilmiştir.

Şekil 5.16 c ise PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kompozit tabakanın XRD sonuçları verilmiştir. Ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm² den 5 A/dm² çıkarıldığında şekil 5.16 b'deki gibi (111), (200) ve (220) piklerinin şiddetinde düşüşler görülmüştür. Ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm² nin üzerinde üretilmiş kompozit kaplama tabakasının üretim esnasında uygulanan akım yoğunluğunun artması ile birlikte (111), (200) ve (220) düzlemlerindeki pik şiddetinin arttığı görülmektedir.



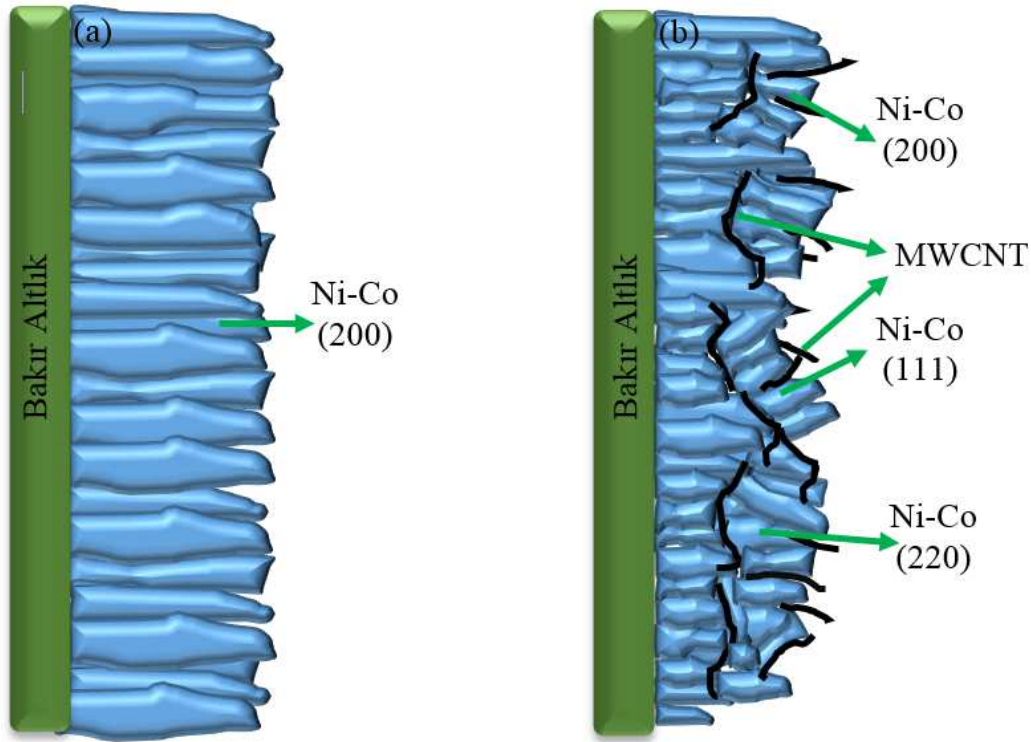
Şekil 5.17. DC akım türünde 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT tabakalarının XRD grafikleri.

Şekil 5.17’de DC akım türünde 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT tabakalarının XRD grafikleri verilmiştir. Grafik ayrıntılı olarak incelendiğinde MWCNT ilavesi pik şiddetlerini düşürmüş ve pikleri sağa doğru ötelemiştir. 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilen Ni-Co kaplama tabakasında en büyük yoğunluğa sahip pik (220) düzleminde iken MWCNT ilaveli kompozit tabakada (111) düzleminde olduğu görülmektedir. MWCNT ilavesi en fazla (111) düzlemindeki pikin sağa ötelenmesine neden olmuştur.

Bakhit ve arkadaşları 2012 yılında yaptığı çalışmada elektrodpozisyon yöntemi kullanarak SiC takviyeli Ni-Co alaşımı üretmişlerdir. Şekil 5.17 ya benzer olarak yapı içerisine ilave edilen SiC’ün büyüme düzlemlerini değiştirmedeğini ancak pik şiddetini düşürdüğünü bildirmişlerdir [94].

Shi ve arkadaşları elektrodpozisyon yöntemi ile ürettikleri Ni-Co-karbon nanotüp kompozit kaplamaların kristal yapısını XRD kullanarak analiz etmişlerdir. Karbon nanotüp takviyeli kompozit kaplamaların XRD pik şiddetleri Ni-Co katı eriyiğın pik şiddetleri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Bunun nedenini karbon nanotüp takviyeli yapının tane boyutunun daha ince olduğuna yorumlamışlardır. Karbon nanotüp ilavesinin elektrodpozisyon prosesi sırasında meydana gelen kristal büyümesi ve yeni tane çekirdekleşmesi rekabetinde yapı içerisine giren karbon nanotüpün yeni çekirdekleşme alanları oluşturduğu için proses esnasında daha fazla çekirdek oluşumu söz konusu olduğunu, bunda tane boyutun da küçülmeye neden olduğunu belirtmişlerdir [2].

Şekil 5.18’de yapı içerisine giren MWCNT lerin yapı üzerindeki etkileri şematik olarak modellenmiştir. Yukarıda verilen bilgiler ışığında model incelendiğinde MWCNT’ lerin etkileri daha iyi anlaşılabilir. Daha önce anlatıldığı gibi kristal büyüme yönlerinde ve tane boyutundaki etki açıkça görülmektedir.

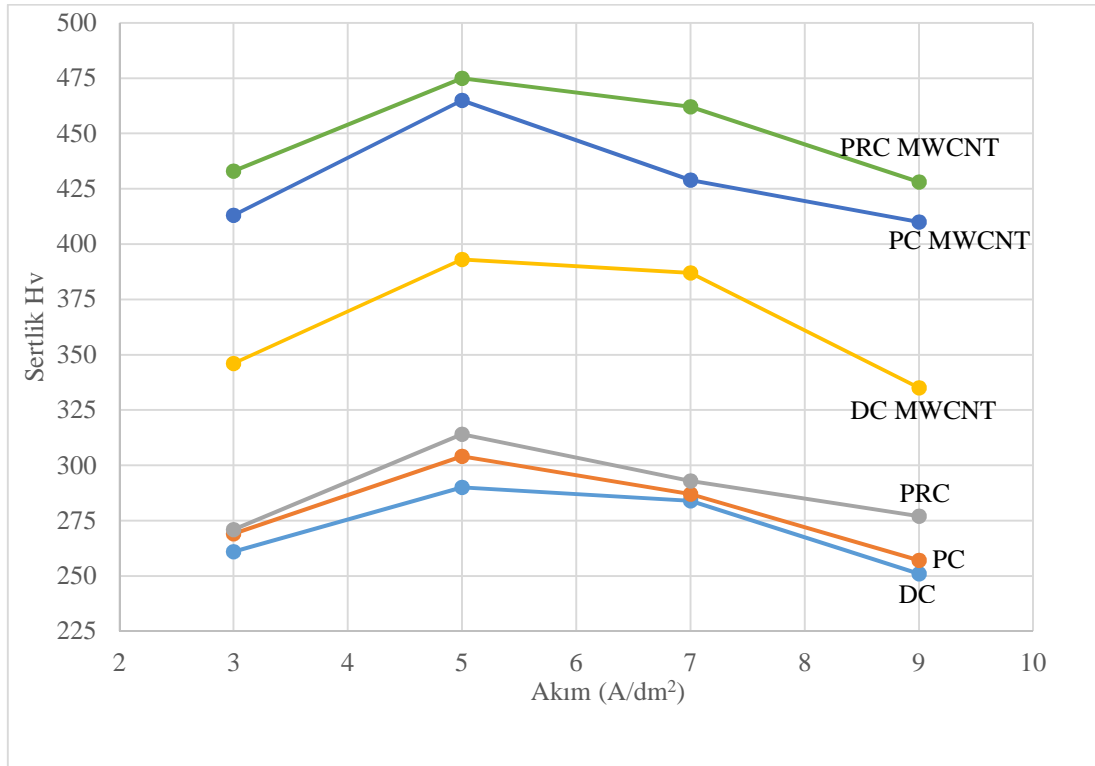


Şekil 5.18. (a) Ni-Co ve (b) Ni-Co/MWCNT kaplama tabakasının büyüme yön lerinin şematik gösterimi.

5.1.4. Kaplamaların sertlikleri

Literatürde birçok çalışmada ikinci faz ilavesinin mikro sertliği artırdığı rapor edilmektedir. Bunun nedeni olarak da ikinci faz partiküllerinin tane inceltici ve yük transferininin ile sağladığı bildirilmektedir [93]. Üretilen alaşım ve kompozit kaplamaların sertlikleri Vickers sertlik yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Takviyesiz nikel-kobalt kaplama ve MWCNT takviye edilmiş Ni-Co matrisli kompozit kaplamaların mikro sertlikleri Şekil 5.19’da gösterilmiştir. Şekil 5.19 incelendiğinde bütün şartlarda banyo içerisine MWCNT ilavesinin kaplama tabakasının sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm^2 den 5 A/dm^2 ye artırıldığında DC, PC ve PRC akım türünde üretilen MWCNT takviyeli ve takviyesiz kaplama tabakalarının sertliğinde artış olduğu grafikten görülmektedir. Ortalama akım değerinin 5 A/dm^2 olduğu şartlarda akım yoğunluğunun artması ile birlikte sertlikteki düşüş grafiklerden anlaşılmaktadır. Takviyeli ve takviyesiz kaplama tabakasında en yüksek sertlik ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm^2 olduğu şartlarda tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.12 ve 5.14 ile birlikte irdelendiğinde bu durumun nedeninin 5 A/dm^2 de yapılan kaplamalarda en yüksek Co konsantrasyonunun olduğunu söyleyebiliriz. DC,

PC ve PRC akım türlerinde üretilmiş kaplamaların sertlikleri kıyaslandığında en düşük sertlik değeri DC en yüksek ise PRC akım ile üretilen kaplamalarda elde edilmiştir. Bütün akım yoğunluklarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları yapı içerisine giren Co elementinin sertliği arttırdığını raporlamışlardır [96]. Sertlik sonuçları EDS ve XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde yüzey merkezi kübik(YMK) yapıdaki Ni kafesine Co elementinin girmesi ile sertliği arttırdığı sonucuna ulaşılmaktadır.



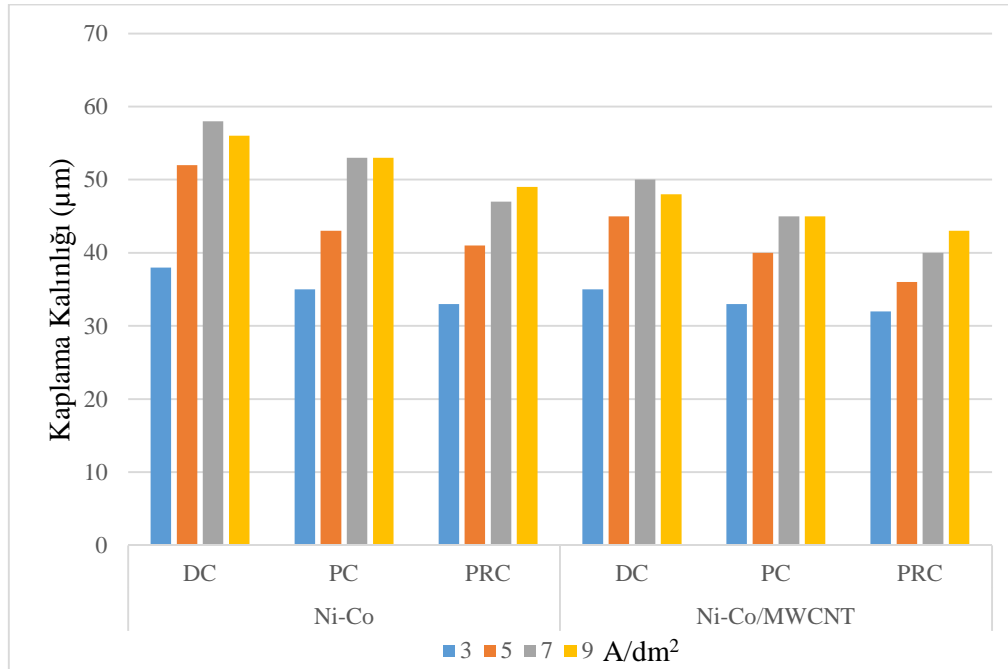
Şekil 5.19. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş a) Ni-Co kaplama tabakasının b) MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının mikrosertlik sonuçları.

5.1.5. Kaplama tabakalarının kalınlıkları

Kaplama tabakalarının kalınlıkları prop yöntemi kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 5.20’de verilmiştir. Bu yöntemde manyetik ve eddy akımlarını kullanarak kaplama kalınlığı ölçümü yapılmaktadır. Şekil 5.20 incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile birlikte kaplama tabakasının kalınlığının arttığı görülmektedir. DC ve PC akım türlerinde yüksek akım yoğunluklarında akım yoğunluğunun artması ile birlikte kaplama kalınlığı artış oranı azalmaktadır. Bu

durumun başlıca sebebi yüksek akım yoğunluklarında oluşan pasivasyon tabakasıdır. PRC akım türünde ise yüksek akım yoğunluklarında dahi eğrinin lineerliğinin fazla bozulmadığı görülmektedir. Bu durumun nedeni yukarıda açıklandığı gibi PRC akım türünde pasivasyonun engellemesidir.

MWCNT ilavesi ile üretilen kompozit kaplama tabakasında da durum benzerdir. Ancak MWCNT katkılı kompozit kaplama tabakası ile katkısız tabakaların kalınlıkları karşılaştırıldığında; aynı şartlarda üretilmiş kompozit tabakanın kalınlığının düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak kaplama esnasında yapı içerisine giren MWCNT'ün tane büyümesini engellemesi, tane boyutunun daha küçük olmasıdır. Aynı zamanda Şekil 5.18'de oluşturulan modelde görüldüğü gibi MWCNT'ün Ni-Co büyüme yönlerini etkilemesi sonucunda taneler farklı yönlerde büyümektedir. Kalama tabakasının farklı yönlerde büyümesi ile aynı şartlarda üretilen kaplama kalınlığında düşüş meydana gelmiştir. Borkar 2007 yılında yaptığı çalışmasında aynı şartlarda üretilen Ni ve Ni/MWCNT kaplama tabakalarının kalınlıklarını karşılaştırmış ve Ni kaplama tabakasının kalınlığının daha fazla olduğunu tespit etmiştir [33].

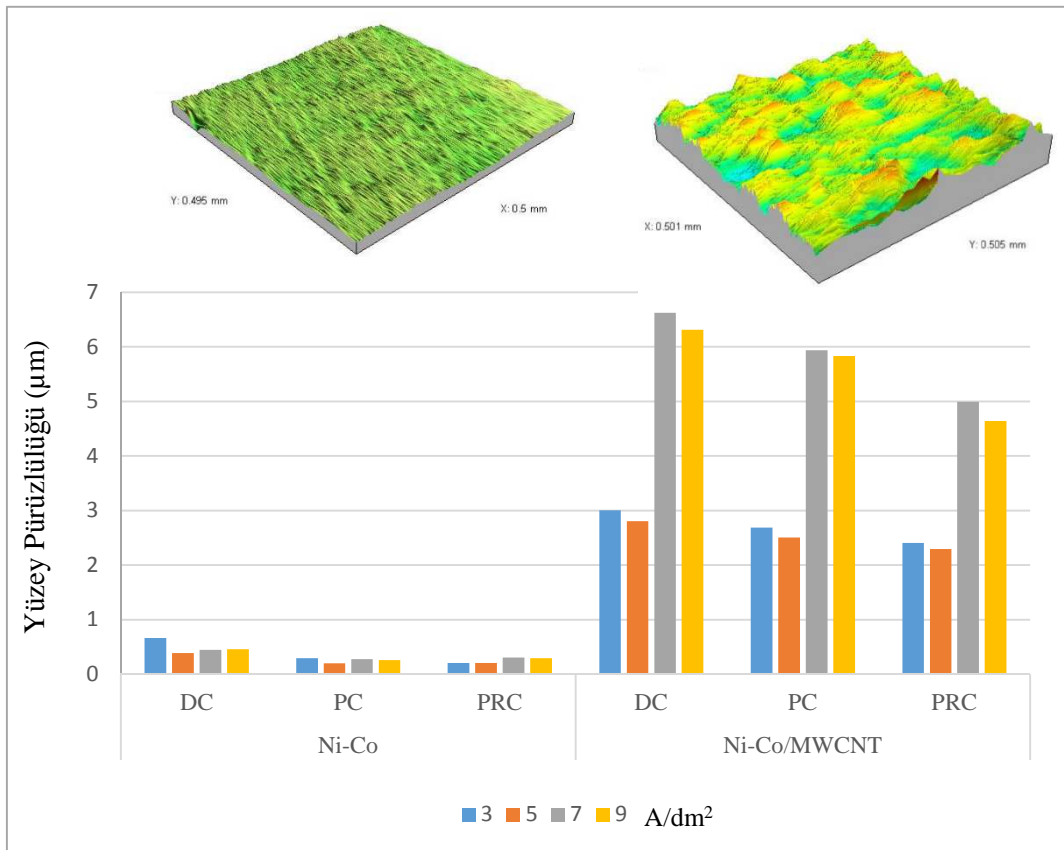


Şekil 5.20. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının mikrosertlik sonuçları.

5.1.6. Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri

Profilometre kullanılarak üretilen kaplama tabakalarının yüzey pürüzlülükleri ölçülmüş ve ortalamaları alınarak grafik çizilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü sonuçları Şekil 5.21 de grafik olarak verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü grafiği incelendiğinde DC, PC ve PRC kaplamaların tümünde genellikle ortalama akım yoğunluğu 3 A/dm^2 den 5 A/dm^2 ye çıkması ile birlikte yüzey pürüzlülüğünde düşüş görülmüştür. Ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm^2 nin üzerine çıkması ile birlikte yüzey pürüzlülüğünde ciddi bir artış meydana gelmiştir. Ancak bu değişim ile ortalama akım yoğunluğunun arasında lineer bir ilişki yoktur. Ortalama akım yoğunluğunun 7 A/dm^2 nin üzerindeki durumlarda akım yoğunluğunun artmasının yüzey pürüzlülüğünde büyük bir değişime neden olmadığı gözükmemektedir. DC, PC ve PRC akım türlerinde üretilen kaplamaların yüzey pürüzlükleri kıyaslandığında; en yüksek yüzey pürüzlülüğü DC de en düşük ise PRC de olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni daha öncede belirttiğimiz gibi PRC akım türünde oluşan partiküllerin daha küçük tane boyutuna bundan dolayı daha düzgün istif yoğunluğuna ve daha kompakt bir yapıya sahip olmasıdır.

MWCNT katkılı kompozit tabaka ve katkısız kaplama tabası yüzey pürüzlülükleri karşılaştırıldığında ise MWCNT katkısının yüzey pürüzlülüğünü ciddi oranda arttırdığı Şekil 5.21'deki grafikten ve kaplamaların yüzey profillerinden anlaşılmaktadır. Akım türünün değişimi yüzey pürüzlülüğünü de etkilemiştir. Ni-Co ve MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabakalarında en yüksek yüzey pürüzlülüğü DC akım türünde en düşük ise PRC akım türünde olduğu grafikten açıkça görülmektedir. MWCNT ilavesinin yüzey pürüzlülüğünü artırmasının nedeni daha önce belirttiğimiz gibi MWCNT ilavesi büyümeyi engelleyici ve yeni tanelerin oluşumuna neden olması yanında Şekil 5.18'de de gösterildiği gibi farklı yönlerde büyümelerini teşvik etmesidir. Yapı içerisinde MWCNT'nin etrafında yeni taneler oluşurken MWCNT'nin temas etmediği bölgelerde kristal büyümesi ise devam etmektedir. Bu durum yapı içerisinde mikro boyutta homojensizlikler meydana getirmekte ve yüzey pürüzlülüğünü artırmaktadır.



Şekil 5.21. DC, PC ve PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları ve yüzey profilleri.

5.2. Kaplamaların Tribolojik Özellikler

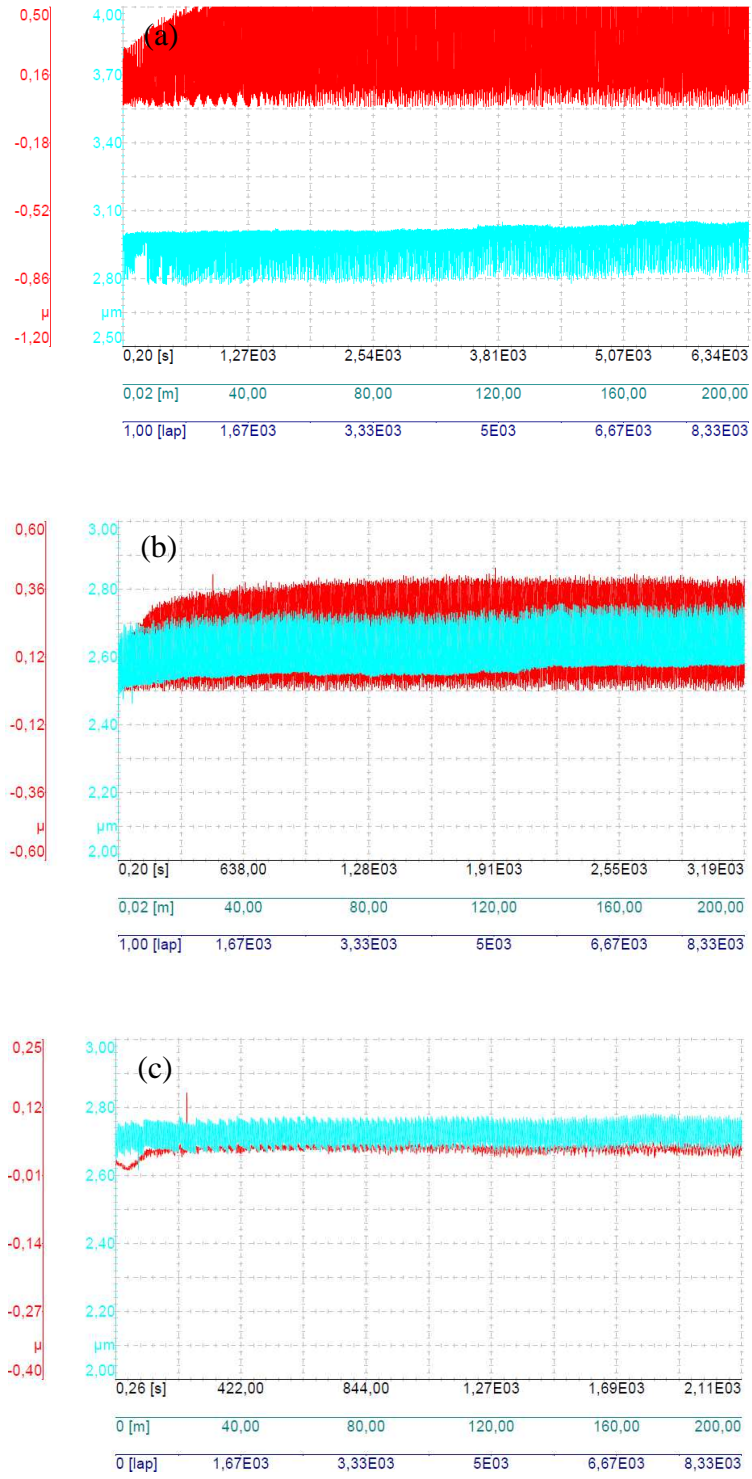
5.2.1. Sürtünme ve aşınma davranışları

Aşınma testleri CSM tribometre ve cihaza ait bilgisayar yazılımı yardımı ile yapılmıştır. Aşınma testleri 1 N yük altında 50 mm/sn, 100mm/sn ve 150 mm/sn olmak üzere üç farklı hızda Ni-Co alaşım ve Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakaları için reciprocating (gitmeli gelmeli) aşınma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Aşınma hareket mesafesi numune boyutları göz önünde bulundurularak + yönde 6 mm ve - yönde 6 mm olmak üzere 12 mm seçilmiştir. Aşındırıcı olarak aşınma testlerinde kullanılmak üzere özel üretilmiş 10 mm çapa sahip Al₂O₃ bilye kullanılmıştır. Cihazın yazılımı ile elde edilen sürtünme grafikleri incelenmiş sürtünme katsayısının istikrarlı olduğu bölgeden ortalama sürtünme katsayıları tespit edilmiştir.

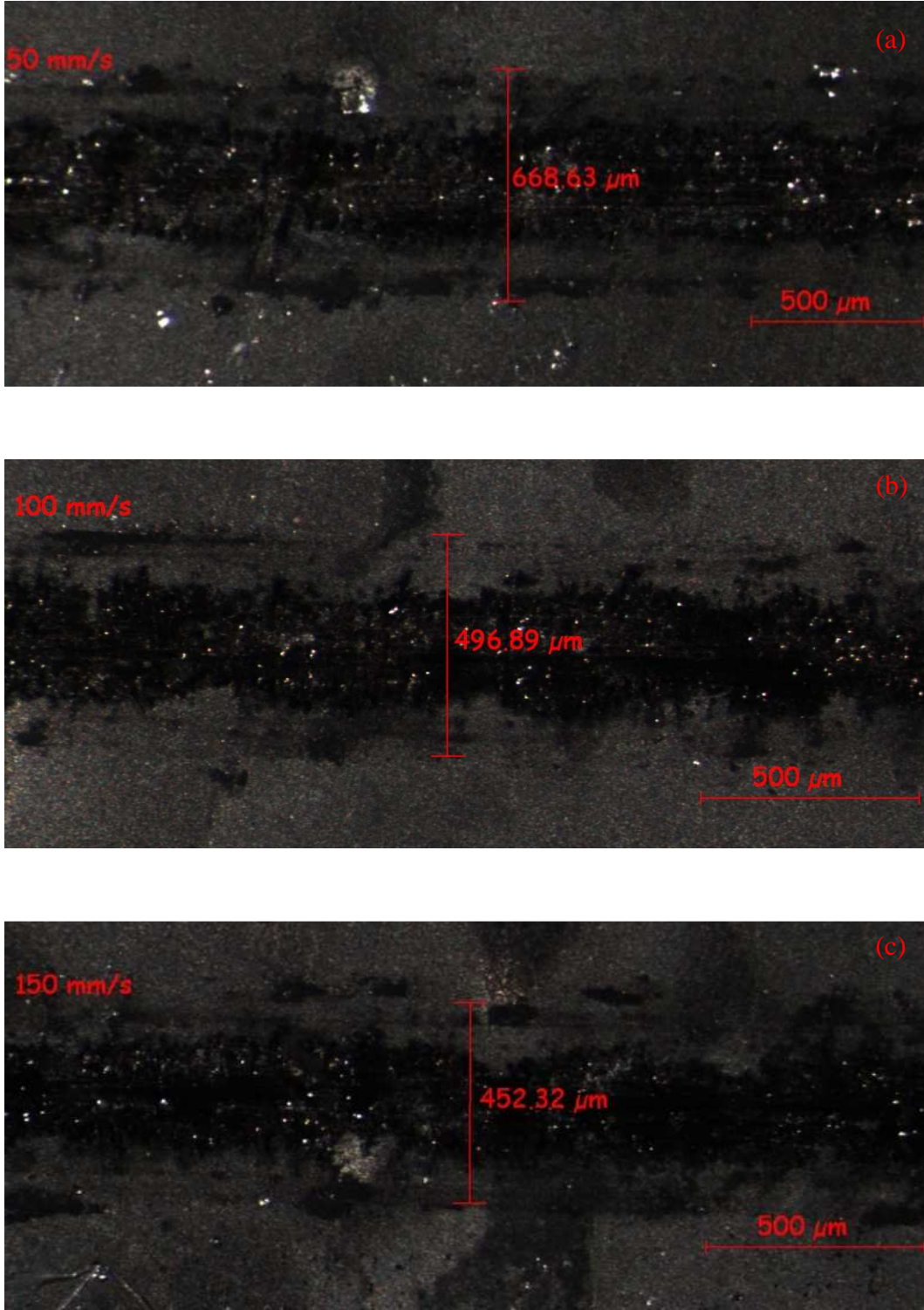
DC akım altında 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda 50, 100 ve 150 mm/sn hızda elde edilmiş sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 5.22'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde kayma hızının artması ile ortalama sürtünme katsayısının azaldığı görülmektedir. Kayma hızının artması ile sürtünme katsayısı ve derinlik sensöründen alınan sinyal grafiğindeki gürültünün azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedenini kayma hızının artması ile temas noktalarındaki sıcaklığın artması sonucunda yüzeydeki oksit miktarı artmış bu durum da sürtünme katsayısını ve grafikteki gürültüyü düşürmüştür.

Aşınma testi sonucunda yüzeyde aşınma izlerine ait deformasyon bölgeleri oluşmuştur. Bu aşınma bölgeleri incelenerek Ni-Co katı eriyik ve Ni-Co/MWNT kompozit kaplama tabakasının aşınma karakteristiği ve test şartlarındaki aşınma davranışları analiz edilmiştir. Aşınma testi sonucunda numune yüzeylerinde oluşan iz genişlikleri stereo mikroskop yardımı ile ölçülmüş ve aşınma hacim kayıpları hesaplanmıştır. Şekil 5.23'de DC akım altında 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda 50, 100 ve 150 mm/sn hızda numune yüzeyinde oluşan izlerin stereo mikroskop yardımı ile çekilmiş fotoğrafları ve iz genişlikleri verilmiştir.

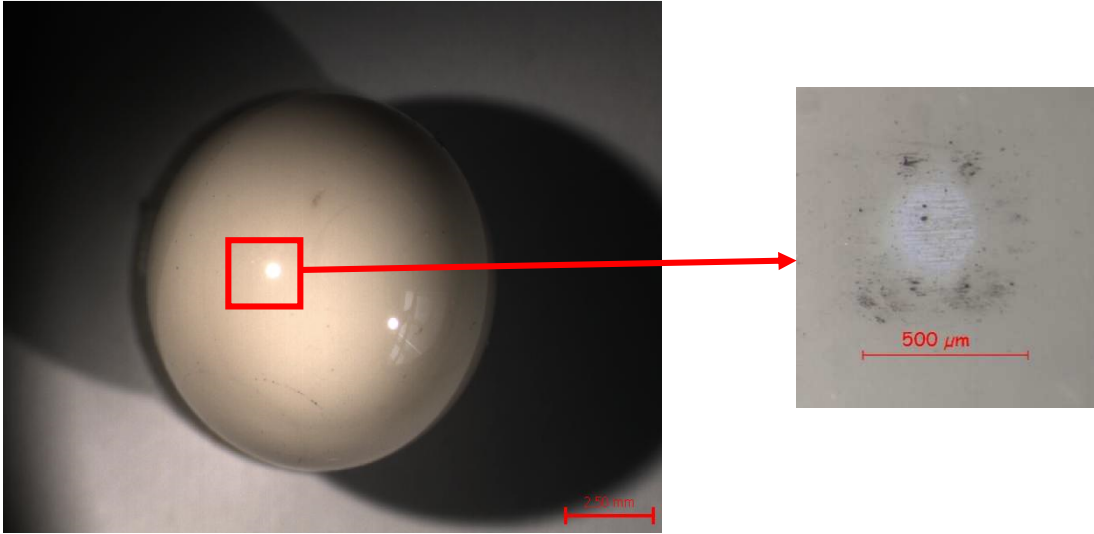
DC akım altında 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplamanın aşınmasında kullanılan Al_2O_3 bilye ve 100 mm/sn hızında yapılan aşınma testi sonrasında aşındırıcı bilyede oluşan aşınma izi Şekil 5.24'de verilmiştir. DC, PC ve PRC akım türlerinde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasına ait ortalama sürtünme katsayıları Şekil 5.25'te grafik halinde verilmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Grafikler incelendiğinde çeşitli akım türlerinde elde edilmiş Ni-Co esaslı kaplama tabakasının üretiminde kullanılan farklı akım yoğunluklarının sürtünme katsayısı üzerine etkileri görülmektedir.



Şekil 5.22. DC akım altında 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızda elde edilmiş sürtünme katsayısı grafikleri.

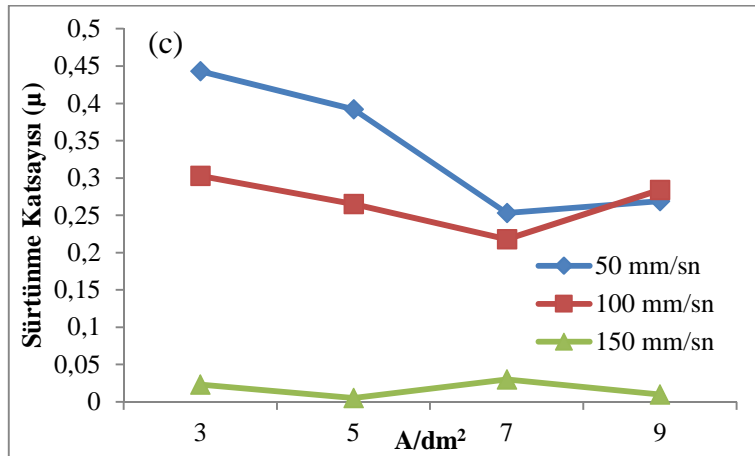
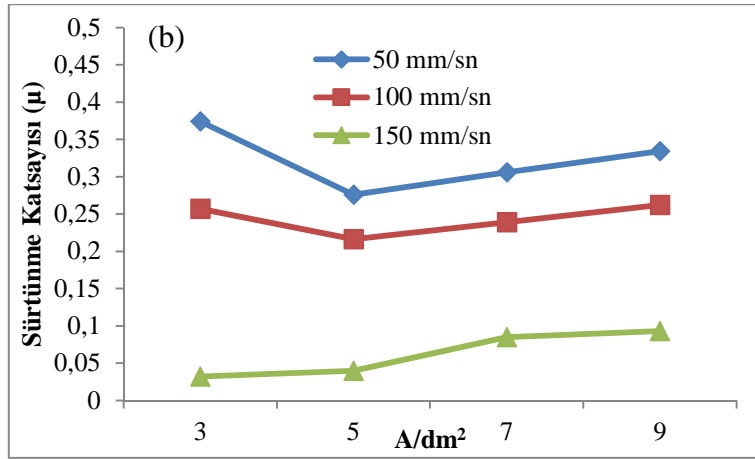
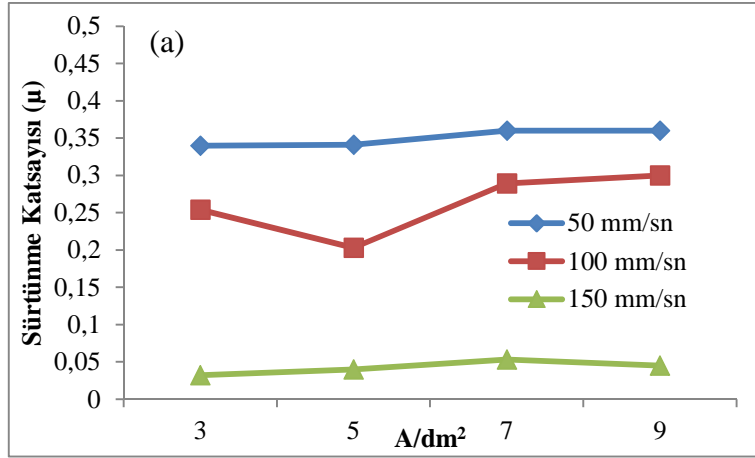


Şekil 5.23. DC akım altında 3 A/dm² akım yoğunluğunda üretilmiş a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızlarda aşınma izi SEM fotoğrafı ve iz genişlikleri.



Şekil 5.24. DC akım altında 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakası ile 100 mm/sn hızda yapılan aşınma testi sonrasında aşındırıcı bilyede oluşan aşınma izinin düşük ve yüksek çözünürlüklü fotoğrafı.

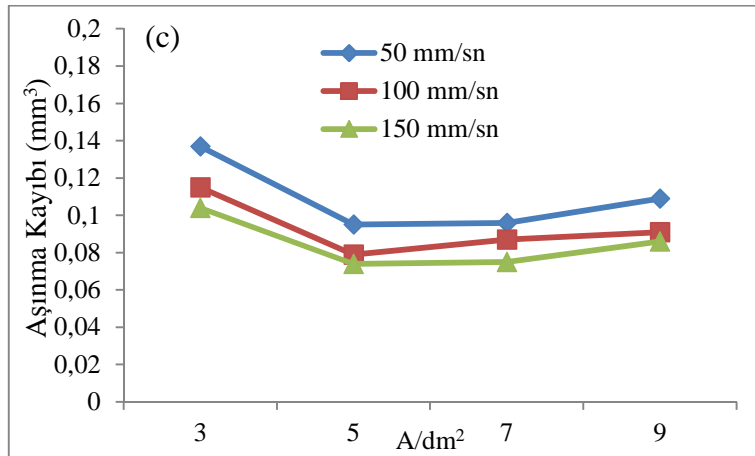
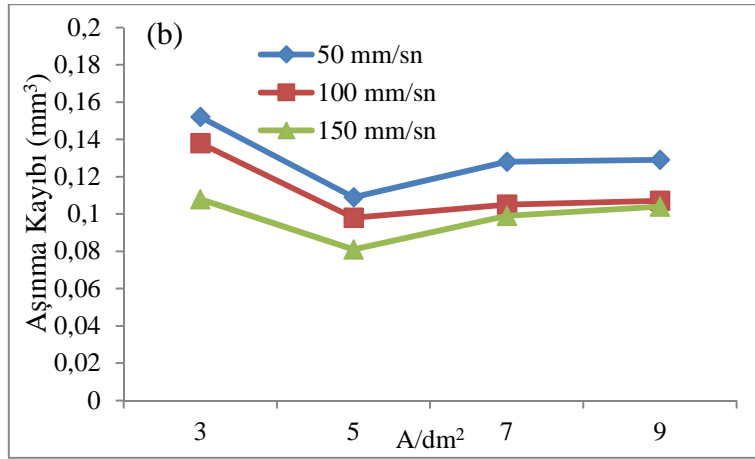
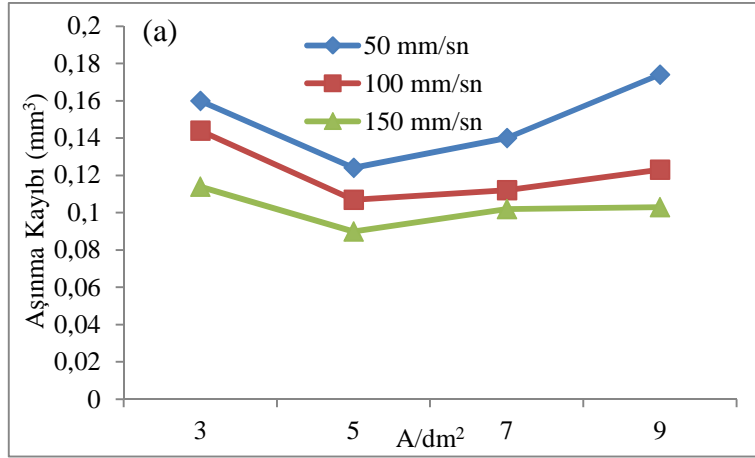
Grafiklerden ayrıca aşınma deneyi esnasında kullanılan farklı kayma hızlarının sürtünme katsayısına etkileri’de gözlemlenebilmektedir. DC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakalarının sürtünme katsayıları incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısının 150 mm/sn hızda meydana geldiği, akım yoğunluğu için ise 5 A/dm^2 de olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aşınma test hızının artması ile birlikte sürtünme katsayısında önemli düşüşler olduğu Şekil 5.25 a’ dan anlaşılmaktadır. PC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabaksının sürtünme katsayısı incelendiğinde ise benzer durum söz konusudur. Test hızının artması ile birlikte sürtünme katsayısında belirgin bir düşüş olduğu görülmektedir (Şekil 5.25 b). PRC akım türünde üretilen Ni-Co kaplamalarda aşınma test hızının artması ile birlikte sürtünme katsayısında düşüş belirlenmiştir. PRC akım türünde üretilen numunelerin üretiminde kullanılan farklı akım yoğunluklarının sürtünme katsayısına etkileri incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısının ortalama 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilen numune olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.25 c).



Şekil 5.25. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ortalama akım yoğunluğu Sürtünme katsayısı grafikleri.

Sürtünme katsayıları ve EDS analizleri birlikte incelenmiş yapı içerisindeki Co miktarının artışına bağlı olarak sürtünme katsayısının da azaldığı sonucuna varılmıştır. Wnag ve arkadaşları Ni-Co sisteminde yapı içerisindeki Co miktarının artması ile sürtünme katsayısında düşüş olduğunu belirtmiştir. Literatürde bu düşüşün nedeni Co miktarının % 49 un üzerindeki değerlerde yapı içerisinde bulunması durumunda hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapıların oluşmasına, % 49'nın altında olması durumunda ise Co'ın yüzey merkezli kübik yapının içerisine girmesine ve yapıda mukavemet artışı sağlamasına sebep olduğu ifade edilmiştir [96]. Sürtünme katsayısında önemli parametrelerden olan yüzey pürüzlülüğü ve sertlik grafikleri incelendiğinde en düşük yüzey pürüzlülüğü ve en yüksek sertlik değerlerinin ortalama 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilen Ni-Co kaplamalarının verdiği görülmüştür. Sertliğin yüksek ve yüzey pürüzlülüğünün düşük olması sürtünme katsayısını düşürmüştür. Sertlik, yüzey pürüzlülüğü ve sürtünme katsayısı grafikleri birlikte incelendiğinde sertliğin düşmesi ve/veya yüzey pürüzlülüğünün artması ile sürtünme katsayısının arttığı tespit edilmiştir. Su ve arkadaşları farklı akım türlerinin nano Co-W alaşım kaplamanın mikro yapı ve özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında aşınma testi esnasında elde ettikleri farklı sürtünme katsayısının yapı, sertlik ve yüzey pürüzlülüğünün farklılığına bağlamışlardır. Bunun nedenini ise yüksek sertlikteki ve düşük yüzey pürüzlülüğündeki yapının daha yoğun olması ile ilintilemişlerdir [118]. Benzer bir durumu Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada da tespit etmişlerdir; aşınma testlerinde uygulanan kayma hızı arttırıldığında Ni esaslı kaplama tabakasının sürtünme katsayısı düştüğünü raporlamışlardır [119].

Çeşitli akım türlerinde (DC, PC ve PRC) üretilmiş Ni-Co esaslı kaplama tabakasının ortalama akım yoğunluğunun aşınma esnasında oluşan hacim kaybı grafiği Şekil 5.26'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.26'da aşınma test hızının aşınma esnasında oluşan hacim kaybına etkileri verilmiştir.

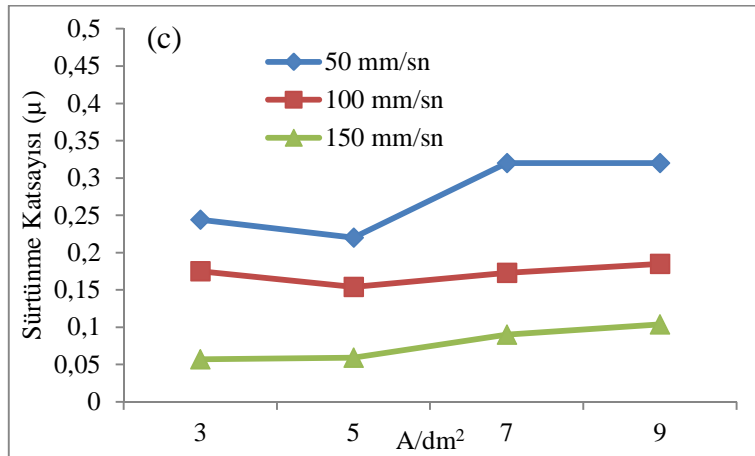
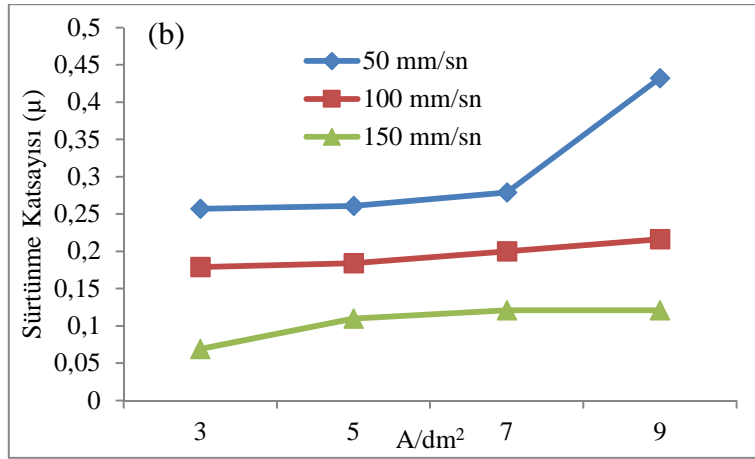
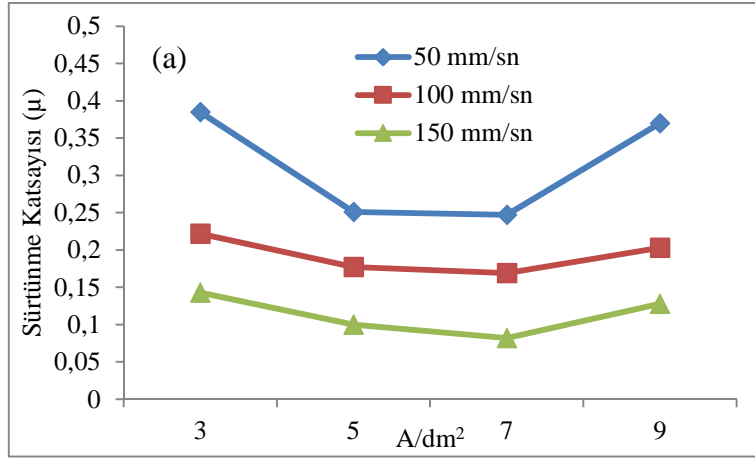


Şekil 5.26. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ortalama akım yoğunluğu aşınma kaybı grafikleri.

DC akım türünde üretilen kaplamalarda akım yoğunluğunun 3 A/dm^2 den 5 A/dm^2 ye çıkması ile aşınma esnasında Ni-Co kaplama tabakasındaki aşınma haciminde azalma olduğu, akım 5 A/dm^2 nin üzerinde, akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşınma hacim kaybının arttığı Şekil 5.26 a'dan görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 5.26 a'dan aşınma test hızının 50 mm/sn den 100 mm/sn ye çıkması ile kaplama tabakasındaki aşınma hacim kaybının belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Aşınma test hızının 100 mm/sn 'den 150 mm/sn 'ye çıkması ile benzer azalma davranışı devam etmiştir. Ancak aşınma test hızı 50 mm/sn den 100 mm/sn ye çıktığında oluşan azalma kadar fazla değildir.

PC akım türünde üretilen Ni-Co kaplama tabakasının üretimi esnasında uygulanan farklı ortalama akım yoğunluğunun aşınma hacim kaybına etkileri Şekil 5.26 b'de verilmiştir. PC akım türünde ortalama akım yoğunluğunun 3 A/dm^2 den 5 A/dm^2 'ye çıkması ile DC akım türünde üretilmiş kaplama tabakasına benzer olarak aşınma hacim kaybında kayda değer bir azalma görülmüştür. Ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm^2 nin üzerinde olduğu değerlerde akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşınma hacim kaybı da artmıştır. Ancak bu artış aşınma testi esnasında kullanılan 3 farklı sürtünme hızında eşit değildir. Sürtünme hızının artması ile birlikte Ni-Co kaplama tabakasındaki aşınma hacim kaybı artışı azalmıştır. Genel olarak PC akım türünde üretilen kaplamalarda aşınma test hızının artışı ile azalma olmakta ancak bu azalma DC akım türünde üretilen kaplamalar kadar belirgin değildir.

PRC akım türünde üretilen kaplamalarda da DC ve PC akım türünde üretilmiş kaplama tabakalarında olduğu gibi en düşük aşınma hacim kaybı ortalama akım yoğunluğu 5 A/dm^2 de üretilmiş numunede görülmüştür. Ni-Co kaplama tabakasının üretimindeki ortalama akım yoğunluğundaki artışla birlikte sürtünme esnasında yapıda meydana gelen hacim kaybının arttığı görülmektedir. PRC akım türünde üretilen numunenin kayma hızındaki değişimde DC ve PC akım türünde üretilen numunelerdeki benzer etkiyi yapmıştır (Şekil 5.26 c).



Şekil 5.27. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakası sürtünme katsayısı grafikleri.

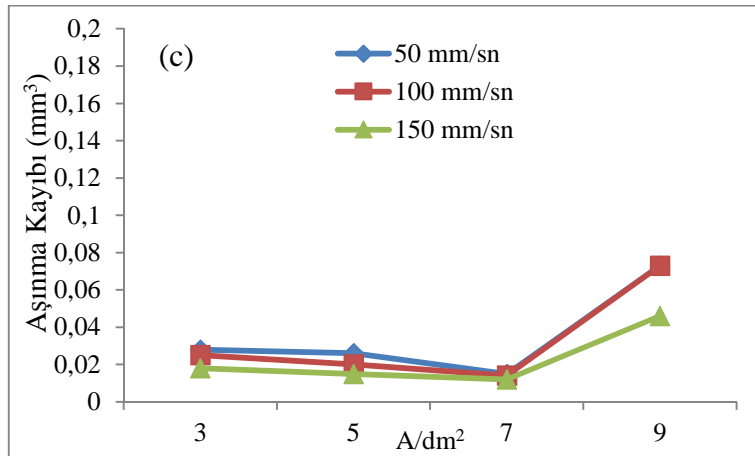
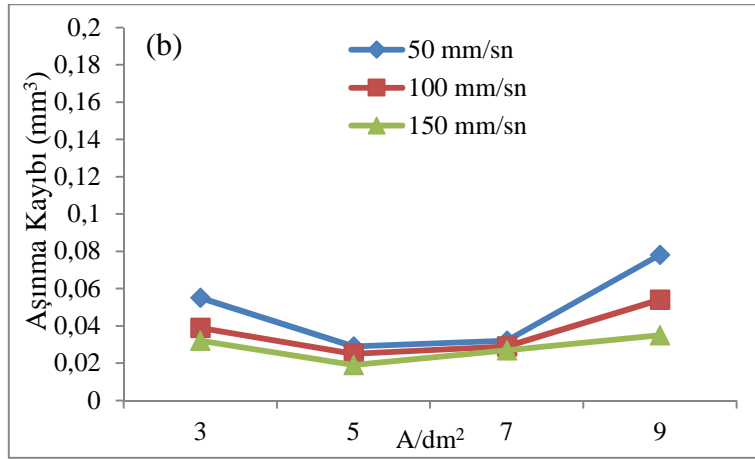
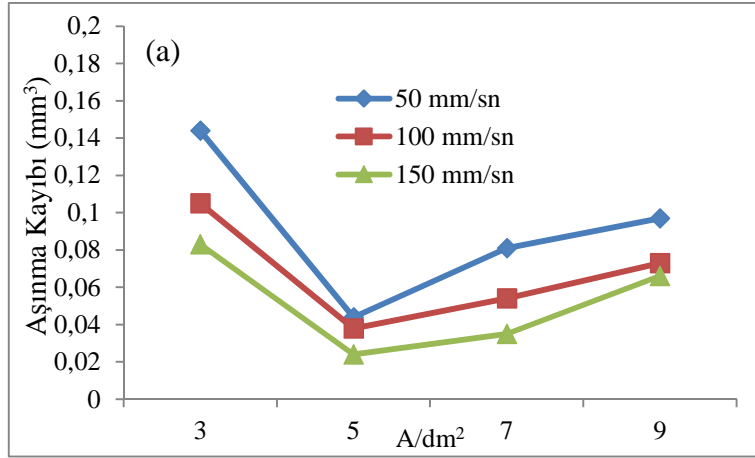
DC, PC, PRC akım türlerinde üretilen kaplamaların aşınma sonuçları birlikte incelendiğinde enyüksek hacim kaybı DC akım türünde üretilen numunelerde olurken endüşük hacim kaybı PRC akım türünde üretilen numunelerde üretildiği görülmektedir. Budurumun muhtemel nedeni yapısal incelemeler kısmında'da açıklandığı gibi PRC akım türünde üretilen kaplamaları DC ve PC akım türlerine göre daha kompakt bir yapıya sahip olmalarıdır.

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bu durumun nedenini YMK yapıdaki Ni kafesi içerisine giren Co elementinin sertliği artırmasına ve bu yollarda aşınma direncinin arttığına bağlamışlardır [96]. Yapı içerisindeki en fazla Co'ın 5 A/dm^2 ortalama akım yoğunluğunda üretilen numunede olduğu EDS sonuçları incelendiğinde açıkça görülmektedir.

Ni-Co katı eriyik kaplama tabakasına MWCNT katkısının etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda Ni-Co kaplama tabasında olduğu gibi kaplama tabakası üretim parametrelerinden olan ortalama akım yoğunluğu sürtünme katsayısı Şekil 5.27'de verilmiştir.

DC akım türünde üretilen MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kompozit kaplama tabakalarının farklı test hızlarındaki sürtünme katsayısı incelendiğinde 5 A/dm^2 de üretilmiş numunenin sürtünme katsayısının endüşük değere sahiptir (Şekil 5.27 a). Üretim esnasında akım yoğunluğunun 5 A/dm^2 nin üzerine çıkması aşınma testi esnasında sürtünme katsayısında artışa neden olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Farklı hızlarda yapılan aşınma testi neticesinde test hızının artmasının sürtünme katsayısını düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuç Şekil 5.27 a'da açıkça görülmektedir.

PC akım türünde yapılan aşınma testi sonuçları Şekil 5.27 b'de verilmiştir. PC akım türünde ve bu çalışma kapsamında üretilen MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kompozit tabakanın sürtünme katsayısı üretim ortalama akım yoğunluğunun artması ile arttığı görülmektedir. Bununla birlikte test hızının artması tıpkı DC akım altında üretilmiş kompozit kaplama tabakasında olduğu gibi sürtünme katsayısını azalttığı görülmüştür.



Şekil 5.28. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakası aşınma kaybı grafikleri.

Şekil 5.27 c’de PRC akım türünde üretilmiş kompozit kaplama tabakasının aşınma testi sonuçları görülmektedir. Bu 3-7 A/dm² ortalama akım yoğunluğunda üretilen numunelerde akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte sürtünme katsayısında yükselme görülmektedir. Ortalama akım yoğunluğunun 9 A/dm² çıkması ile birlikte sürtünme katsayısında artış görülmüştür. Yine test hızının artmasının sürtünme katsayısını düşürdüğü görülmüştür. Benzer bir durumu Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ni esaslı kompozit malzemenin sürtünme katsayısının düştüğünü tespit etmişlerdir [119].

MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kompozit kaplama tabakasının aşınma testi sonucu oluşan hacim kaybı grafikleri Şekil 5.28 a-c’de verilmiştir. DC akım türünde üretilen Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama aşınma testinde uygulanan bütün hızlarda en düşük aşınma hacim oranını 7 A/dm²’de üretilen numune vermiştir. Akım yoğunluğu 3-7 A/dm² arasında üretilmiş numunelerin üretim akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşınma hacim kaybında düşüş meydana gelmiştir. DC 9 A/dm² üretim akım yoğunluğuna sahip numune 7 A/dm² üretim akım yoğunluğuna sahip olan numune ile kıyaslandığında daha yüksek aşınma hacim kaybı sergilediği Şekil 5.28 a’dan görülmektedir. Test hızının artmasının aşınma hacim kaybını düşürdüğü grafikten görülmektedir (Şekil 5.28 b).

PC akım türünde üretilen MWCNT katkılı kompozit kaplama tabakasının aşınma testi sonucunda oluşan hacim kayıpları incelendiğinde numunelerin üretimindeki ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşınma hacim kaybının arttığı Şekil 5.28 b’den görülmektedir. Aşınma test hızının artması aşınma hacmini azalttığı yine aynı grafikten anlaşılmaktadır.

PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kaplama tabakasının aşınma hacim kaybı görülmektedir. Ortalama akım yoğunluğunun 3-7 A/dm² olduğu şartlarda akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşınma hacim kaybının arttığı görülmektedir. Aşınma test hızının 50 mm/sn den 100 mm/sn ye çıkması ile birlikte aşınma hacim kaybında belirgin bir azalış olduğu grafikten görülmektedir. Bununla birlikte test hızının 100 mm/sn’den 150 mm/sn ye çıkarılması aşınma hacim kaybına belirgin bir etki yapmamış ve aşınma hacim kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bakır altlıklar üzerine kaplanan Ni-Co katı eriyik kaplama tabakası ve

MWCNT katkılı Ni-Co matrisli kopolit kaplama tabakasının aşınma testi sonuçları birlikte incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. MWCNT takviyeli kaplama tabakasının aşınma testi esnasında ortaya çıkan sürtünme katsayısının Ni-Co tabakanın sürtünme katsayısına göre kısmen yüksek olduğu Şekil 5.25 ve Şekil 5.27 dikkatlice incelendiğinde görülmektedir. Bu durum MWCNT takviyeli kompozit kaplama tabakasının yüzey pürüzlülüğünün yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

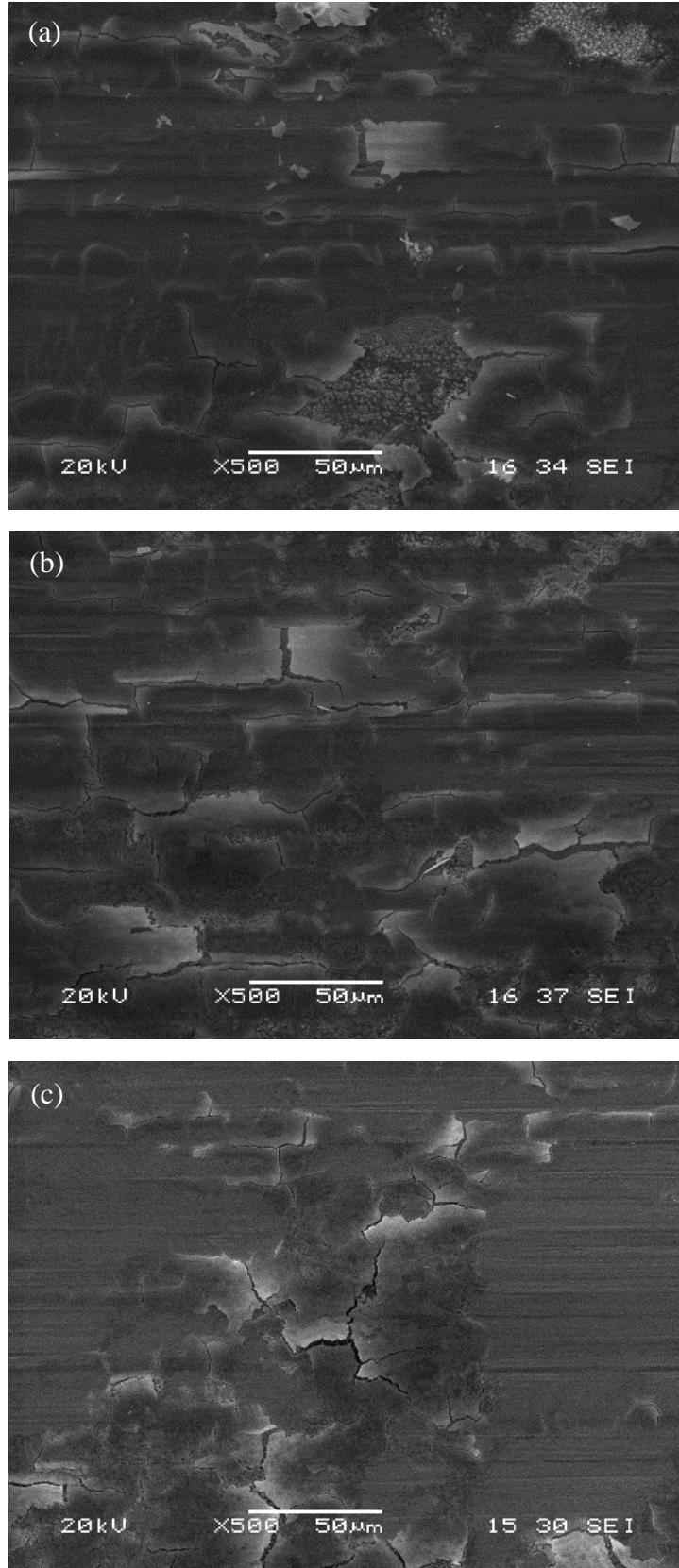
Şekil 5.26 ve Şekil 5.28’de sırası ile Ni-Co kaplama tabakalarının ve Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakasının aşınma hacim kayıpları verilmiştir. Grafikler dikkatlice incelendiğinde MWCNT katkısının aşınma direncini belirgin bir şekilde artırdığı görülmektedir. Bu durum Ni-Co/MWCNT kompozit tabakasının başarılı bir şekilde üretildiği ve MWCNT’lerin yapı ile birleşimin iyi olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı kompozit malzemelerde amaçlanan yük transferi mekanizmasının başarılı bir şekilde oluştuğu sonucuna varılmıştır. Arai ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada elektrodpozisyon yöntemi kullanarak Co alaşımının içerisine MWCNT ilave etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada yapı içerisine MWCNT ilavesinin aşınma direncini artırdığını rapor etmişlerdir [120]. Bunun yanında aşınma esnasında temas noktalarında oluşan yüksek ısınma bazı karbon nanotüplerin yapısının bozularak grafit yapısına dönüşmesi sonucunda arayüzeyde yağlayıcı olarak davranması’da aşınma kaybının düşmesinde önemli bir faktördür. Aşınma izlerinden alınan Raman analizi kısmında MWCNT yapısının grafit yapısına dönüşümü açıklanmıştır. Shi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Ni-Co ve Ni-Co/CNT kaplama tabakasının aşınma davranışlarının incelediklerinde bizim çalışmamızda olduğu gibi Ni-Co/CNT kompozit tabakasının daha yüksek aşınma direncine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumun nedeni olarak yapı içerisindeki MWCNT’ler aşınma testi sırasında arayüzeyde yağlayıcı karbon tabakasını oluşturduğunu ve bu yağlayıcı tabakanın aşınma direncini belirtmişlerdir [2, 121].

5.2.2. Aşınma mekanizmaları

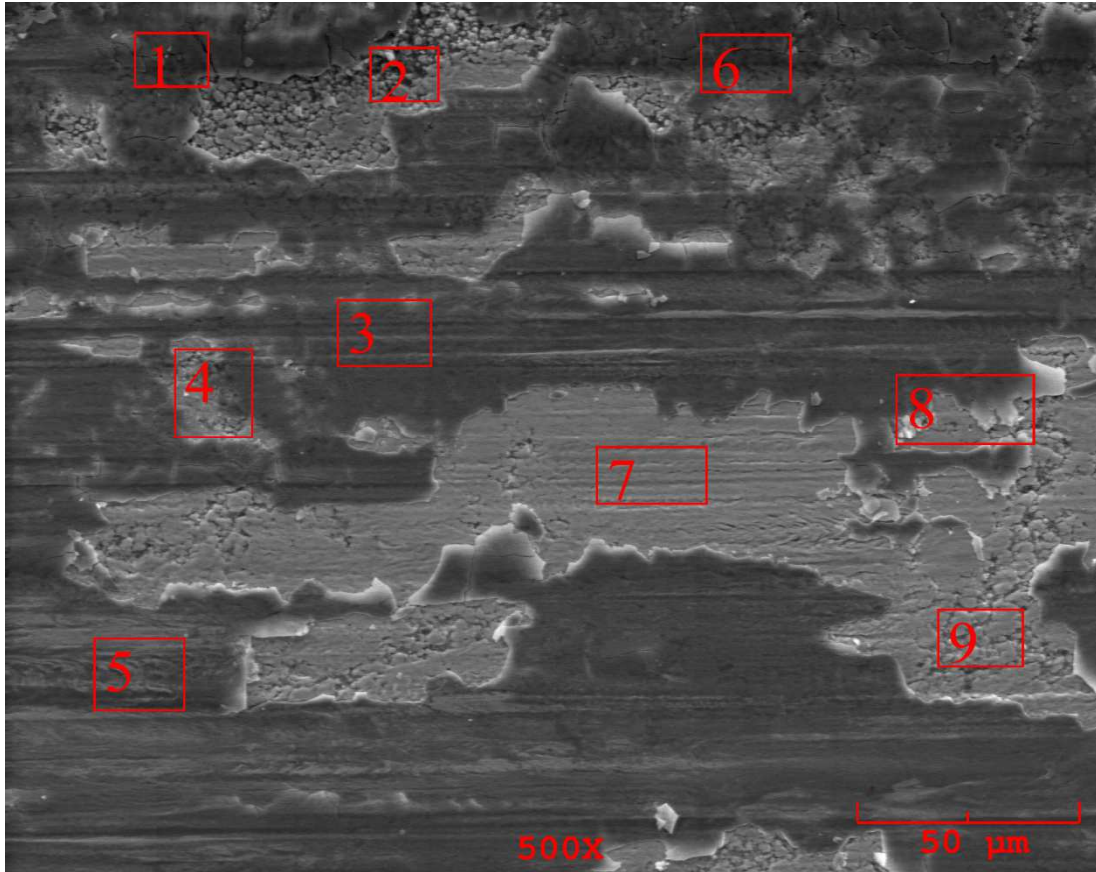
Ni-Co katı eriyik kaplama tabakasının aşınma yüzeyleri incelendiğinde aşınma izinin morfolojisinden anlaşılacağı gibi; kaplama yüzeyinde etkiyen kuvvetler nedeniyle oluşan plastik deformasyon mikro çatlak oluşumuna neden olmuştur. Kaplama

yüzeyindeki mikro çatlakların birleşmesi sonucunda da, tabakalar halinde kaplamanın yüzeyden ayrıldığı yani aşınma türünün delaminasyon şeklinde olduğu görülmüştür. Şekil 5.29'da Ni-Co katı eriyik kaplama tabakasına ait farklı kayma hızlarına ait aşınma izlerinin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri verilmektedir. Kayma hızı arttırıldığında mikro çatlaklarla kendini gösteren bir plastik deformasyonda azalma gözlenmiştir. Kayma hızı artıkça numune yüzeylerinden kalkan tabaka miktarının büyüklüklerinin azaldığı görülmüştür.

Kayma hızının artması ile birlikte aşınma mekanizmasının delaminasyon hakim aşınma karakterinin değiştiği, mekanizmada kısmi delaminasyon olmasının yanında oldukça ince karakterde olan yivlerin oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. DC yöntemi ile üretilen kaplamalarda artan kayma hızının bu şekilde değişime yol açması yüzeyde oksitlenmeye ve oluşan tribo oksitlerin kararlılığına bağlıdır. Artan kayma hızı yüzeyde daha fazla oksidasyona yol açmakta ve aşınma mesafesinin artışı ile yorulma ile kopan oksitlerin yüzeyde abrasif izler oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Ko ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektrolitik yöntem ile ürettikleri sert krom ve termal sprej yöntemi ile ürettikleri WC-10 Co-4Cr kaplamaların Al-Ni-bronz alaşımına karşı atmosfer şartlarında farklı sıcaklıklarda aşınma testine tabi tutmuşlardır. Kayma hızının artması ile sürtünme katsayında ve aşınma oranında azalmalar tespit etmişlerdir. Bu durumun başlıca nedeni olarak kayma hızının artması ile yüzeydeki oksit oluşumu ve yüzeyde oluşan deformasyon sertleşmesinin etkin olduğunu bildirmişlerdir [122]. Aşınma sonrası yüzeyi daha iyi analiz edebilmek için yüzeyden farklı görünen yerlerden bölgesel EDS analizleri alınmış ve bölgesel olarak elementel değişim incelenmiştir. Üzerinden EDS bölgeleri seçilen SEM fotoğrafı, EDS analiz bölgeleri ve bölgelerdeki elementel oranları Şekil 5.30'da verilmektedir. Aşınma esnasında deformasyona uğramış çatlak oluşmuş ama henüz yüzeyden ayrılmamış 1, 3, 5 ve 6 nolu bölgelerin elementel sonuçları incelendiğinde oksijen miktarının yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.29. DC akım altında 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda a) 50, b) 100 ve c) 150 mm/sn hızda yapılan aşınma deneyi sonrası yüzeyde oluşan aşınma izlerinin SEM fotoğrafları.



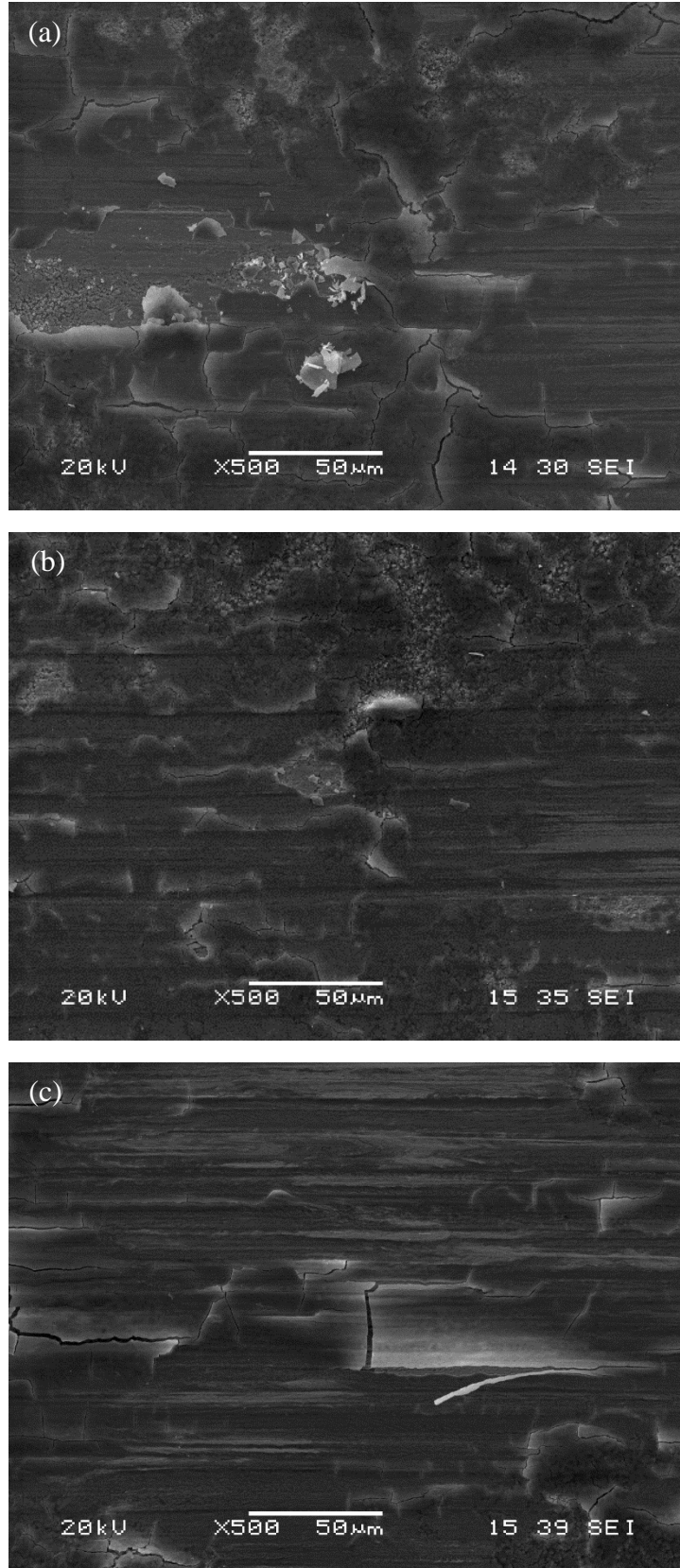
	% Atomik Oran								
Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O	57.617	28.854	45.877	36.411	41.768	49.885	5.273	39.225	19.607
Al	2.137	0.590	1.462	1.013	2.080	0.902	0.230	0.707	0.912
Co	27.946	46.959	36.654	41.902	37.494	35.031	66.087	41.051	53.473
Ni	12.300	23.597	16.007	20.675	18.659	14.182	28.410	19.017	26.008
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

Şekil 5.30. DC akım türünde 7 A/dm^2 akım yoğunluğunda Ni-Co kaplanmış ve 100 mm/sn kayma hızında aşınma testine tabi tutulmuş numunenin aşınma izi SEM fotoğrafı ve EDS analizi sonuçları.

Bu bölgelerdeki yüksek oksijen miktarı sürtünme esnasında ara yüzeyde oluşan oksitlenmeyi göstermektedir. Aşınma esnasında oluşan oksitlenmenin nedeni yukarıda ayrıntılı olarak açıklamıştık. Aynı zamanda bu bölgelerde aşındırıcı bilyeden numune yüzeyine transfer olan Al elementinin diğer bölgelere nazaran göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Oluşan oksit tabakası numunenin sertliğinde ve aşınma direncinde artış meydana getirmekte ve karşıt malzemenin daha fazla aşınmasına neden olmaktadır. Tabaka kalkmış 2, 7 ve 9 nolu bölgelerden alınan EDS sonuçlarında oksijen miktarının düşük olduğu görülmektedir. Tabaka kalkması sonucu açığa çıkan

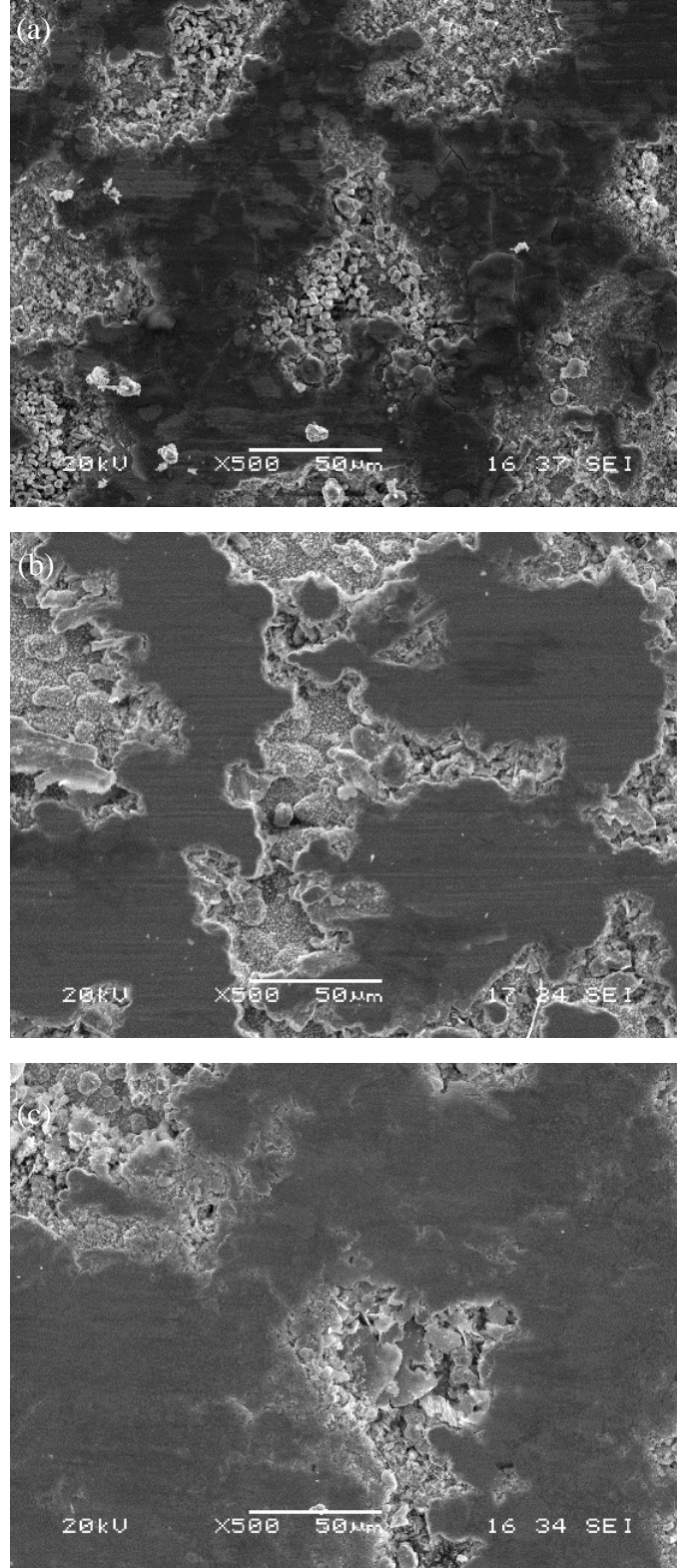
yeni yüzeylerin oksitlenmesinin diğer bölgelere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Deformasyon ve yüksek sıcaklığın etkisi ile yüzeyden kopması tamamlanmamış 4 ve 8 numaralı alanların analizi incelendiğinde oksijen miktarının 1, 3, 5 ve 6 nolu bölgelere göre az olduğu ancak tabaka kalkmış 2, 7 ve 9 nolu bölgelere göre fazla olduğu sonucu elde edilmiştir.

DC, PC ve PRC akım türünde ortalama 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının 50 mm/sn kayma hızında yapılmış aşınma yüzeyi SEM fotoğrafı Şekil 5.31 a-c'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde yüzeye etkiyen kuvvetler neticesinde oluşan plastik deformasyon, bu plastik deformasyon sonucu yüzeyde oluşan mikro çatlaklar ve bu mikro çatlakların birleşmesi sonucunda yüzeyden kopmuş malzeme bölgeleri görülmektedir. DC akım türünde üretilen kaplama tabasında oluşan aşınma yüzeyinde delaminasyon türü aşınmanın ilk belirtisi olan mikro çatlaklar çok yoğun olduğu ve delaminasyon (bu çatlakların ilerlemesi) sonucunda yüzeyden malzeme kopmuş bölgeler olduğu görülmektedir (Şekil 5.31 a). PC akım türünde üretilen kaplama tabakasında yüzeydeki mikro çatlaklar ve deformasyon izleri birlikte görülmektedir. Ancak mikro çatlakların ve yüzeyden malzeme kopması sonucunda oluşan adacıklar DC akım türünde üretilen numunelere göre daha küçüktür. Aynı zamanda yüzeyde abrasif aşınma izleri şeklinde'de görülmektedir. PRC akım türünde üretilmiş kaplama tabakası incelendiğinde ise aşınma türünün delaminasyondan abrasif aşınma türüne dönüştüğü kısmen delaminasyonun ilk aşaması olan mikro çatlakların oluşturduğu adacıklar görülmektedir. DC, PC ve PRC akım türünde üretilen kaplamalarda oluşan aşınma izleri incelendiğinde; En yüksek deformasyonun DC akım türünde üretilen numunelerde gerçekleştiği en az deformasyon ise PRC akım türünde üretilen numunelerde gerçekleştiği Şekil 5.29'dan görülmektedir. DC akım türünde üretilen numunelerdeki aşınma izlerinde oluşan mikro çatlakların oluşturduğu adacıkların PC ve PRC akım türünde üretilmiş numunelerde oluşan adacıkara göre daha büyük olduğu görülmektedir. Aşınma sonuçları mikroyapı sonuçları ile birlikte incelendiğinde; PRC akım türünde üretilen numunelerin daha kompakt bir yapıya, yüksek sertliğe ve daha düzgün bir yüzey özelliklerine sahip olmasından dolayı aşınma direncinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.31. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde ortalama 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının 50 mm/sn kayma hızında yapılmış aşınma yüzeyi SEM fotoğrafları.

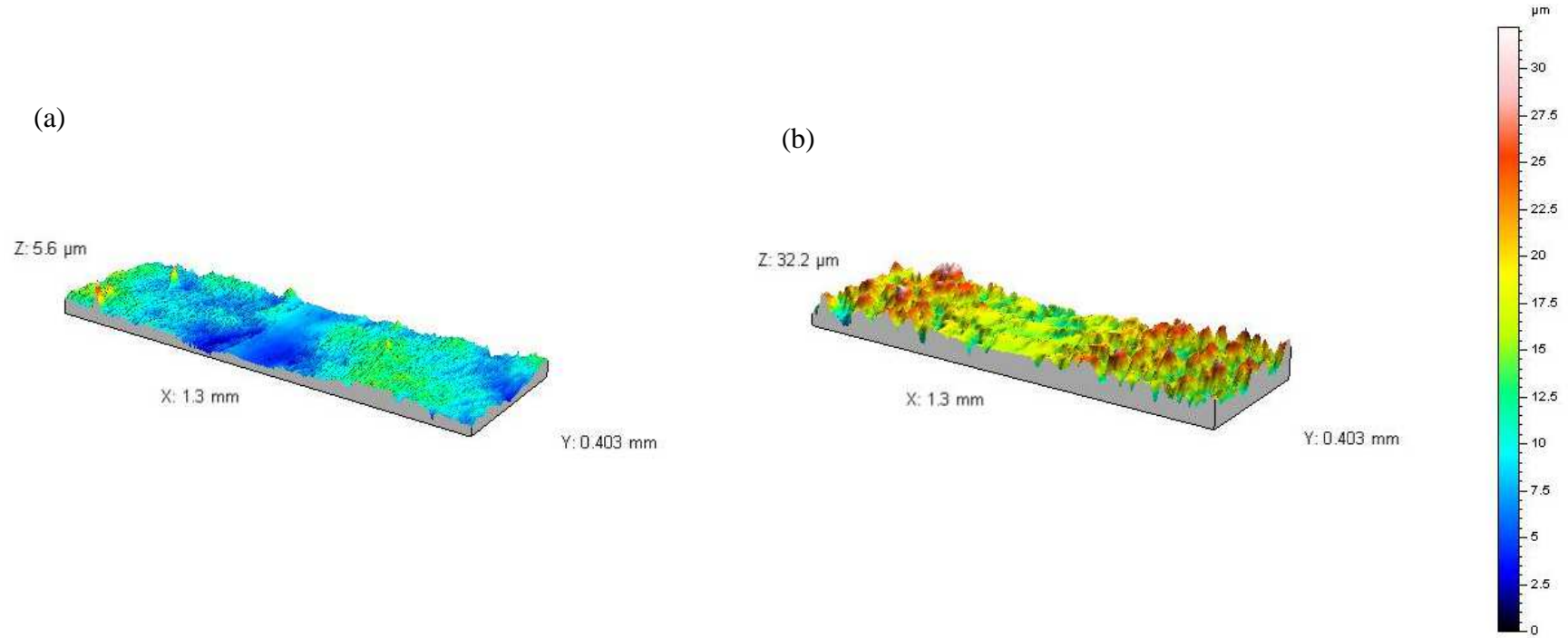
Farklı akım türlerinde (DC, PC ve PRC) 5 A/dm² akım yoğunluğunda MWCNT ilave edilmiş Ni-Co katı eriyik matrisli kompozit kaplama tabakalarına ait aşınma yüzeyi fotoğrafları Şekil 5.32 a-c'de verilmektedir. Yapılan MWCNT ilavesi ile yüzey pürüzlüğünün arttığını ve en yüksek yüzey pürüzlüğünün DC akım türünde en düşük ise PRC akım türünde üretilen numunede tespit edildiğini yukarıda bahsetmiştik. Şekil dikkatlice incelendiğinde aşınma esnasında yüzey pürüzlüğünden kaynaklanan tepeciklerin aşındığı belirlenmiştir. Aşınma sonucu oluşan parçacıklar yüzeydeki boşluklarda birikmiştir. DC akım türünde üretilen numunedeki aşınma yüzeyleri incelendiğinde aşınma esnasında yorulma çatlakları olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde ise oluşan yorulma çatlaklarının birleşerek delemantasyona neden olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 5.32 a'dan aşınma esnasında kopan parçacıkların aşınma yüzeyini kazıyarak yüzeyde daha fazla deformasyon oluşturduğu görülmektedir. PC akım türünde üretilen kaplama tabakalarının yüzey pürüzlüğü daha az olduğu için aşındırıcı bilye ile temas alanın DC ye göre daha fazla olduğu ve bunun sonucunda aşınan tepeciklerin alanın daha fazla olduğu Şekil 5.32 b'den görülmektedir. Mikro yapı incelemesi esnasında bahsettiğimiz gibi PC akım türünde üretilen numunede içerisine giren MWCNT miktarı ve kaplama tabakasının sertliği DC akım türünde üretilen numuneye göre daha yüksektir. MWCNT ve yüksek sertlik değeri yüzeyde çatlak oluşumunu zorlaştırmıştır. Aşınma yüzeylerinde deformasyon sonucu oluşan çatlakların miktarı DC akım türünde üretilmiş numunenin yüzeyine göre çok düşüktür. PRC akım türünde üretilen numune en düşük yüzey pürüzlülüğüne, en yüksek sertlik değerine sahip olduğu ve yapı içerisinde en fazla MWCNT ihtiva ettiğinden önceki bölümlerde bahsetmiştik.



Şekil 5.32. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde ortalama 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının 50 mm/sn kayma hızında yapılmış aşınma yüzeyi SEM fotoğrafları.

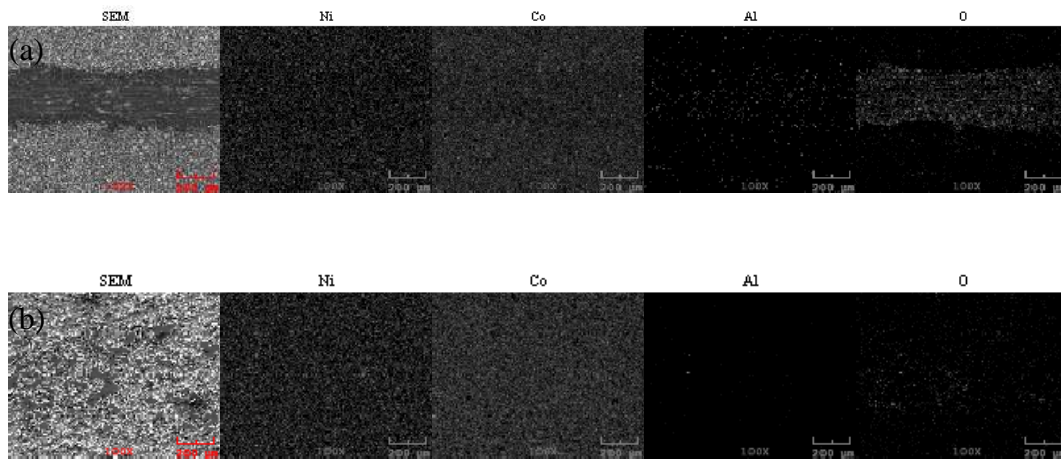
PRC akım türünde üretilen numunenin aşınma yüzeyi incelendiğinde DC ve PC akım türlerinde üretilen numunelere göre daha düzgün bir aşınma yüzeyi görülmektedir. Yüksek sertlik, düşük yüzey pürüzlüğü ve yüksek MWCNT miktarı yüzeyde oluşan deformasyonu ve çatlak oluşumunu azalttığı tespit edilmiştir. Aşınma izinde yüzey pürüzlüğünden kaynaklanan boşlukların daha az olması dolayısı ile aşındırıcı ile numune temas yüzeyinin daha fazla olması dolayısı ile temas yüzeyindeki birim alana düşen yük miktarının azalması yüzeyde oluşan deformasyonu azaltmıştır. PC ve PRC akım türlerinde MWCNT miktarının artması aynı zamanda ara yüzeyde yağlanmanın oluşmasına neden olmakta bu durum aşınma özelliklerini iyileştirmektedir. Aşınmış yüzeylerin Raman analizi sonuçları incelenirken MWCNT'lerin ara yüzeyde nasıl yağlayıcılık yaptığı geniş olarak açıklanmaktadır.

PC akım türünde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının 100 mm/sn kayma hızında yapılan aşınma deneyi esnasında yüzeyde oluşan değişim üç boyutlu profilometre yardımı ile incelenmiştir. Yapının ve aşınma izinin ve yapının üç boyutlu topoğrafik görüntüsü Şekil 5.33 a-b'de verilmektedir. Önceki bölümlerde bahsedilen MWCNT ilavesinin yüzey pürüzlüğüne olan etkisi burada daha iyi görülebilmektedir. Aşınma izleri incelendiğinde Ni-Co kaplama tabasında oluşan aşınma izi Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabasında oluşan ize göre çok daha düzgün olduğu görülmektedir. Aşındırıcı bilyenin MWCNT katkılı kompozit tabakada daha geniş temas alanına sahip olduğu görülmekte ve aşınma derinliğinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.



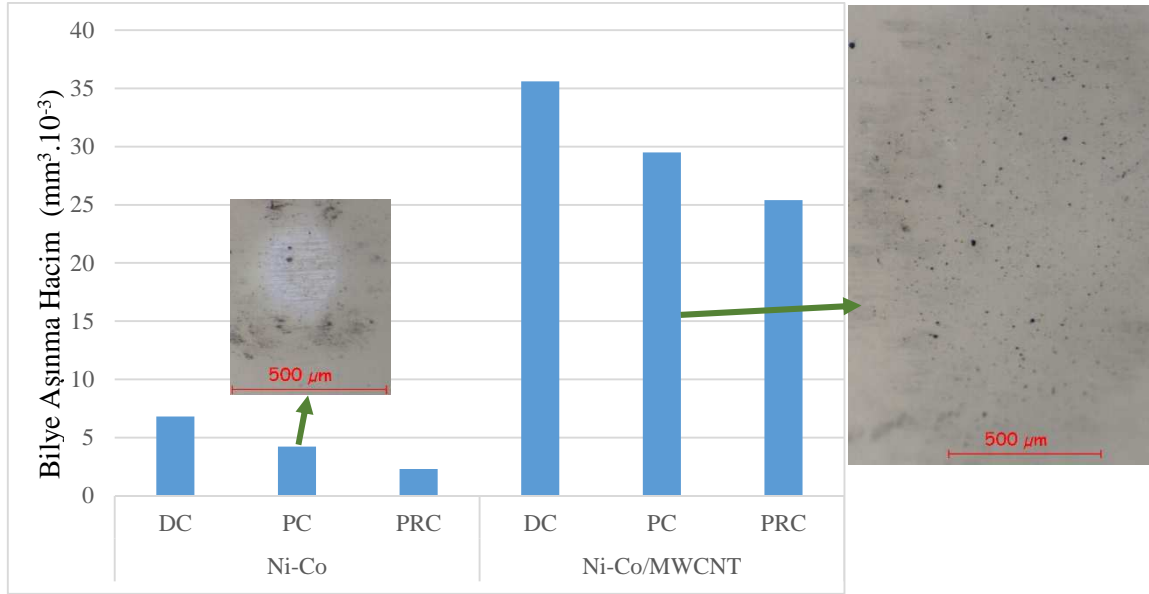
Şekil 5.33. PC akım türünde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş a)Ni-Co, b)Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının 100 mm/sn kayma hızında yapılan aşınma deneyi sonrası yüzey profili.

Aşınma testi sonrası aşınma izlerine EDS-map yöntemi kullanılarak elementel haritalama yapılmıştır. DC akım türünde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co ve MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplama tabakalarının EDS-map analizleri Şekil 5.34 a-b’de verilmiştir. EDS map sonuçları incelendiğinde yukarıdaki diğer aşınma sonuçlarına benzer olarak MWCNT takviye edilmiş kaplama tabakasındaki aşınma testinden etkilenmiş alan takviyesiz Ni-Co kaplama tabasına göre daha fazladır. Malzeme yüzeyinde bulunan Al elementi ise aşınma esnasında aşındırıcı olarak kullanılan Al_2O_3 den gelmektedir. Aşınma testi esnasında karşıt malzemedeki kaplama yüzeyine geçen Al miktarı katkısız Ni-Co kaplamada MWCNT takviye edilmiş kaplama tabakasına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Aşınma izindeki oksijen miktarı incelendiğinde yine Al elementine benzer bir durum olduğu katkısız Ni-Co esaslı kaplama tabakasında daha yoğun bir oksijen elementi izi olduğu görülmektedir. Al ve O elementlerindeki bu durumun muhtemel nedeni yapı içindeki MWCNT nin aşınma esnasında yağlayıcı olarak davranışından dolayı katkısız Ni-Co kaplama tabakasına göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olmasıdır. Dolayısı ile aşındırıcı malzemede daha az deformasyona neden olması, kaplama tabakasında ise yeni kaplama yüzeyinde sürtünmeden dolayı oluşan ısınmanın daha az olması nedeni ile daha az oksitlenmenin olmasıdır.



Şekil 5.34. DC akım türünde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş a) Ni-Co ve b) MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplama tabakalarının EDS map analizleri.

Aşınma esnasında aşındırıcı olarak kullanılan Al_2O_3 bilyelerin aşınma yüzeyleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarında oluşan bilyelerdeki aşınma hacim kayıpları hesaplanmıştır. Ortalama $5 A/dm^2$ akım yoğunluğunda üretilmiş kaplamaların aşınması esnasında kullanılan aşındırıcı bilye üzerinde oluşan aşınma hacim kaybı grafiği Şekil 5.35’de verilmektedir. Ayrıca şekil de Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının aşınma testi esnasında yüzeylerinde oluşan deformasyon izleri de verilmektedir. Grafik ve deformasyon izleri incelendiğinde MWCNT katkılı numunelerin aşınmasında kullanılan bilyedeki aşınma miktarı katkısız Ni-Co kaplama tabakasına göre yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte grafikten Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarının üretiminde kullanılan akım türleri aşınma esnasında aşındırıcı bilye üzerinde oluşan deformasyonu etkilemiştir. DC akım türünde üretilen numune en geniş alana sahip aşınma izi oluştururken PRC akım türünde üretilmiş numune ise en düşük aşınma izi alanın sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçları daha önce verilen diğer sonuçlar ile karşılaştırdığımızda Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabasının sertlik ve yüzey pürüzlüğünün fazla olması MWCNT ilaveli numunenin oluşturduğu izin daha geniş olmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Akım türünün DC, PC ve PRC şeklinde değişmesi yüzey pürüzlüğünü düşürmektedir. MWCNT katkılı kompozit tabakalarda ise akım türünün bahsedildiği gibi değişimi yapı içerisine giren MWCNT miktarını arttırdığını daha önce belirttik. Yapı içerisindeki MWCNT’ nin bir kısmının aşınma esnasında oluşan yüksek ısı nedeni ile yapısının bozulduğunu ve bu durumun ara yüzeyde yağlayıcılara neden olarak aşınma direncini arttırdığından bahsetmiştik. Bu bilgiler ışığında sonuçların daha önce elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.35. DC, PC ve PRC akım türünde ortalama 5 A/dm²'de üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının ve MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının aşınması esnasında aşındırıcı Al₂O₃ bilyede oluşan aşınma hacim kaybı grafiği ve aşınmış yüzey fotoğrafları

5.2.3. Aşınmış yüzeylerin raman spektroskopisi

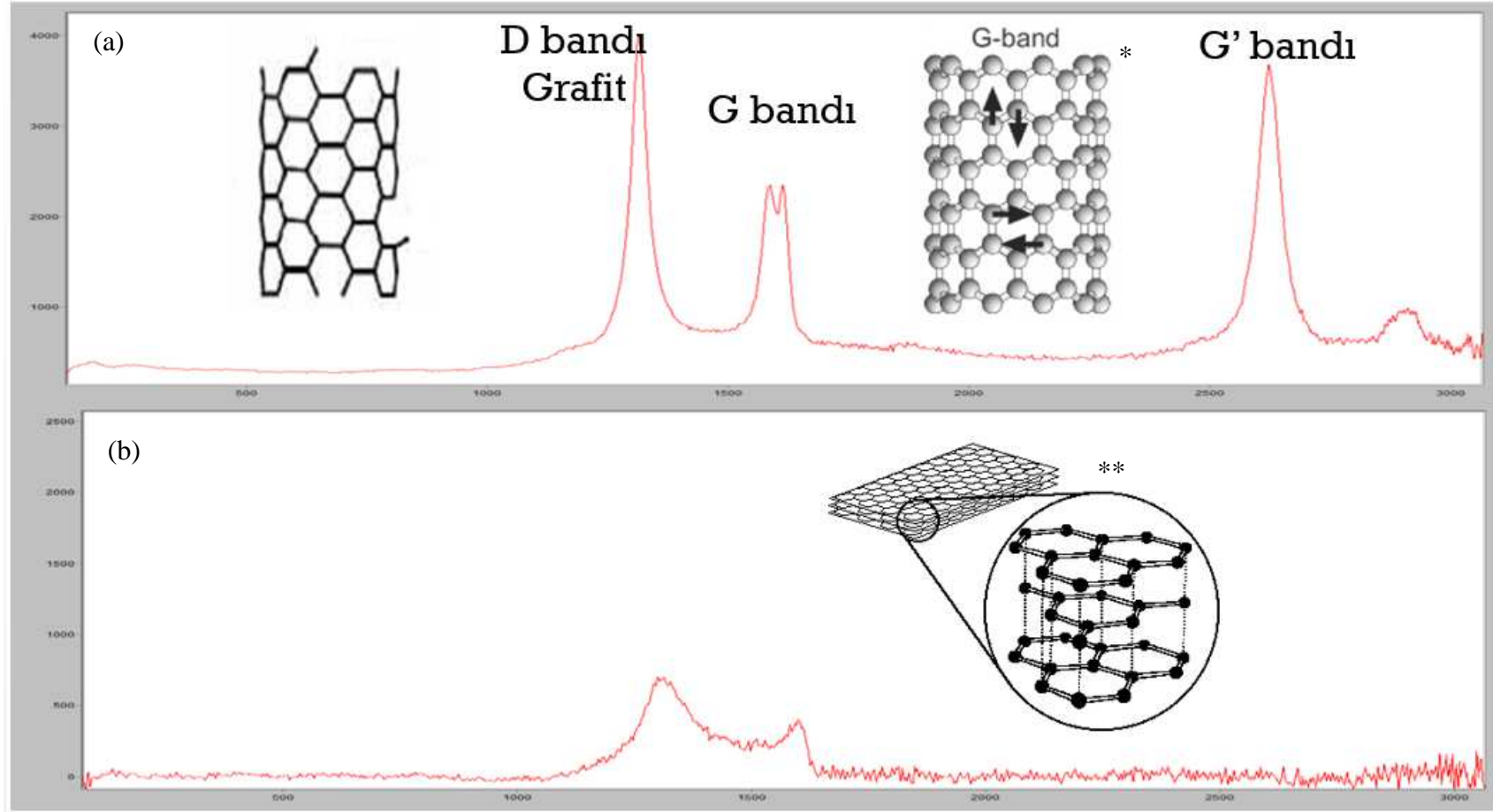
DC akım türünde ortalama 5 A/dm² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT takviyeli Ni-Co kompozit kaplama tabakalarından ve aşınma izlerinden alınan Raman analizi sonuçları sırası ile Şekil 5.36'da verilmiştir. Raman analizi genellikle moleküler yapıdaki malzemeleri inceleyebildiği için katkısız Ni-Co kaplama tabakası üzerinde Raman analizi yapılmamıştır [123]. Şekil 5.36 a da 1349 cm⁻¹, 1583 cm⁻¹ ve 2710 cm⁻¹ MWCNT ye ait üç adet pik görülmektedir.

Borkar ve arkadaşlarının MWCNT takviyeli Ni matrisli kompozit kaplamalar üzerine yaptığı çalışmada bu piklerin SEM ve EDS yoluyla tespitinin çok zor olan MWCNT lere ait olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda 1353.7 cm⁻¹ MWCNT yapısındaki D bandına 1585.5 cm⁻¹ ve 2709 cm⁻¹ deki piklerin ise G bantlarına ait olduğunu raporlamışlardır [33]. Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1350 cm⁻¹ deki D bandındaki pikin genellikle MWCNT' ün bitimini ve eğilmiş grafit tabakada bulunan kusurları gösterdiğini bildirmiştir. Ayrıca D bandının MWCNT düzensiz yapıyı veya küçük kristaliniteye sahip sp² ağını (grafit yapısındaki) ve MWCNT nin bitimindeki boyut etkisini göstermekte olduğunu söylemişlerdir. Yapı ile bağ yamak için MWCNT

lerin uçlarında ve grafit eğrisindeki kusurların göstergesi olduğunu belirtmişlerdir [124].

Aynı zamanda D bandının sp^3 yapısındaki karbon empüritelere karşı hassas olduğunu bildirmişlerdir. G bandı ise grafit yapısındaki sp^2 bandını göstermektedir. G ve D bandlarının yoğunluğunun karbon nanotüpün kusur miktarı ile doğrudan ilişkili olduğunu bildirmişlerdir.

Kompozit kaplama tabakası yüzeyinden ve aşınma izinden alınan Raman sonuçları kıyaslandığında aşınmış izden alınan spekturumda D bandındaki 2710 cm^{-1} pikinin yok olduğu görülmektedir (Şekil 5.36). D ve G bandında bulunan piklerin sırası ile 1349 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Bu değişiklikler yukarıdaki literatür bilgileri ışığında incelendiğinde aşınma esnasında oluşan mekanik etkiler ve sürtünme esnasında oluşan yüksek sıcaklık etkisi ile MWCNT'lerde yapısal kusurlar meydana gelmiştir. Bu kusurlar bazı MWCNT'lerin yapısının bozulmasına ve grafit benzeri bir yapıya dönmesine neden olmuştur. Aşınma ve Raman sonuçları birlikte incelendiğinde grafit benzeri bu yapıların arayüzeydeki aşınma kaybını azalttığı belirlenmiştir.



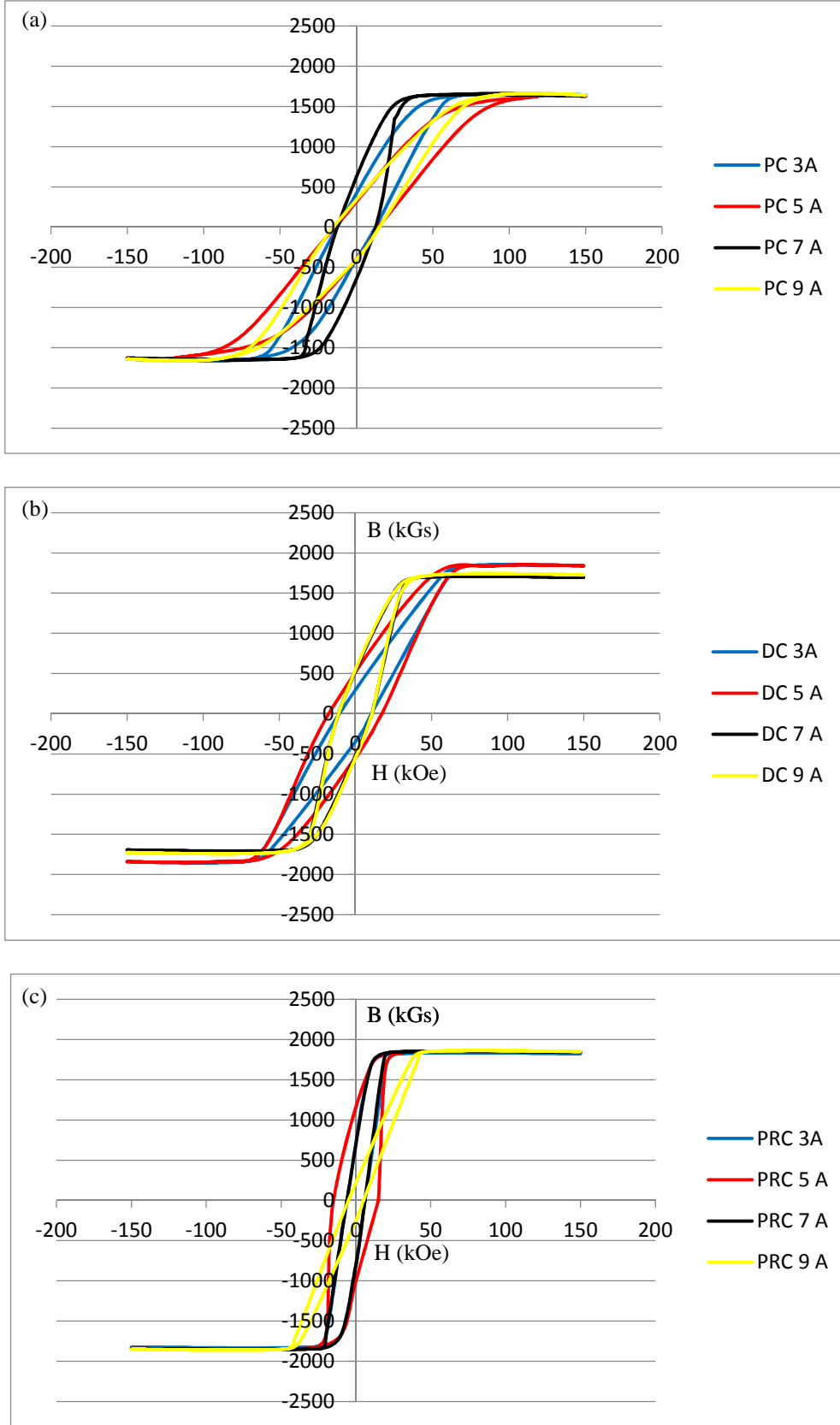
Şekil 5.36. DC akım türünde 5 A/dm² akım yoğunluğunda üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kaplama tabasından a) genel yüzeyinden ve b) aşınma izinden alınmış Raman analizi grafiği ([*125, **126]).

5.3. Kaplama Tabakalarının Manyetik Analizleri

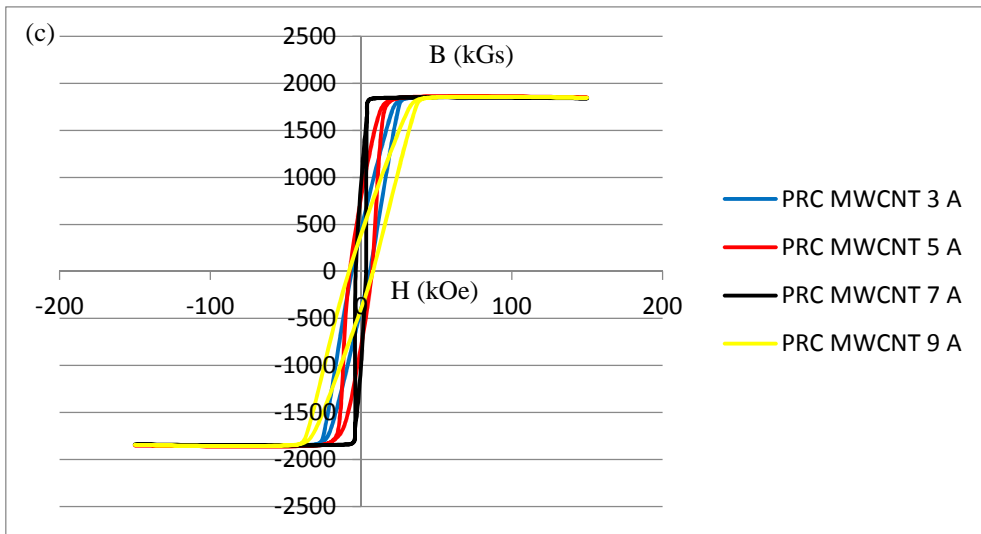
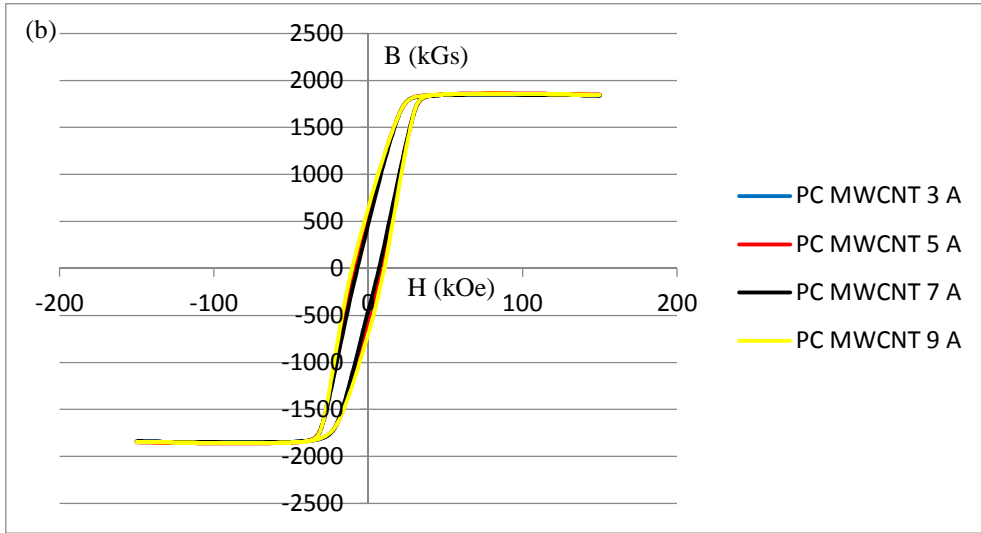
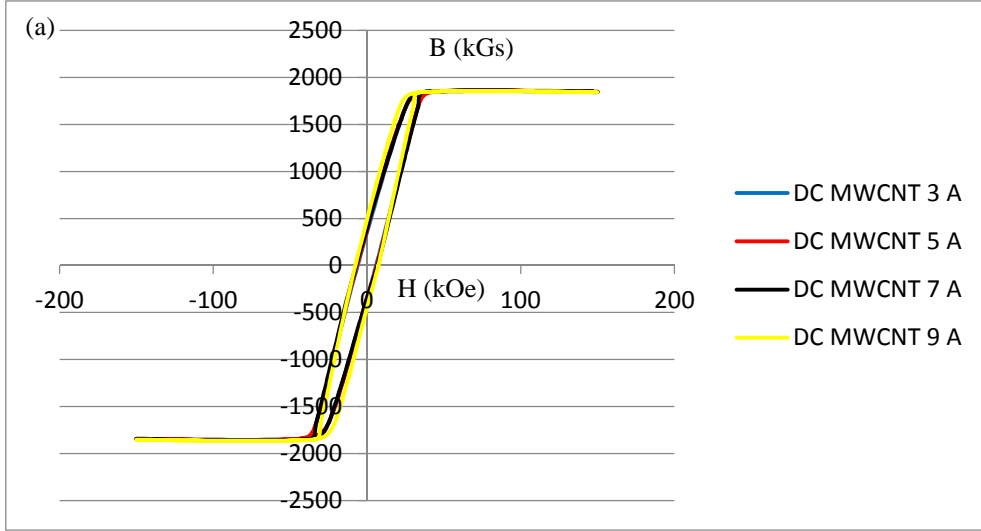
5.3.1. Histerizis ölçümleri

Ni-Co katı eriyik ve Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakaları biriktirme parametrelerinin manyetik özelliklere etkileri incelenmiştir. DC, PC ve PRC akım türlerinde Ni-Co kaplanmış numunelerin B-H histerizis eğrileri Şekil 5.37 a-c ve 5.38’de verilmiştir. Grafikler üzerindeki B eksenini manyetik yüklenmeyi (manyetik indüksiyon)’u H ise manyetik alanı göstermektedir. Bazı kaynaklarda ise B manyetik akış yoğunluğu olarak isimlendirilmektedir [127]. H eksenindeki histerizis eğrisindeki genişlik aynı zamanda malzeme içerisindeki artık mıknatıslanma (remanence) nin bir göstergesidir [128].

DC akım türünde üretilmiş kaplamaların manyetik histerizis eğrileri incelendiğinde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş numunenin en yüksek manyetik doyum noktasına ve en geniş artık mıknatıslanma alanına sahip olduğu Şekil 5.37 a’den görünmektedir. PC ve PRC akım türünde üretilen numunelerde de benzer durumun söz konusu olduğunu yine aynı şekilden görebiliriz. Sankara Narayanan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzer histerizis eğrileri elde etmişlerdir ve yapı içerisindeki kobalt miktarının artışının manyetizmayı arttırdığını raporlamışlardır. Ni-Co kaplama tabasındaki manyetik değişimleri EDS sonuçları ile kıyasladığımızda daha önce verilen sonuçlardan yola çıkılarak en yüksek Co miktarının 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilen numunede olduğunu görürüz. Bu sonuç Sankara Narayanan ve arkadaşlarının sonuçları ile örtüşmektedir [129]. DC, PC ve PRC akım türlerinde üretilmiş numuneler kıyaslandığında manyetik doyum noktalarında büyük bir değişim olmadığı görülmüştür. H (artık manyetikleşme) incelendiğinde en geniş H alanına DC akım türünde en dar alana ise PRC akım türünde rastlanmıştır. Tarozait ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kristal siteminin ve yapının histerizis eğrisinde değişime neden olduğunu bildirmişlerdir [130]. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tane boyutu ve yapısından etkilendiğini görürüz. Manyetik özelliklerde aynı mekanik ve fiziksel özelliklerinde gibi tane morfolojisinden etkilendiğini görmekteyiz [106].



Şekil 5.37. a) DC, b) PC ve c)PRC akım türünde üretilmiş Ni-Co kaplama tabakasının manyetik histerizis ölçümleri.



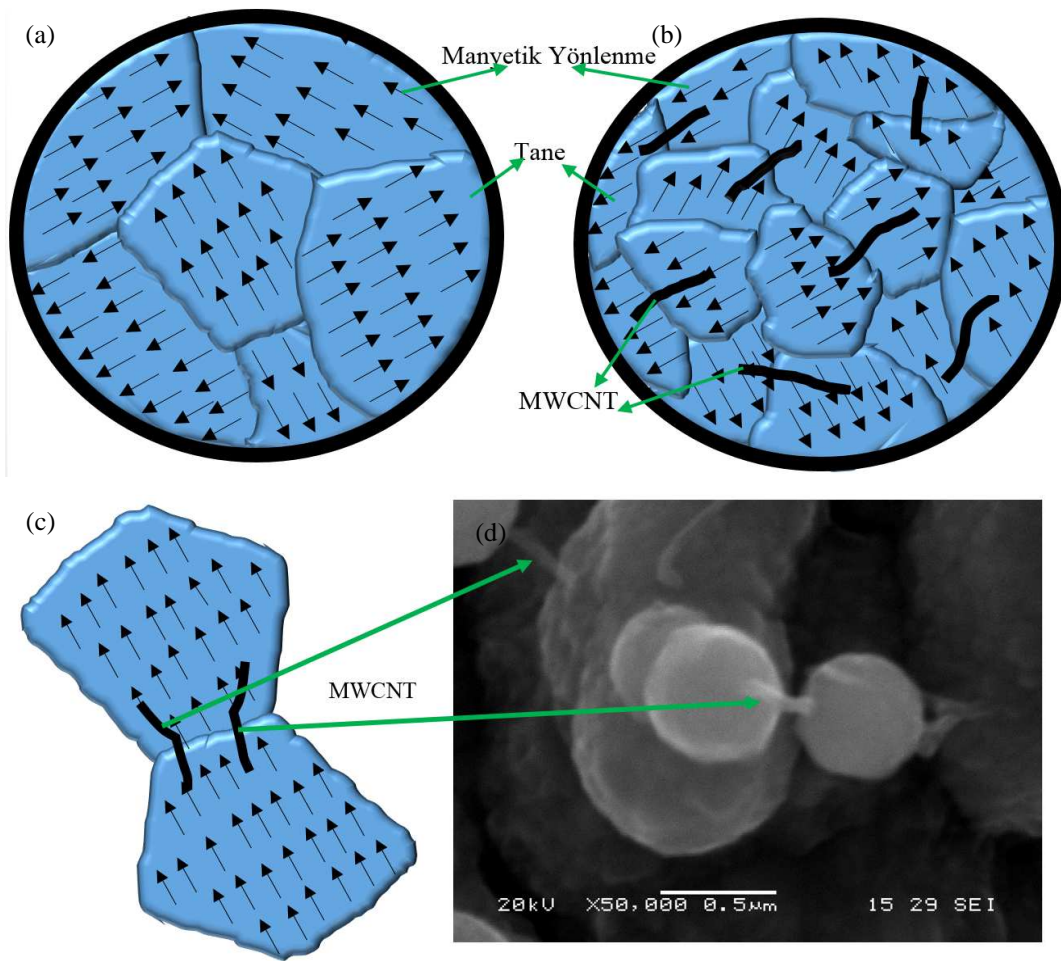
Şekil 5.38. a) DC, b) PC ve c) PRC akım türünde üretilmiş MWCNT katkılı Ni-Co kompozit kaplama tabakasının manyetik histerizis ölçümleri.

Gomez ve arkadaşları 2005 yılında yaptığı çalışmada elektrodpozisyon yöntemi kullanarak ürettiği Co-Ni tabakasının anizotropik olduğunu bildirmiştir [79]. Elektrodpozisyon esnasında Şekil 5.18 a'da verilen model gibi tane yönelmesi meydana gelmesi sonucunda yapıda anizotropiklik meydana geldiği bildirilmiştir. Kaplamaya dik ve paralel yönde yaptığı ölçümlerde bizim sonuçlarımızda olduğu gibi farklı histerisis eğrileri elde edilmiştir. Fcc yapıdaki Ni ve hcp yapıdaki Co'ın kristal büyüme yönleri ve manyetik doyum noktasına etkileri Bölüm 3' te anlatılmış ve Şekil 3.13'de şematik olarak gösterilmiştir.

Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakalarının B-H histerisis eğrileri Şekil 5.38'de verilmiştir. Çeşitli akım türlerinde üretilen kaplama tabakalarının manyetik histerisis eğrileri dikkatlice incelendiğinde durumun MWCNT katkısız Ni-Co tabakasına sahip numunenin manyetik değişimine benzer olduğu görülmektedir. En yüksek B ve H değerlerinin en yüksek Co içeren numunede olduğu görülmektedir. Ancak değişim katkısız Ni-Co kaplama tabakasında olduğu kadar belirgin değildir. Akım türünün değişiminin histerisis eğrilerinde önemli bir değişim meydana getirmediği Şekil 5.38'den görülmektedir. Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplanmış numunelerin histerisis eğrileri karşılaştırıldığında, Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakasına sahip olan numunenin daha düşük H değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Dolayısı ile manyetik depolama veya artık manyetikleşme bölgesinin daha az olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu durumun iki önemli nedeni vardır; birincisi mikroyapı incelemesi sonucunda verilen yapı değişiklikleridir (tane boyutunun küçülmesi vb.). Tarozait ve arkadaşları çalışmada yapı değişiminin manyetik özellikleri etkilediğini söylemişlerdir [130]. İkinci neden ise SWCNT lerin taneler arasında magneto-transport olarak davranmakta ve manyetiklik özellikleri arttırmakta, yönünde ancak bazı durumlarda MWCNT ilavesinin manyetik özelliklerin kötü etkilenmesine neden olmaktadır. Özellikle geniş çaplı MWCNT'lerin içerisinde bulunan bazı lokal zayıflıkların (kusurların) oluşturduğu zayıf kuantum etkileri negatif magneto-resistansa ve eddy akım kayıplarına neden olduğu literatürde bildirilmiştir [131]. Manyetik malzemelerin kullanımında eddy akım kayıpları büyük bir problemdir. Metalik yapıdaki manyetik malzeme yüksek elektrik iletkenliklerinden dolayı, güç ve ısı kaybına neden olan eddy akımları üretilir [101]. Ni-Co kaplama tabakası içerisine

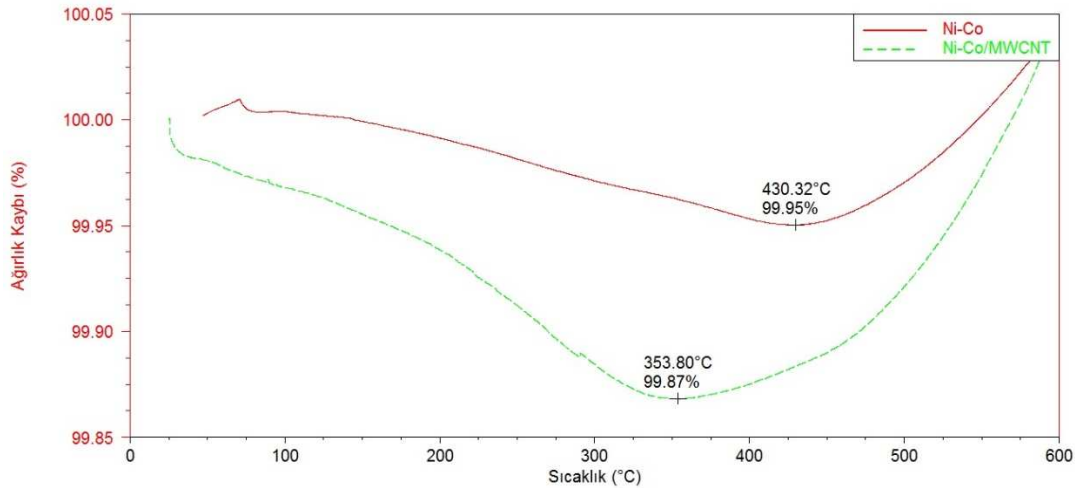
yapılan MWCNT ilavesinin yapı üzerine etkileri Şekil 5.18 b’de verilmişti. Ayrıca mikro yapı fotoğraflarından bu değişim görülmektedir. İlave edilen MWCNT’ lerin manyetizma üzerindeki etkileri Şekil 5.39’da modellenmiştir. Şekil 5.39 a-c’de MWCNT ilavesinin mikroyapı ve manyetizma üzerindeki etkileri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 5.39 d’de ise MWCNT ilaveli Ni-Co kompozit kaplama tabakasındaki MWCNT’ nin Ni-Co taneleri arasında kurduğu köprü SEM fotoğrafında gösterilmiştir.



Şekil 5.39. (a) Katkısız Ni-Co, (b) MWCNT nin mikroyapı ve (c) Manyetik yönlenmeye etkisinin modellenmesi d) oluşturulan modelin SEM fotoğrafı üzerinden gösterilmesi.

5.3.2. Manyetik geçiş (Curie) sıcaklığının tespiti

Üretmiş olduğumuz Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplamaların manyetik özelliklerinin hangi sıcaklıkta kaybolduklarını belirleyebilmek ve MWCNT'lerin manyetik geçiş sıcaklığına etkisini inceleyebilmek için Curie sıcaklığı ölçümü yapılmıştır. DC akım türünde ortalama 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş bakır altlık üzerine Ni-Co kaplanmış ve MWCNT takviyeli Ni-Co kompozit kaplanmış numunelerin modifiye edilmiş termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak ölçümü yapılmıştır. Ölçüm esnasında TA Instrument in ürettiği Q-600 mol TG cihazında bulunan yatay fırının üzerine cihazın Curie kalibrasyonunda kullanılan kuvvetli mıknatıs yerleştirilmiştir. Yer çekiminin etkisindeki numune mıknatısın etkisi ile yerçekimine göre ters yönde bir çekime maruz kalmaktadır. Bu etki numunenin ağırlığının olduğundan daha düşük okunmasına neden olmaktadır. Mıknatısın etkisindeki numune Curie sıcaklığının üzerinde manyetik özelliği ve oluşturulan manyetik alan etkisi kaybolmaktadır. Manyetik etkinin kaybolması sonucunda numune daha fazla yer çekim kuvvetinin etkisine girmektedir. Bu durum ise TGA analizi esnasında ağırlık artışı olarak gözükmektedir. Numunelerdeki ağırlık artışlarının başladığı nokta bize Curie sıcaklığını tespit etmemizi sağlamıştır. Şekil 5.40'da TG cihazından alınan sinyaller ile cihaza ait yazılımın verdiği ağırlık değişimi grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.40. DC akım türünde 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda üretilmiş Ni-Co kaplanmış ve MWCNT katkıli Ni-Co kompozit kaplanmış numunelerin manyetik alan altında yapılan TGA analizleri.

Ni-Co kaplama tabakasına sahip olan numunenin 430.32 °C de Ni-Co/MWCNT kompozit kaplama tabakasına sahip olan numune ise 353.80 °C de manyetik özelliklerini kaybettiği Şekil 5.40 incelendiğinde görülmektedir. MWCNT ilavesi Curie sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. Curie sıcaklığının düşmesinin muhtemel nedenlerinden biri de yukarıda belirtildiği gibi MWCNT ilavesinin yapı üzerinde yaptığı değişikliklerdir. Sankara Narayanan ve arkadaşlarının akımsız Ni-Co-P kaplanmış numunelerin curie sıcaklıklarını bizim çalışmamızda da olduğu gibi termogravimetrik analiz yöntemi kullanarak (TGA) 10°C /dk ısıtma hızında yapmıştır [31]. Aynı çalışmada standart Ni curie sıcaklığının 354°C'de olduğunu elektrodpozisyon ile üretilmiş numunenin Curie sıcaklığının ise 320°C de olduğunu ancak yapıya Co ilavesinin Curie sıcaklığını artırdığını bildirmişlerdir.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak bakır altlıklar üzerine nikel-kobalt ve MWCNT katkılı nikel-kobalt kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Öncelikle farklı banyo konsantrasyonları ve parametreleri deneyerek banyo koşulları optimize edilmiştir. Optimum parametreler kullanılarak 3, 5, 7 ve 9 A/dm²'de olmak üzere dört farklı akım yoğunluğunda ve DC, PC ve PRC olmak üzere üç farklı akım türünün Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarına etkileri incelenmiştir. Üretilen kaplamalar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), X-ışınları Difraksiyonu (XRD), Mikrosertlik, Kaplama Kalınlığı Ölçüm Probu, Yüzey Profilometresi, Tribometre, Raman Analizi, Manyetik Histogram ve Termogravometrik analiz (Curie sıcaklığı) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu tez çalışmasında başlangıçta hedeflenen; akım türünün değişimi ve MWCNT katkısı Ni-Co kaplama tabakasının yapı, yüzey, mukavemet gibi özellikleri geliştirilmiş ve aşınma direnci artırılmıştır. Bunların yanında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Çalışmalarda sülfatlı kaplama denemelerine paralel olarak, NiCl₂.6H₂O'nun etkileri incelenmiş ve kaplama yüzey özelliklerini kötü etkilediği görülmüştür.

2. Banyo bileşiminde bulunan NiSO₄.6H₂O ve CoSO₄.7H₂O oranları incelenmiş, banyo bileşimindeki CoSO₄.7H₂O oranının düşük olduğu NiSO₄.6H₂O yüksek olduğu durumlarda tanelerin polihedronlar şeklinde büyüdüğü görülmüş CoSO₄.7H₂O miktarının artması ile birlikte taneler polihedrondan fleyke dönmekte ve polihedron şeklindeki tanelerin boyutu küçülmektedir.

3. Akım yoğunluğunun değişiminin Ni-Co ve Ni-Co kaplama tabakasının tane morfolojisini değiştirdiği görülmüştür.
4. Ni-Co kaplamaların üretiminde akım türünün DC, PC ve PRC şeklinde değişimi, tane yapısını polihedrondan küresele doğru bir dönüşüm olmasına ve tane yapısının küçülmesine neden olmuştur.
5. Elektrolit içerisine ilave edilen MWCNT için optimum miktarın 1g/l olduğu tespit edilmiştir.
6. MWCNT ilavesinin tane yapısını incelediği görülmüştür.
7. Ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte yapı içerisine giren MWCNT miktarında artış olduğu tespit edilmiştir.
8. EDS analizi sonucunda Ni, Co ve MWCNT nin yapı içerisine homojen dağıldığı takviyesiz Ni-Co tabakasında en yüksek Co ve en düşük Ni miktarının ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm² olduğu durumlarda görülmüştür. Ortalama akım miktarının 5A/dm² nin üzerinde olduğu durumlarda ortalama akım yoğunluğunun artması ile birlikte yapı içerisindeki Co miktarının azaldığı Ni miktarının ise arttığı görülmüştür.
9. Ni-Co ve Ni-Co/MWCNT kaplama tabakalarında büyüme ağırlıklı olarak (111), (200) ve (220) düzlemlerinde büyüdüğü görülmüştür. 5 A/dm² de üretilen numunelerde yapı içerisine giren Co miktarının fazlalığından dolayı XRD analizlerinde Co pikleri de tespit edilmiştir. MWCNT ilavesi, XRD pik şiddetlerini düşürmüş ve pikleri sağa doğru ötelemiştir.
10. MWCNT takviyeli ve takviyesiz kaplama tabakasında en yüksek sertlik, ortalama akım yoğunluklarının 5 A/dm² olduğu şartlarda tespit edilmiştir. MWCNT takviyesi sertliği artırmıştır.
11. Akım yoğunluklarının artması ile birlikte kaplama tabakasının kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. DC ve PC akım türlerinde yüksek akım yoğunluklarında akım

yoğunluğunun artması ile birlikte kaplama kalınlığı grafiğindeki lineerlik bozulmakta artış miktarı azalmaktadır. Bu durumun başlıca sebebi yüksek akım yoğunluklarında oluşan pasivizasyon tabakasının PRC akım türünün engellemesidir. MWCNT katkılı kompozit kaplama tabası ile katkısız tabakaların kalınlıkları karşılaştırıldığında; aynı şartlarda üretilmiş kompozit tabakanın kalınlığının daha az olduğu görülmektedir.

12. En düşük yüzey pürüzlüğü PRC akım türünde ve ortalama akım yoğunluğunun 5 A/dm² olduğu şartlarda elde edilmiştir. MWCNT katkısı yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır.

13. Kayma hızının artması sürtünme katsayısını ve aşınma hacim kaybını düşürmüştür.

14. Ni-Co yapısı içerisine MWCNT' ilave edildiğinde Ni-Co kaplama tabakasında aşınma esnasında oluşan aşınma hacim kaybı azaltmıştır.

15. Aşınma esnasında yapı içerisine ilave edilen MWCNT lerin yapısı bozulmuş ara yüzeyde yağlayıcı gibi davranmışlardır.

16. Yapı içerisine ilave edilen MWCNT'nin manyetik histerisis alanını daralttığı görülmüştür.

17. MWCNT ilavesi (manyetik geçiş sıcaklığını) Curie sıcaklığını düşürmüştür.

6.2. Öneriler

1. Ni-Co kaplama elektrolitinin içerisine Fe, Sm gibi manyetik özelliklere sahip elementler ilave edilip etkileri incelenebilir.
2. Ni-Co kaplama üretiminde 5 A/dm^2 ye yakın ara akım yoğunluğunun etkileri incelenebilir.
3. Sıcaklık pH gibi farklı banyo parametrelerinin etkileri incelenmelidir.
4. Ni-Co kaplama banyosuna SWCNT, grafen, gibi ilaveler yapıp etkileri incelenebilir.
5. Farklı kayma hızı ve yük altında aşınma özellikleri incelenebilir.
6. Sıvı ortam veya oksitlenmeyi engelleyici gaz ortamında aşınma özellikleri incelenebilir.
7. Kaplama esnasında PC ve PRC akım türünde kullanılan T_{on} ve T_{off} oranlarının etkisi PRC akımda ise $-T_{on}$ un genişliği ve yoğunluğu incelenmelidir.
8. Banyo içerisine seramik veya metal tozları ilave edilerek sonuçları incelenebilir.
9. Üretilmiş yapıları korozyon özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] TIAN, L., XU, J., QIANG, C., The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films. *Applied Surface Science*, 257(10):4689–4694, 2011.
- [2] SHI, L., SUN C. F., GAO P., ZHOU F., LIU W. M., Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(16–17):4870–4875, 2006.
- [3] CHOU, M.-C., GER, M.-D, KE, S.-T., HUANG, Y.-R., WU, S.-T., The Ni–P–SiC composite produced by electro-codeposition. *Materials Chemistry and Physics*, 92(1):146–151, 2005.
- [4] LI, X., ONO, T., LIN, R., ESASHI, M., Resonance enhancement of micromachined resonators with strong mechanical-coupling between two degrees of freedom. *Microelectronic Engineering*, 65(1–2):1–12, 2003.
- [5] ZIMMERMAN, A. F., PALUMBO, G., AUST, K. T., ERB U., Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 328(1–2):137–146, 2002.
- [6] CHEN, W., TU, J., GAN, H., XU Z., WANG, Q., LEE, J., LIU, Z., ZHANG, X., Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition. *Surface and Coatings Technology*, 160(1):68–73, 2002.
- [7] WU, G., LI N., ZHOU D., MITSUO K., Electrodeposited Co–Ni–Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 176(2):157–164, 2004.
- [8] KILIÇ, F., Elektrolitik Nano SiC Takviyeli Nikel Kompozitlerin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [9] DEMİRKESEN, E., Kompozit Malzemeler. İTÜ Kimya Fakültesi, 1. Baskı s.1-5, 1991.
- [10] CHAWLA, N., CHAWLA, K. K., Metal matrix composites. New York: Springer, 2006.

- [11] SUZİN, S. H., Grafit ve SiC Takviyeli ZA 27 Hibrit Kompozit Malzemelerin Isıl İşleminin Aşınma Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [12] GIBSON, R. F., A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite Structures*, 92(12):2793–2810, 2010.
- [13] BASAVARAJAPPA, S., CHANDRAMOHAN G., RAO, K. V. N., RADHAKRISHANAN, R., KRISHNARAJ V., Turning of particulate metal matrix composites - review and discussion. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 220(7):1189–1204, 2006.
- [14] ASLAN, S., SiC ve Grafit takviyeli çinko alüminyum hibrit kompozit malzemelerin aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [15] NISHIDA, Y., *Introduction to Metal Matrix Composites- Fabrication and Recycling*. (AIST) Nagoya, Japan (retired in 2002) 2013.
- [16] PRASAD, B. K., PATWARDHAN, A. K., YEGNESWARAN, A. H., Dry Sliding Wear Response of a Modified Zinc-Based Alloy, *Mater. Trans. JIM* 38(3):197–204, 1997.
- [17] KAYA, B., *Nano Kompozit Kaplama*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [18] Cha, S. I., KIM, K. T., ARSHAD, S. N., MO, C. B., HONG, S. H., “Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 1377–1381, 2005.
- [19] HANNULA, S-P., KOSKINEN, J., HAIMI, E., NOWAK R., *Mechanical Properties of Nanostructured Materials*. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 5:131–162, 2004.
- [20] DE CICCIO, M., TURNG, L. S., LI, X. C., PEREPEZKO J. H., *Semi-Solid Casting of Metal Matrix Nanocomposites*. *Solid State Phenomena*, 116–17:478–483, 2006.
- [21] AJAYAN P. M., SCHADLER L. S., BRAUN P. V., *Nanocomposite science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [22] SHI, L., SUN, C. F., ZHOU, F., LIU, W. M., Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing nano-sized Si₃N₄. *Materials Science and Engineering: A*, 397(1–2):190–194, 2005.

- [23] MALLORY, G. O., HAJDU, J. B., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. William Andrew, 1990.
- [24] GODDARD, W. A., *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [25] ERB, U., *Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications*. *Nanostructured Materials*, 6(5–8):533-538, 1995.
- [26] ESTRADA, M. E., *Model-Based Framework For Alloy Electrodeposition Processes*, 15-Jan-2008. [Online], <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-01142008-171414/>, Erişim Tarihi: 22.11.2013.
- [27] DINI, J. W., *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publications, 1993.
- [28] OSAKA, T., *Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century,*” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 20, pp. 3311–3321, Jun. 2000.
- [29] <http://www.ultiemet.co.uk/index.php/electroless-plating>, Erişim Tarihi: 22.11.2013.
- [30] GUIDRY, D. J., *Tribological Behavior of Nanostructured Nickel*, 23-Apr-2002. [Online]. <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-0419102-111029/>, Erişim Tarihi: 22.11.2013.
- [31] GLEITER H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. *Acta Materialia*, 48(1):1–29, 2000.
- [32] GLEITER H., *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*. *Nanostructured Materials*, 6(1–4):3–14, 1995.
- [33] BORKAR T., *Electrodeposition of Nickel Composite Coatings*. Yüksek Lisans Tezi Mechanical Engineering Mumbai University Mumbai, Maharashtra, INDIA 2010.
- [34] CHANG, L. M., AN, M. Z., S. Y. SHI, *Microstructure and characterization of Ni-Co/Al₂O₃ composite coatings by pulse reversal electrodeposit*. *Materials Chemistry and Physics*, 100(2–3):395–399, 2006.
- [35] PAVITHRA, C. L. P., SARADA, B. V., RAJULAPATI, K. V., RAO, T. N., SUNDARARAJAN, G., *A New Electrochemical Approach for the Synthesis of Copper-Graphene. Nanocomposite Foils with High Hardness*, *Sci. Rep.*, 4, 2014.
- [36] CHAPARRO A., W. ARNULFO, E. V. LOPEZ, *Electrodeposition of nickel plates on copper substrates using PC y PRC*. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12(4):583–588, 2007.

- [37] HU, C.-C., CHANG, C.-Y., Anodic stripping of zinc deposits for aqueous batteries: effects of anions, additives, current densities, and plating modes," *Materials Chemistry and Physics*, 86(1):195–203, 2004.
- [38] BERK, V., *Yüzey işlem teknolojileri 1, Elektrokimya Sanayi*, 4-42, 92 İstanbul, 2004.
- [39] UYSAL, M., *Elektrolitik kalay kaplama ve oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2007.
- [40] SARAÇ, S., *Metal kaplama ve elektrokimyasal teknolojiler, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Çağlayan Kitabevi – Beyoğlu/İstanbul*, 1995.
- [41] GOH, C. S., WEI, J., LEE, L. C., GUPTA M., Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique. *Nanotechnology*, 17(1):7 2006.
- [42] VISWANATHAN V., LAHA T., BALANI K., AGARWAL A., SEAL S., Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 54(5–6):21–285, 2006.
- [43] DABHADE, V. V., MOHAN, T. R. R., RAMAKRISHNAN, P., Sintering behavior of titanium–titanium nitride nanocomposite powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1–2):215–221, 2008.
- [44] A. M. K. ESAWI, K. MORSI, A. SAYED, A. A. GAWAD, P. BORAH, Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube–aluminum composites, *Materials Science and Engineering: A*, 508(1–2):167–173 2009.
- [45] DENG, C. F., WANG, D. Z., ZHANG, X. X., LI, A. B., Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*, 444(1–2):138–145, 2007.
- [46] ZHOU, S., ZHANG, X., DING, Z., MIN, C., XU, G., ZHU, W., Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2):301–306, 2007.
- [47] PÉREZ-BUSTAMANTE, R., ESTRADA-GUEL, I., ANTÚNEZ-FLORES, W., MIKI-YOSHIDA M., FERREIRA P. J., R. MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds* 450(1–2) 323–326 2008.
- [48] ESAWI, A., MORSI, K., Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 38(2):646–650, 2007.

- [49] KARSLIOĞLU R., UYSAL M., AKBULUT H., Effect of Sintering Current Density on the Production of Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Bronze Matrix MMCs. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 3(1-2):58–62, 2011.
- [50] http://www.prokap.com.tr/plazmakaplama_1_22.htm, Erişim Tarihi: 28.12.2013.
- [51] BAKSHI, S. R., SINGH, V., BALANI K., MCCARTNEY, D. G., SEAL, S., AGARWAL, A., Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying. *Surface and Coatings Technology*, 202(21):5162–5169, 2008.
- [52] BAKSHI, S. R., SINGH, V., SEAL, S., AGARWAL A., Aluminum composite reinforced with multiwalled carbon nanotubes from plasma spraying of spray dried powders. *Surface and Coatings Technology*, 203(10–11):1544–1554, 2009.
- [53] BALANI, K., ZHANG, T., KARAKOTI, A., LI, W. Z., SEAL, S., AGARWAL A., In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating. *Acta Materialia*, 56(3):571–579, 2008.
- [54] SUDHARSHAN PHANI P., VISHNUKANTHAN V., SUNDARARAJAN G., Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings, *Acta Materialia*, 55(14):4741–4751, 2007.
- [55] KIM, J. S., KWON, Y. S., LOMOVSKY, O. I., DUDINA D. V., KOSAREV V. F., KLINKOV S. V., KWON D. H., SMUROV I., Cold spraying of in situ produced TiB₂-Cu nanocomposite powders, *Composites Science and Technology*, 67(11–12):2292–2296, 2007.
- [56] WANG, H.-T., LI, C.-J., YANG, G.-J., LI C.-X., Effect of heat treatment on the microstructure and property of cold-sprayed nanostructured FeAl/Al₂O₃ intermetallic composite coating. *Vacuum*, 83(1):146–152, 2008.
- [57] JODOIN, B., AJDELSZTAJN, L., SANSOUCY, E., ZÚÑIGA, A., RICHER P., LAVERNIA, E. J., Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6):3422–3429, 2006.
- [58] LIMA R., KARTHIKEYAN J., KAY C., LINDEMANN J., BERNDT C., Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings. *Thin Solid Films*, 416(1–2):129–135, 2002.
- [59] IRISSOU, E., LEGOUX, J.-G., RYABININ, A. N., JODOIN, B., MOREAU, C., Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property. *J Therm Spray Tech*, 17(4):495–516, 2008.

- [60] VAN STEENKISTE T. H., SMITH, J. R., TEETS, R. E., Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles. *Surface and Coatings Technology* 154(2–3):237–252, 2002.
- [61] KANG, H.-K., KANG, S. B., Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray. *Scripta Materialia* 49(12):1169–1174, 2003.
- [62] KIM, H.-J., LEE, C.-H., HWANG, S.-Y., Fabrication of WC–Co coatings by cold spray deposition. *Surface and Coatings Technology*, 191(2–3):335–340 2005.
- [63] SEKINO, T., NIIHARA, K., Microstructural characteristics and mechanical properties for Al₂O₃/metal nanocomposites. *Nanostructured Materials*, 6(5–8):663–666, 1995.
- [64] SCHMIDT, T., ASSADI, H., GÄRTNER, F., RICHTER H., STOLTENHOFF, T., KREYE, H., KLASSEN, T., From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 18(5–6):794–808, 2009.
- [65] MIRACLE, D. B., Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science and Technology*, 65(15–16):2526–2540, 2005.
- [66] TJONG, S. C., Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(10):281–350, 2013.
- [67] HWANG, S., NISHIMURA, C., MCCORMICK, P., Compressive mechanical properties of Mg-Ti-C nanocomposite synthesised by mechanical milling. *Scripta Materialia*, 44(10):2457–2462, 2001.
- [68] LU, L., LAI, M., LIANG, W., Magnesium nanocomposite via mechanochemical milling. *Composites Science and Technology*, 64(13–14)2009–2014, 2004.
- [69] ZHANG, Z., CHEN, D. L., Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A*, 483–484:148–152, 2008.
- [70] ZHANG, Z., CHEN, D. L., Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia*, 54(7):1321–1326, 2006.

- [71] HANSAL, W. E. G., TURY, B., HALMDIENST, M., VARSÁNYI, M. L., KAUTEK, W., Pulse reverse plating of Ni–Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(3):1145–1151, 2006.
- [72] FENINECHE, N. E., HAMZAOU, R., EL KEDIM, O., Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co–Ni and Co–Fe mechanically alloyed. *Materials Letters*, 57(26–27):4165–4169, 2003.
- [73] SHACHAM-DIAMAND, Y., SVERDLOV, Y., Electrochemically deposited thin film alloys for ULSI and MEMS applications. *Microelectronic Engineering*, 50(1–4):525–531, 2000.
- [74] LUPI, C., PILONE, D., Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: the effect of process parameters on energy consumption. *Minerals Engineering*, 14(11):1403–1410, 2001.
- [75] <http://www.happyplating.eu/en/content.php?pk=26&ber=120&sber=131>.
Erişim Tarihi: 06.01.2013.
- [76] TANG, P. T., Pulse reversal plating of nickel and nickel alloys for microgalvanics. *Electrochimica Acta* 47:61–66, 2001.
- [77] CHANG, L. M., AN, M. Z., SHI, S. Y., Corrosion behavior of electrodeposited Ni–Co alloy coatings under the presence of NaCl deposit at 800 °C. *Materials Chemistry and Physics*, 94(1):125–130, 2005.
- [78] CORREIA, A. N., MACHADO, S. A. S., Electrodeposition and characterisation of thin layers of Ni-Co alloys obtained from dilute chloride baths. *Electrochimica Acta*, 45(11):1733–1740, 2000.
- [79] GÓMEZ, E., PANÉ, S., VALLÉS, E., Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate medium. *Electrochimica Acta*, 51(1):146–153, 2005.
- [80] BAI, A., HU, C.-C., Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 47(21):3447–3456, 2002.
- [81] ZECH, N., PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., Rotating cylinder Hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(11):1251–1260, 1998.
- [82] GOLODNITSKY, D., ROSENBERG, Y., ULUS, A., The role of anion additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochimica Acta*, 47(17):2707–2714, 2002.
- [83] LUPI, C., PILONE, D., Ni–MH spent batteries: a raw material to produce Ni–Co alloys. *Waste Management*, 22(8):871–874, 2002.

- [84] LANDOLT, D., MARLOT, A., Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology*, 169–170:8–13, 2003.
- [85] TURY, B., LAKATOS-VARSÁNYI, M., ROY, S., Ni–Co alloys plated by pulse currents. *Surface and Coatings Technology*, 200(24):6713–6717, 2006.
- [86] BOZDANA, A. T., On the mechanical surface enhancement techniques in aerospace industry – a review of technology. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 77(4):279–292, 2005.
- [87] LOW, C. T. J., WILLS, R. G. A., WALSH, F. C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201(1–2):371–383, 2006.
- [88] HANSAL, W. E. G., SANDULACHE, G., MANN, R., LEISNER, P., Pulse-electrodeposited NiP–SiC composite coatings. *Electrochimica Acta*, 114:851–858, 2013.
- [89] GUO, C., ZUO, Y., ZHAO, X., ZHAO, J., XIONG, J., Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(14): 3385–3390, 2008.
- [90] SHI, L., SUN, C., LIU, W., Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing MoS₂, *Applied Surface Science*, 254(21):6880–6885, 2008.
- [91] CHANG, L., M., GUO, H. F., AN M. Z., Electrodeposition of Ni–Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition. *Materials Letters*, 62(19):3313–3315, 2008.
- [92] YANG, Y., CHENG, Y. F., Fabrication of Ni–Co–SiC composite coatings by pulse electrodeposition – Effects of duty cycle and pulse frequency. *Surface and Coatings Technology*, 216:282–288, 2013.
- [93] SHI, L., SUN, C., GAO, P., ZHOU, F., LIU, W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating. *Applied Surface Science*, 252(10):3591–3599, 2006.
- [94] BAKHIT, B., AKBARI, A., Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni–Co/SiC composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(23):4964–4975, 2012.
- [95] STOODY, J. B. C., WU, D. S., REDMAN (JAMES) REDMAN, J., Hardfacing with Cobalt and Nickel Alloys. *Welding Journal (Miami); (United States)*, 73:9, 1994.
- [96] WANG, L., GAO, Y., XUE, Q., LIU, H., XU, T., Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits. *Applied Surface Science*, 242(3–4):326–332, 2005.

- [97] ARAI, S., FUJIMORI, A., MURAI, M., ENDO, M., Excellent solid lubrication of electrodeposited nickel-multiwalled carbon nanotube composite films. *Materials Letters*, 62(20):3545–3548, 2008.
- [98] http://tr.wikipedia.org/wiki/Manyetik_alan, Erişim Tarihi: 10.01.2014.
- [99] GYTE Fizik Bölümü Tanıtım Kitapçığı, 2009
- [100] KARPUZ A. Elektrodepozisyonla Büyütölen Ni-Co Filmlerinin Karakterizasyonu ve Manyetorezistans Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2011.
- [101] ASKELAND, D. R. Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri. Nobel Yayınları, 1998.
- [102] http://vtuphysics.blogspot.com/2008_07_01_archive.html. Erişim Tarihi: 08.01.2014.
- [103] KARPUZ, A., KOÇKAR, H., ALPER, M., KARAAGAC, O., HACİİSMAİİLOGLU, M., Electrodeposited Ni–Co films from electrolytes with different Co contents. *Applied Surface Science*, vol. 258(8):4005–4010, 2012.
- [104] KARPUZ, A., KOÇKAR, H., ALPER, M., The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films. *Applied Surface Science*, 257(8):3632–3635, 2011.
- [105] SHAO, I., VEREECKEN, P. M., CHIEN, C. L., SEARSON, P. C., CAMMARATA, R. C., Synthesis and Characterization of Particle-reinforced Ni/Al₂O₃ Nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 17(6):1412–1418, 2002.
- [106] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D., Introduction to Magnetic Materials. SBN: 978-0-471-47741-9, Wiley-IEEE Press, 2008.
- [107] <http://www.intechopen.com/books//potential-of-carbon-nanotubes-in-water-treatment>, Erişim Tarihi: 07.01.2014.
- [108] <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>, Erişim Tarihi: 12.12.2013.
- [109] SRIVASTAVA, SR. M., WILLIAM GRİPS, V. K., JAIN, A., RAJAM K. S., Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni–Co composites. *Surface and Coatings Technology*, 202(2):310–318, 2007.
- [110] STEINBACH, J. FERKEL, H., Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating. *Scripta Materialia*, 44(8–9):1813–1816, 2001.

- [111] LEE, W.-H., TANG, S.-C., CHUNG, K.-C., Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder. *Surface and Coatings Technology*, 120–121:607–611, 1999.
- [112] ATTARCHI, M., SADRNEZHAAD, S. K., Pulse reverse electrodeposition of spherical Ni-MWCNT composite. *International Journal of Engineering-Transactions B: Applications*, 22(2):161, 2007.
- [113] HU, F., CHAN, K. C., Electrocodeposition behavior of Ni–SiC composite under different shaped waveforms. *Applied Surface Science*, 233(1–4):163–171, 2004.
- [114] SU, F., LIU, C., GUO, J., HUANG, P., Characterizations of nanocrystalline Co and Co/MWCNT coatings produced by different electrodeposition techniques. *Surface and Coatings Technology*, 217:94–104, 2013.
- [115] YANG, Y.-Y., Preparation of Ni-Co Alloy Foils by Electrodeposition. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(2):27–32, 2011.
- [116] BURZYŃSKA, L., RUDNIK, E., The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co–Ni alloys. *Hydrometallurgy*, 54(2–3):133–149, 2000.
- [117] JPDS KART NO 00-004-0850.
- [118] SU, F., LIU, C., HUANG, P., Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co–W alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 557:228–238, 2013.
- [119] LI, Q., SONG, G. M., ZHANG, Y. Z., LEI, T. C., CHEN, W. Z., Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC. *Wear*, 254(3–4):222–229, 2003.
- [120] ARAI, S., MIYAGAWA, K., Frictional and wear properties of cobalt/multiwalled carbon nanotube composite films formed by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 235:204–211, 2013.
- [121] FIELD, S. K., JARRATT, M., TEER, D. G., Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings. *Tribology International*, 37(11–12):949–956, 2004.
- [122] KO, P. L., ROBERTSON, M. F., Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC–10 Co–4 Cr coatings sliding against Al–Ni–bronze in air at 21 °C and at –40 °C. *Wear*, 252(11–12):880–893, 2002.
- [123] http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy, Erişim Tarihi: 21.12.2013.

- [124] WU, X., TAO, Y., LU, Y., DONG, L., HU, Z., High-pressure pyrolysis of melamine route to nitrogen-doped conical hollow and bamboo-like carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15(1):164–170, 2006.
- [125] DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., PIMENTA, M. A, Resonance Raman spectroscopy in one-dimensional carbon materials. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(3):423–439, 2006.
- [126] DVORAK P., Wind energy blowing life into global carbon fiber industry. *Windpower Engineering & Development*. <http://www.windpowerengineering.com/design/mechanical/blades/wind-energy-blowing-life-into-global-carbon-fiber-industry/>, Erişim Tarihi: 28.12.2013.
- [127] [http://en.wikipedia.org/wiki/Orders_of_magnitude_\(magnetic_field\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Orders_of_magnitude_(magnetic_field)), Erişim Tarihi: 24.12.2013.
- [128] http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_hysteresis, Erişim Tarihi: 29.11.2013.
- [129] SANKARA NARAYANAN T. S. N., SELVAKUMAR S., STEPHEN A., Electroless Ni–Co–P ternary alloy deposits: preparation and characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 172(2–3):298–307, 2003.
- [130] TAROZAITĖ, R., STALNIONIS G., SUDAVIČIUS A., KURTINAITIENĖ, M., Change of magnetic properties of autocatalytically deposited CoNiP films by electrolysis simultaneously applied. *Surface and Coatings Technology*, 138(1):61–70, 2001.
- [131] EBBESEN T. W., *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC, 1996.

ÖZGEÇMİŞ

Ramazan KARSLIOĞLU, 1980 yılında DÜZCE / Akçakoca ilçesinde doğdu. İlköğretimini Akçakoca / Kurukavak köyünde, orta öğrenimini Düzce’de tamamladı. 2002 yılında Selçuk Üniversitesinde Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Makine Bölümün de ön lisansı tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesinde Metalurji ve Malzeme Bölümünde lisans öğrenimini, 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisansını tamamladı. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalındaki doktora öğrenimine devam etmektedir.