

# ELMAS NANO PARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Nima ZOGHIPOUR

# YÜKSEK LİSANS TEZİ MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2017

Nima ZOGHIPOUR tarafından hazırlanan "ELMAS NANO PARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

 Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI

 Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

 Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

 Başkan: Prof. Dr. Rahmi ÜNAL

 Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

 Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Teyfik DEMİR

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 20/06/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

### ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nima ZOGHIPOUR 20/06/2017

# ELMAS NANOPARÇACIK TAKVİYELİ KROM KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ TOZ METAL PARÇALARIN AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ

### ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

### Nima ZOGHIPOUR

### GAZİ ÜNİVERSİTESİ

### FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

### Haziran 2017

### ÖZET

Bu çalışmada, gözenekli toz metal parçalar üzerine uygulanan nano elmas takviyeli krom kaplamanın aşınma ve korozyon dayanımına etkisi araştırılmıştır. Ön alaşımlı demir metal tozları 31.7×12.7×7.9 mm boyutlarında 550 MPa basınçta çift taraflı preslenerek gözenekli numuneler elde edilmiş ve sinterlenmiştir. Ayrıca aynı malzeme, presleme ve sinterleme şartları altında imal edilen Sprocket, PSA grubuna (Peugeot & Citroen) ait 1,2 litre benzinli motorunun yağ pompasında zincir dişli vasıtasıyla çalışan parça için aşınma cihazı tasarlanmış ve parçanın üzerinde aşınma, sertlik testleri yapılmıştır. Üniversiteler arası ikili işbirliği çerçevesinde üretilen numuneler, Bulgaristan Bilimler Akademisinde (BAS), elektrokimyasal yöntemle nano elmas takviyeli krom kaplama ile kaplanmışlardır. Kaplama öncesi ve sonrası numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelenmiş ve kaplanmış numunelerin enerji dağılımlı X- ışını spektroskopisi (EDS) analizleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası sertlik değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yapılmış ana malzemedeki bileşik oluşumu araştırılmış, kaplamadaki kristal yapı belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu analizleri (AFM) ile kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Pin-on-plate aşınma cihazında, kaplanan numunelerden daha sert aşındırıcı malzeme kullanılarak 1,4 MPa yük altında, 20 mm/sn hız ve 10, 40 ve 90 metre kayma mesafelerinde kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin aşınma kayıpları araştırılmıştır. Kaplanmış, kaplanmamış ve ısıl işlem görmüş Sprocketlere 2, 4 ve 6 saat boyunca, 500, 1000 ve 1500 rpm, 0, 1 ve 2 N.m tork uvgulavarak vağlı ortamda asınma testleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin korozyona karşı davranışı 3,5 % ağ. NaCl çözeltisinde, dönüşümlü polarizasyon, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) yöntemleri ile araştırılmıştır. Yapılan tüm ölçüm ve analiz sonuçlarına göre, nano elmas takviyeli krom kaplanmış toz metal parçaların, saf krom kaplama ve kaplanmamış numunelere göre sertlik, aşınma ve korozyon dirençlerinin arttığı görülmüştür.

Bilim Kodu	:	91421
Anahtar Kelimeler	:	Toz metalurjisi , aşınma, sertlik, nano kompozit kaplama, krom elektrokaplama, korozyon, sprocket
Sayfa Adedi	:	249
Danışman	:	Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI

## INVESTIGATION OF WEAR AND CORROSION BEHAVIOR OF POROUS POWDER METALLURGY PARTS COATED WITH NANO DIAMOND PARTICLES MODIFIED CHROMIUM

### (M. Sc. Thesis)

### Nima ZOGHIPOUR

#### GAZİ UNIVERSITY

### GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

### June 2017

### ABSTRACT

In this study, the effects of nano diamond reinforced chromium coating on porous powder metallurgy parts on wear resistance and corrosion resistance have been investigated. Prealloyed iron powders were biaxially pressed at 550 MPa. Samples with porosities have been obtained in 32.7×12.7×7.9 mm sizes and then sintered. Also, for the Sprocket belonging to the PSA group (Peugeot & Citroen) with the same material, working by the chain of the oil pomp of 1.2 liter engine motor and manufactured by pressing and sintering under the same conditions, the wear test machine has been designed and the wear as well as hardness tests have been carried out. The components produced in the framework of the bilateral cooperation between the universities were coated with diamond nano particle added chromium at Bulgarian Academy of Sciences (BAS) deploying an electrochemical method. The samples were examined before and after coating application with optical microscope and scanning electron microscope (SEM) and the coated samples were analysed in terms of their energy distribution X-ray spectroscopies (EDS). The hardness value of the components before and after coating was measured and compared. Pre- and post-coating XRD analysis was performed, composite formation on the main material was studied and the crystal structure on the coatings was defined. The surface roughness of the coatings was measured through Atomic Force Microscopy (AFM) analysis. Pin-on-plate wear test has been to study the dry wear resistances of the coated samples at 1.4 MPa, 20 mm/sec, 10, 40 and 90 meters. Meanwhile, the wear behavior of the non-coated, coated and heat treated Sprockets have been studied at 500, 1000 and 1500 rpm, 0, 1 and 2 N.m reverse torgues for periods of 2, 4 and 6 hours in a lubricant circumastance. The corrosion behavior of the samples before and after coating was studied in 3.5 %wt. NaCl solution by applying cycle voltammetry, Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. According to all measurements and analysis results, hardness, wear and corrosion resistance of nano diamond reinforced chromium coated powder metallurgy specimens have increased compared to pure chromuim coated and uncoated samples.

Science Code	:	91421
Key Words	:	Powder metallurgy, wear, hardness, nano composite coating, chromium electrocoating, corrosion, sprocket
Page Number	:	249
Supervisor	:	Assist. Prof. Dr. Elmas SALAMCI

### TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve yardımlarıyla beni destekleyen "Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi" sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Elmas SALAMCI'ya teşekkür ederim.

"Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri", Prof. Dr. Rahmi ÜNAL'a ve Doç. Dr. Yusuf USTA'ya, "Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Mezunu " Emine Zeynep BİLGİLİ'ye teşekkür ederim.

"Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi Öğretim Üyeleri", Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e, Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e ve Dr. Nihan AKIN'a, "Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi doktora öğrencileri " Meltem DÖNMEZ'e, Buse CÖMERT'e ve Gürkan KURTULUŞ'a teşekkür ederim.

"Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri", Yrd. Doç. Dr. Henifi ÇİNİCİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Volkan KILIÇLI'ya, teşekkür ederim.

Toz metal numunelerin üniversiteler arası ikili işbirliği projesi kapsamında kaplanmasını sağlayan Bulgaristan Bilimler Akademisinde görev yapan Nelly GİDİKOVA, Radoslav VALOV ve Vladimir PETKOV'a teşekkür ederim.

Maddi, manevi destekleri ve sabırları ile Annem Akhtar'a, babam Gholamhossein'e ve ağabeyim Pouya'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Üniversiteler Arası ikili işbirliği Projesi kapsamında olup, Bulgaristan Bilimler Akademisi (BAS) ile ikili işbirliği yapılmıştır. Ayrıca, bu proje Toz Metal A.Ş. tarafından desteklenmektedir.

Bu tez, 214M098 proje numaralı ve "Elmas Nano Parçacık Takviyeli Krom ve Nikel Kaplanmış Gözenekli Toz Metal Parçaların Aşınma ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması" başlıklı, TÜBİTAK projesi kapsamındadır.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xviii
RESİMLERİN LİSTESİ	xxiv
SİMGELER VE KISALTMALARx	xviii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
3. TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ	15
3.1. Toz Özellikleri ve Karakterizasyonu	15
3.2. Toz Metalurjisinin Avantaj ve Dezavantajları	16
3.3. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları	17
3.4. Toz Metalurjisi Yönteminin Temel Basamakları	18
3.4.1. Tozların üretilmesi	20
3.4.2. Demir esaslı tozları alaşımlama yöntemi	24
3.5. Presleme İşlemleri	27
3.5.1. Tek eksenli presleme	28
3.5.2. İki eksenli presleme	30
3.5.3. Soğuk izostatik presleme	31
3.5.4. Sıcak izostatik presleme	32
3.6. Sinterleme	33

3.6.1. Katı faz sinterleme	34
3.6.2. S1v1 faz sinterleme	35
3.7. Sinterleme Sonrası İşlemler	38
3.8. Sinterleme Sonrası Parça Karakterizasyonu	39
3.8.1. Gözeneklik ve yoğunluk	38
4. KAPLAMA	41
4.1. Hücre Elemanları	41
4.1.1. Dış devre	41
4.1.2. Katot	42
4.1.3. Elektrolit	42
4.1.4. Anot	42
4.2. Kompozit Kaplamaların Üretim Yöntemleri	43
4.2.1. Elektrokimyasal yöntemle metal matriksli kompozit üretimi	44
4.2.2. Elektroforetik kaplama	44
4.2.3. Elektrolitik kaplama	44
4.2.4. Akımsız kaplama	45
4.3. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Kaplama Prosesine Etki Eden Parametreler	47
4.4. Birikme ve Büyüme Mekanizması	53
4.5. Kaplama'da Yüzey Hazırlama	53
4.5.1. Kimyasal temizleme	54
4.6. Elektolitik Kaplamalarda Krom Uygulamaları	55
4.6.1. Krom kaplama çeşitleri	55
4.6.2. Krom kaplama elektrolitleri	57

viii

4.7. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Kaplama Üretiminde Partikül Kaplama Mekanizması	63
4.7.1. Gugliemli modeli	64
4.7.2. Kariapper ve Foster modeli	65
4.7.3. Buelens ve Celis modeli	65
4.7.4. Hwang ve Hwang modeli	66
4.8. Nano Elmas	67
5. KOROZYON	69
5.1. Korozyon ve Çeşitleri	69
5.1.1. Genel (Üniform) korozyon	71
5.1.2. Galvanik korozyon	71
5.1.3. Aralık korozyonu	72
5.1.4. Çukur (Pitting) korozyonu	74
5.1.5 Aşınmalı korozyon	74
5.1.6. Kabuk altı korozyon	75
5.1.7. Seçimli korozyon	75
5.1.8. Taneler arası korozyon	76
5.1.9. Erozyonlu korozyon	77
5.1.10. Filiform korozyon	78
5.1.11. Kavitasyon (oyuk hasarları) korozyonu	78
5.1.12. Gerilmeli korozyon (stres korozyonu)	79
5.1.13. Yorulmalı korozyon	79
5.1.14. Hidrojen kırılganlığı	80
5.1.15. Kaçak akım korozyonu	80
5.1.16. Mikrobiyolojik korozyon	81

5.2. Pasiflik	. 82
5.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri	. 83
5.4. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler	. 84
5.4.1. Galvanostatik yöntem	. 84
5.4.2. Potansiyostatik yöntem	. 85
5.4.3. Potansiyodinamik yöntem	. 86
5.4.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi	. 86
5.4.5. Dönüşümlü polarizasyon	. 90
5.4.6. Elektrokimyasal gürültü tekniği	. 91
5.4.7. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi	. 92
6. TRİBOLOJİ	. 99
6.1. Tribolojinin Esasları	. 99
6.2. Aşınma	. 100
6.3. Tribolojik Sistemin Elemanları	. 101
6.4. Aşınmaya Etki Eden Faktörler	. 102
6.5. Aşınma Mekanizmaları	. 103
6.5.1. Adhezif aşınma	. 103
6.5.2. Abrazif aşınma	. 105
6.5.3. Yorulmalı aşınma	. 107
6.5.4. Eroziv aşınma	. 108
6.5.5. Kavitasyon aşınması	. 109
6.5.6. Öğütmeli aşınma	. 109
6.5.7. Oyuklanma ve kalkma aşınması	. 110
6.5.8. Kazımalı aşınma	. 110

6.5.9. Korozif aşınma	111
6.6. Aşınma Testleri ve Ölçüm Yöntemleri	113
6.6.1. Ağırlık farkı yöntemi	113
6.6.2. Kalınlık farkı yöntemi	114
6.6.3. İz değişiminin ölçüm yöntemi	114
6.6.4. Radyo-İzotoplar ile ölçüm yöntemi	115
6.6.5. Ultrasonik yöntem	115
6.6.6. Optik yöntem	115
6.6.7. Mekanik ölçüm yöntemi	116
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	117
7.1. Malzeme	117
7.2. Presleme	118
7.3. Sinterleme	119
7.4. Karakterizasyon Çalışmaları	119
7.4.1. Yoğunluk ölçümü ve toplam gözeneklilik hesabı	119
7.4.2. Optik Mikroskop ve SEM analizleri	121
7.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)	123
7.6. Rockwell ve Vickers sertlik ölçümleri	125
7.6.1. Makro sertlik ölçümü	127
7.6.2. Mikro sertlik ölçümü	127
7.7. Atomik Kuvvet Mikroskp (AFM) Analizi	128
7.8. Yüzey Pürüzlülük ölçümü	130
7.9. Elmas Nano Parçacık Takviyeli Elektrolitik Krom Kaplama	131
7.9.1. Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması	131

xii

7.9.2. Numunelerin kaplama işlemi	131
7.9. Aşınma Testi	132
7.10. Korozyon Testi	133
7.10.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon deneylerine hazırlanması	133
7.10.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal ölçümleri	135
8. DENEYSEL BULGULAR	137
8.1. Kaplanmamış ve Kaplanmış Numunelerin İncelenmesi	137
8.1.1. Kaplanmamış numunelerin yoğunluk ölçümü ve gözeneklilik hesabı	138
8.1.2. Kaplanmamış numunelerin optik mikroskop görüntüleri	138
8.1.3. Kaplanmamış, kaplanmış numunelerin ve kullanılan toz metalin SEM görüntüleri	139
8.1.4. Kaplamaların makro incelemeleri ve kaplama kazanımın hesaplanması	141
8.1.5. Kaplanmış numunelerin yoğunluk ölçümü, gözeneklilik ve tane boyutu hesaplamaları	143
8.1.6. Kaplama kalınlığı hesabı	147
8.1.7. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerinde EDS analizi	150
8.1.8. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin XRD analizleri	158
8.1.9. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin AFM analizleri	160
8.1.10. Kaplanmamış ve kaplanmış toz metal numunelerin sertlik testi	163
8.1.11. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin aşınma testi	168
8.1.12. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü	180
8.1.13. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri	190
8.1.14. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü	192

9. ZİNCİR-SPROCKET (ZİNCİR-DİŞLİ ÇARKLAR)	203
9.1. Tanıtım	203
9.2. Dişli-Çark Çeşitleri	204
9.3. Sprocket	205
9.4. Deneysel Çalışmalar	208
9.4.1. Malzeme, presleme, sinterleme	208
9.4.2. Karakterizasyon çalışmaları	209
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	235
KAYNAKLAR	239
EKLER	247
EK-1. Bu tez çalışmasında kullanılan Sprocket'in teknik resmi	248
ÖZGEÇMİŞ	

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	ayfa
Çizelge 3.1. Tozun önemli özellikleri ve etki ettiği bazı faktörler	20
Çizelge 3.2. TM' de kullanılan toz malzemelerin üretim yöntemi ve oranları	21
Çizelge 4.1. Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler	41
Çizelge 5.1. Ortak devre elemanları	95
Çizelge 7.1. Bu tez çalışmasında kullanılan toz bileşimi ve toz özellikleri	117
Çizelge 7.2. Bu tez çalışmasında kullanılan tozun fiziksel özellikleri	117
Çizelge 7.3. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları	131
Çizelge 8.1. Deney numunelerinin kodları	137
Çizelge 8.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yoğunluk hesabı	138
Çizelge 8.3. Toz metal numunelerin yüzey ve toplam gözenek hesabı	139
Çizelge 8.4. Toz metal numunelerin gözeneklilik oranı ve kaplanan malzeme miktarı	141
Çizelge 8.5. Cr-NE kaplamalardaki Cr tane boyutu ve kaplamadaki gözeneklilik oranları	146
Çizelge 8.6. Numunelerin kaplama kalınlığı ölçümü ve ortalaması	149
Çizelge 8.7. Numunelerin ölçülen, hesaplanan kaplama kalınlığı	149
Çizelge 8.8. INT. numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	151
Çizelge 8.9. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	151
Çizelge 8.10. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	152
Çizelge 8.11. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	152
Çizelge 8.12. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	153

## Çizelge

xv

Çizelge 8.13.	INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	153
Çizelge 8.14.	INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	154
Çizelge 8.15.	INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	154
Çizelge 8.16.	INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları	155
Çizelge 8.17.	Kromun kristal tane boyut hesaplamaları	160
Çizelge 8.18.	Numunelerin AFM analiz sonuçları	161
Çizelge 8.19.	Toz metal numunelerin makro sertlik değeri	164
Çizelge 8.20.	Numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri	165
Çizelge 8.21.	Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin kütle kayıpları	168
Çizelge 8.22.	Aşındırıcı mazlzemenin kütle kayıpları	170
Çizelge 8.23.	Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin toplam aşınma oranları	170
Çizelge 8.24.	Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	171
Çizelge 8.25.	Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük dağılım değerleri	174
Çizelge 8.26.	INT. numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	181
Çizelge 8.27.	INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	182
Çizelge 8.28.	INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	183
Çizelge 8.29.	INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	183
Çizelge 8.30.	INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	184

## Çizelge

Çizelge 8.31. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	185
Çizelge 8.32. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	185
Çizelge 8.33. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	186
Çizelge 8.34. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları	189
Çizelge 8.35. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon ölçümlerinin karşılaştırması	189
Çizelge 8.36. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT. numunesinin EDS analiz sonuçları	200
Çizelge 8.37. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin EDS analiz sonuçları	200
Çizelge 8.38. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin EDS analiz sonuçları	201
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodları	208
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodları Çizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabı	208 209
<ul><li>Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodları</li><li>Çizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabı</li><li>Çizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeri</li></ul>	208 209 210
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleri	<ul><li>208</li><li>209</li><li>210</li><li>210</li></ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları	<ul><li>208</li><li>209</li><li>210</li><li>210</li><li>211</li></ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>211</li> <li>212</li> </ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartlarıÇizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybı	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>211</li> <li>212</li> <li>215</li> </ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartlarıÇizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.8. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>211</li> <li>212</li> <li>215</li> <li>216</li> </ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartlarıÇizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.8. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybıÇizelge 9.9. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybı	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>211</li> <li>212</li> <li>215</li> <li>216</li> <li>217</li> </ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartlarıÇizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.8. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybıÇizelge 9.9. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.10. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>211</li> <li>212</li> <li>215</li> <li>216</li> <li>217</li> <li>218</li> </ul>
Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodlarıÇizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabıÇizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeriÇizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleriÇizelge 9.5. Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarıÇizelge 9.6. Kaplama banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartlarıÇizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.8. SPR. numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.9. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybıÇizelge 9.10. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kütle kaybı	<ul> <li>208</li> <li>209</li> <li>210</li> <li>211</li> <li>212</li> <li>215</li> <li>216</li> <li>217</li> <li>218</li> <li>219</li> </ul>

## Çizelge

Çizelge 9.13. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kütle kaybı	221
Çizelge 9.14. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	222
Çizelge 9.15. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kütle kaybı	223
Çizelge 9.16. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	224
Çizelge 9.17. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kütle kaybı	225
Çizelge 9.18. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	226
Çizelge 9.19. SPR. IND. numunesinin kütle kaybı	227
Çizelge 9.20. SPR. IND. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	228

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil Sa	ayfa
Şekil 3.1. Toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları	17
Şekil 3.2. Toz Metalurji parça üretimin temel basamaklarının şematik görüntüsü	18
Şekil 3.3. Toz Metalurji parça üretimin şematik görüntüsü	19
Şekil 3.4. Öğütme düzeneğinin şematik görüntüsü	22
Şekil 3.5. Elektrolizin şematik görüntüsü	22
Şekil 3.6. Atomizasyon sistemleri	24
Şekil 3.7. Demir tozu alaşımlama yöntemleri	25
Şekil 3.8. TM süreçlerinde kullanılan toz örnekleri	26
Şekil 3.9. Tek eksenli preslemenin şematik görüntüsü	28
Şekil 3.10. Sıkıştırma işleminde uygulanan basıncın etkisiyle toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olarak değişim	29
Şekil 3.11. Toz metal sıkıştırma sabit örs tipli kalıp	30
Şekil 3.12. Toz metal sıkıştırma iki eksenli presleme	31
Şekil 3.13. Toz metal sıkıştırma yüzer dişi kalıplı pres	31
Şekil 3.14. Soğuk izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü	32
Şekil 3.15. Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü	33
Şekil 3.16. Sinterleme yöntemleri	33
Şekil 3.17. Katı faz sinterleme aşamaları	34
Şekil 3.18. Sıvı faz sinterlemenin şematik görüntüsü	35
Şekil 3.19. A katkısının B ana metalin sinterlenmesi desteklediği idealleştirilmiş ikili faz değişim diyagramı	36
Şekil 3.20. İki fazlı iki farklı sisteme ait faz diyagramı	36
Şekil 3.21. İki fazlı sistemde kalıcı sıvı faz sinterleme noktası	37
Şekil 3.22. Süper katıgen sıvı faz sinterleme	37

Şekil S	ayfa
Şekil 4.1. Doğru akım kullanan elektrolitik tank kaplama hücresinin temel elemanları	42
Şekil 4.2. Elektrolitik kompozit kaplama üretiminde kullanılan sistem	44
Şekil 4.3. Tabaka büyümesinin ve çekirdeklenme mekanizmasnın şematik görüntüsü	53
Şekil 4.4. Guglielmi adsorbsiyon modelinin şematik görüntüsü	65
Şekil 4.5. Kariapper ve Foster adsorbsiyon modelinin şematik görüntüsü	65
Şekil 4.6. Buelens modeline göre metal kaplamaya partikül yerleşme mekanizması	66
Şekil 4.7. Nano elmas tozları	68
Şekil 5.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu	70
Şekil 5.2. Galvanik korozyonun şematik görüntüsü	72
Şekil 5.3. Çukur korozyonu mekanizması	74
Şekil 5.4. Kabuk altı korozyon mekanizması	75
Şekil 5.5. Hidrojen korozyonu	80
Şekil 5.6. Elektrikli tren sisteminde kaçak akım korozyonunun şematik görüntüsü	81
Şekil 5.7. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu	82
Şekil 5.8. Galvanostatik yöntem	85
Şekil 5.9. Galvanostatik yöntemde sistemler	85
Şekil 5.10. Potansiyostatik yöntem	86
Şekil 5.11. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	87
Şekil 5.12. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi	89
Şekil 5.13. Dönüşümlü polarizasyon eğrisi	91
Şekil 5.14. Empedans vektörüne sahip Nyguist diyagramı	95
Şekil 6.1. Tribolojinin diğer bilimlerle olan ilişkisi	99
Şekil 6.2. Sürtünme ve aşınmayı etkileyen faktörler	100

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3. Tribolojik sistemin şematik görüntüsü	. 101
Şekil 6.4. Adhezif aşınma	. 104
Şekil 6.5. Abrazif aşınma mekanizması	. 106
Şekil 6.6. Yorulma aşınması oluşum mekanizması	. 108
Şekil 6.7. Eroziv aşınmanın şematik görüntüsü	. 108
Şekil 6.8. Öğütmeli aşınma	. 110
Şekil 6.9. Kazımalı aşınma	. 111
Şekil 6.10. Korozif aşınma mekanizması	. 112
Şekil 6.11. Korozif aşınma	. 113
Şekil 7.1. Vickers sertlik test prensipi	. 126
Şekil 7.2. Sertlik testinde diyagonal piramit girinti	. 126
Şekil 7.3. Rockwell sertlik test prensipini	. 126
Şekil 7.4. Ortalama pürüzlülük Ra ve Rq pürüzlülüğünün yüzey profilleri	. 128
Şekil 7.5. R <sub>Sk</sub> ve R <sub>Ku</sub> profilleri	. 129
Şekil 8.1. Akım yoğunluğu ve sıcaklığın değişmesi ile kaplama görünüşü	. 141
Şekil 8.2. Numunelerde ortalama nano elmas-krom kaplama miktarı	. 142
Şekil 8.3. Elektrolitik kaplama yapılan vida için '4 ve 6'nın kuralı	. 150
Şekil 8.4. INT. numunesine ait XRD grafiği	. 158
Şekil 8.5. Kaplanmış numunelerin XRD pikleri	. 159
Şekil 8.6. Numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri	. 165
Şekil 8.7. Hall-Petch etkisinin şematik görüntüsü	. 166
Şekil 8.8. Orowan dispersiyon sertleştirme mekanizmasının şematik görüntüsü	. 167
Şekil 8.9. Kaplanmamış numunenin kütle kayıpları	. 169
Şekil 8.10. Kaplanmış numunelerin kütle kayıpları	. 169

Şekil	ayfa
Şekil 8.11. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin aşınma oranları	171
Şekil 8.12. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	172
Şekil 8.13. Silindirik sert aşındırıcı ile yumuşak numunenin aşınma ilerlemesinin şematik görüntüsü	173
Şekil 8.14. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük dağılım değerleri	174
Şekil 8.15. Aşınma tiplerinin eğrileri	175
Şekil 8.16. Cr-NE kaplamanın aşınma deneyideki şematik görüntüsü	179
Şekil 8.17. INT. numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	181
Şekil 8.18. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	182
Şekil 8.19. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	182
Şekil 8.20. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	183
Şekil 8.21. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	184
Şekil 8.22. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	184
Şekil 8.23. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	185
Şekil 8.24. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	186
Şekil 8.25. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi	186
Şekil 8.26. Kaplama banyosundaki NE parçacıklarının konsantrasyonunun korozyondaki etkisi	188
Şekil 8.27. Kaplama banyosundaki akım yğunluğunun korozyondaki etkisi	188
Şekil 8.28. Kaplama süresinin korozyondaki etkisi	188
Şekil 8.29. Numunelerin korozyon potansiyel ve korozyon akım yoğunluklarının grafiği	189
Şekil 8.30. Numunelerin polarizasyon direnci ve korozyon hızlarının grafiği	189
Şekil 8.31. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin Nyquist diyagramları	191
Şekil 8.32. Kaplanmış numuneler için eşdeğer devre	192
Şekil 8.33. INT. numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	193

Şekil 8.34. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	194
Şekil 8.35. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	194
Şekil 8.36. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	194
Şekil 8.37. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	195
Şekil 8.38. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	195
Şekil 8.39. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	195
Şekil 8.40. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	196
Şekil 8.41. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri	196
Şekil 8.42. Kaplanmamış, Cr ve Cr-NE kaplanmış numunlerin dönüşümlü voltmetere eğrilerinin karşılaştırması	197
Şekil 8.43. Nano elmas parçacık konsantrasyonun dönüşümlü voltmetere eğrilerindeki etkisi	197
Şekil 8.44. Değişen nano elmas parçacık konsantrasyonun 45 A/dm <sup>2</sup> akımında kaplanmış numunelerin dönüşümlü voltmetere eğrilerinin karşılaştırması	198
Şekil 8.45. Değişen kaplama süresinin sabit nano elmas parçacık konsantrasyonunda kaplanmış numunelerin dönüşümlü voltmetere eğrilerinin karşılaştırması	198
Şekil 8.46. Değişen akım yoğunluğunun sabit nano elmas parçacık konsantrasyonunda kaplanmış numunelerin dönüşümlü voltmetere eğrilerinin karşılaştırması	198
Şekil 9.1. Zincir dişli sistemi	203
Şekil 9.2. Zincir şekline göre zincir dişli çark çeşitleri	204
Şekil 9.3. Hareket ve güç iletiminde kullanılan zincir örnekleri	204
Şekil 9.4. Dişli-Çark çeşidleri	205
Şekil 9.5. Stribeck eğrisine göre yağlama rejimleri	207
Sekil 9.6. Stribeck eğrişine göre vağ filmlerinin sematiği	207

Şekil 9.6. Stribeck eğrisine göre yağ filmlerinin şematiği	207
Şekil 9.7. Sprocketlerin mikro sertlik değerleri	211
Şekil 9.8. SPR. numunesinin kütle kaybı	216
Şekil 9.9. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	216

Şekil Sa	ayfa
Şekil 9.10. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybı	218
Şekil 9.11. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	218
Şekil 9.12. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kütle kaybı	220
Şekil 9.13. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	220
Şekil 9.14. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kütle kaybı	222
Şekil 9.15. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	222
Şekil 9.16. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kütle kaybı	224
Şekil 9.17. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	224
Şekil 9.18. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kütle kaybı	226
Şekil 9.19. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	226
Şekil 9.20. SPR. IND. numunesinin kütle kaybı	228
Şekil 9.21. SPR. IND. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı	228
Şekil 9.22. Yağlı kayma sisteminde oluşabilecek aşınma çeşitlerinin şematiği	230

## RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. İki farklı abrasif aşınma modu	106
Resim 7.1. Kullanılan hidrolik pres ve yüzer kalıp	118
Resim 7.2. Üretilen numune	118
Resim 7.3. Yoğunluk ölçme aparatlı hassas terazi	121
Resim 7.4. a) Sıcak bakalit cihazı b) Zımpara cihazı b) Bakalit alınmış numuneler	121
Resim 7.5. Optik mikroskop ile toz metal gözenek analizi	122
Resim 7.6. SEM-EDS analiz cihazı	123
Resim 7.7. Bu tez çalışmasında kullanılan XRD cihazı	125
Resim 7.8. Makro sertlik ölçüm cihazı	127
Resim 7.9. Mikro sertlik ölçüm cihazı	128
Resim 7.10. Bu tez çalışmasında kullanılan AFM cihazı	130
Resim 7.11. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı	130
Resim 7.12. 10 g.l-1 nano elmas konsantrasyonu ile takviye edilmiş krom kaplanmış toz metal numune	132
Resim 7.13. Bu tez çalışmasında kullanılan aşınma test cihazı	133
Resim 7.14. Bu tez çalışmasında kullanılan hassas kesim cihazı	134
Resim 7.15. Numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotları	134
Resim 7.16. Bu tez çalışmasında kullanılan üçlü elektrot korozyon hücresi ve ölçüm cihazı	135
Resim 8.1. Toz metal numunelerin optik mikroskop görüntüleri	138
Resim 8.2. Kullanılan tozların SEM görüntüleri	140
Resim 8.3. Kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri	140
Resim 8.4. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kesiti	144
Resim 8.5. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	144

Resim 8.6. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	144
Resim 8.7. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	144
Resim 8.8. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	145
Resim 8.9. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	145
Resim 8.10. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	145
Resim 8.11. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	146
Resim 8.12. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri	146
Resim 8.13. Cr-NE kaplanmış numunelerine ait ölçülen kaplama kalınlıkları	148
Resim 8.14. INT. numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	151
Resim 8.15. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	151
Resim 8.16. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	152
Resim 8.17. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	152
Resim 8.18. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	153
Resim 8.19. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	153
Resim 8.20. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	154
Resim 8.21. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	154
Resim 8.22. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi	155
Resim 8.23. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	155
Resim 8.24. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	156
Resim 8.25. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	156
Resim 8.26. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	156
Resim 8.27. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	157
Resim 8.28. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	157
Resim 8.29. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	157

Resim 8.30. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi	158
Resim 8.31. INT. numunesinin AFM görüntüleri	161
Resim 8.32. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin AFM görüntüleri	161
Resim 8.33. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin AFM görüntüleri	162
Resim 8.34. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin AFM görüntüleri	162
Resim 8.35. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin AFM görüntüleri	162
Resim 8.36. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin AFM görüntüleri	163
Resim 8.37. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin AFM görüntüleri	163
Resim 8.38. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin AFM görüntüleri	163
Resim 8.39. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin AFM görüntüleri	164
Resim 8.40. INT. numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	176
Resim 8.41. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	176
Resim 8.42. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	176
Resim 8.43. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	177
Resim 8.44. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	177
Resim 8.45. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	177
Resim 8.46. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	178
Resim 8.47. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	178
Resim 8.48. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü	178
Resim 8.49. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT. numunesinin SEM-EDS analizi	200
Resim 8.50. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin SEM-EDS analizi	200
Resim 8.51. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin SEM-EDS analizi	201
Resim 9.1. a) Kaplanmamış Sprocket, b) İndüksiyon ile sertleştirilmiş Sprocket	206

Resim

# xxvii

Resim 9.2. Kaplanmış sprocket	212
Resim 9.3. Bu tez çalışmasında kullanılan aşınma cihazı	214
Resim 9.4. Aşınma cihazında Sprocket ve zincir	215
Resim 9.5. Aşınmış SPR. numunesinin SEM görüntüleri	231
Resim 9.6. Aşınmış SPR.IND. numunesinin SEM görüntüleri	231
Resim 9.7. Aşınmış SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin SEM görüntüleri	232
Resim 9.8. Aşınmış SPR.Cr-NE.5.25.45. numunesinin SEM görüntüleri	232
Resim 9.9. Aşınmış SPR.Cr-NE.25.25.45. numunesinin SEM görüntüleri	232
Resim 9.10. Aşınmış SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin SEM görüntüleri	233
Resim 9.11. Aşınmış SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin SEM görüntüleri	233

Resim

# SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angström $(10^{-10} \text{ m})$
Cm	Santimetre
°C	Derece Celsius
Cr	Krom
Cr <sup>+6</sup>	6 değerlikli krom iyonu
Cr <sup>+3</sup>	3 değerlikli krom iyonu
gr	Gram
H <sub>2</sub>	Hidrojen
l	Litre
m	Metre
Μ	mol
ρg	Görünür yoğunluk
ρ <sub>t</sub>	Teorik yoğunluk
S	Saniye
βa, βk	Tafel sabitleri
Ekor	Korozyon potansiyeli (V)
Ikor/cm2	Korozyon akım yoğunluğu (Amper/cm²)
Ra	Ortalama yüzey pürüzlülük değeri
r <sub>kor</sub>	Korozyon hızı
R <sub>p</sub> (Ohm)	Potansiyel direnci
G.O.(%)	Yüzde gözeneklilik oranı
G.Y.	Görünür yoğunluk
μm	Mikrometre (10 <sup>-3</sup> mm)
SiC	Silisyum Karbür

### Açıklamalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BAS	Bulgaristan Bilim Akademisi
CDC	Krom Elmas Kaplama
Cr-NE	Nano elmas takviyeli krom kaplama
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DS	Elmas Stok
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi
EMPA	Elektron mikro prob analizi
FWHM	Tam genişlik-yarı maksimum aşısı
HRB	Rockwell sertliği B
HRC	Rockwell sertliği C
HV	Vickers Sertlik
mm	Milimetre
MPa	Mega paskal
nm	Nanometre (10 <sup>-6</sup> mm)
NE	Nano Elmas
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
RMS	Yüzey pürüzlülük dağılım değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
ТМ	Toz metalurjisi
UDD	Ultra saçınımlı elmas
UDZN	Ultrasound dipression Technic
XRD	X ışınları difraksiyon analizi
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopi mikroskopu

## 1. GİRİŞ

Aşınma, birbiri ile temas ve hareket halinde olan cisimlerden, çalışma esnasında oluşan mekanik yüklemeler ile malzemeden mikroskobik parçacıkların kopmasıyla oluşan istenmeyen yüzey değişikliğidir. Aşınma, yıpranma hususunda kendisini yavaş yavaş hissettirmesine rağmen, uzun zaman diliminde önemli kayıplara sebep olmaktadır. Aşınmanın malzeme kaybına yol açmasının yanında, makine elemanlarının şeklini bozarak, onların iş yapma kabiliyetlerini azaltması veya yok etmesi ise çok daha önemlidir [1].

Korozyon; metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu hasar görmeleri olayı olarak adlandırılmaktadır. Korozyon, büyük zararlara yol açarak önemli israf kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Korozyonun bir ülkeye maliyeti, gayri safi milli hasılanın yaklaşık % 3,5-5,0'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin % 4,5'dan daha az olmadığına ilişkin tahminler vardır. Çevre kirliliği ve emniyet ile ilgili endişelerin giderek arttığı günümüzde, korozyon önleme yöntemlerinin uygulanması önemli hale gelmiştir [2].

Malzemelerin aşınması ve korozyonu, günümüz sanayinde oldukça yüksek ekonomik kayıplara neden olan büyük teknik problemlerden biridir. Yüzey işlemleri ile bu aşınma ve korozyon etkilerinin azaltılmasını sağlayan yüzey özellikleri kazandırılabilir [3].

Geliştirilmiş aşınma direnci ve sürtünme özellikleri, yüksek sıcaklık stabilitesi, kesici takımlar gibi uygulamalarda kullanılmak üzere iyi kaplamaların önemli özellikleri arasındadır. Daha düşük sürtünme katsayısı, artan ömür, korozyon direnci, tokluk, yüksek termal kararlılık ve bazı durumlarda çevreyle uyumluluk gereksinimi duyan geliştirilmiş kaplamalar için nanokompozit malzemeler de dahil yeni malzemeler düşünülmektedir. Çok katmanlılar veya hatta izotropik kaplamalar gibi nanokompozit yapılar, tek fazlı malzemelere göre üstün özelliklere sahip nano ölçekli maddelerden yapılabilir. Bu kullanım yaklaşımı, tek fazlı kaplama malzemelerinde (sertlik gibi özellikleri iyileştirmek için) özel alaşım elementlerini kullanmaya alternatif bir seçenektir ve çok yönlü kaplamaların elde edilmesinde çok daha iyi esneklik sağlamaktadır. Nanokompozit kaplamalar genellikle birden fazla tabaka veya homojen izotropik çok fazlı karışımlar şeklinde kombine edilmiş

iki veya daha fazla fazdan oluşmaktadır. Çok katman tipik olarak tokluk ve korozyon direnci ve daha iyi tribolojik davranışlar elde etmek için kullanılmaktadır [4].

Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Birçok endüstri kolu için gerekli bir proses olan elektrolitik kaplama, basit bir işlem olması, ucuz işletim maliyeti ve düşük sıcaklıklarda kaplama işleminin gerçekleştirilmesi yönlerinden yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Ayrıca, elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerinin başka yöntemlerle elde edilmesi her zaman mümkün olamamaktadır [6]. Endüstride kullanılan birçok parça, başta krom ve çinko olmak üzere alüminyum, bakır, kobalt, nikel, kadmiyum, kalay ve kurşun gibi saf metallerle ya da bunların alaşımları ile kaplanmaktadır [7].

Elektrokimyasal olarak metal matriksli kompozitler; bir metal ya da alaşım matriksi içerisinde ikinci bir fazın disperse edilmesiyle elde edilirler [8]. Metal matriks olarak Fe, Ni, Zn, Sn, Cu, Cr, Co, Ag, Au gibi metaller veya Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Ag, bazı Ti alaşımları ve çelikler gibi çeşitli alaşımlar kullanılabilmektedir. İkinci fazın oluşturulmasında ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> gibi oksitler, SiC, WC gibi karbürler, nitrürler, çeşitli metaller (Cr, W, Al), elmas, katı yağlıyıcı (PTFE, grafit, MoS2) ve hatta mikrokapsüller içeren sıvılar kullanılabilmektedir [9,10]. Üniform olarak disperse edilmiş olan bu sert partiküller malzemeye; yüksek mikrosertlik, iyi yağlama, termal bariyer etkisi, gelişmiş tribolijik özellikler, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi özellikler kazandırmaktadır [11]. Kaplama işleminin temeli, proses sırasında geleneksel kaplama banyolarına süspanse edilmiş olan çözünmeyen partiküllerin büyüyen metal film tarafından ele geçirilmesine dayanmaktadır [12]. Yöntemin alternatif kaplama yöntemlerine göre olan üstünlüklerini; düşük çalışma sıcaklığı, relatif yüksek kaplama hızı, düşük kurulum ve işletme maliyeti, elektrokimyasal parametrelerin değiştirilmesi (pH, akım yoğunluğu, sıcaklık v.b.) ile farklı morfojoji ve kaplama özelliklerin elde edilebilme imkanı ve sulu sistemlerden çok çesitli metal matriks ve partikül kombinasyonu ile geniş bir aralık içerisinde kompozit kaplama üretiminin gerçekleştirilmesi olarak sayabiliriz [13,14].

Elmas kristallerinin yuvarlak şekli, sertlik ve aşınma direnciyle birlikte süper yağlayıcılık özelliği sunar. Geniş yüzey alanı kompozit malzemelerle gelişmiş bütünleşme veya birleşme sağlar [1,2]. Nano elmas ucuz ve ekonomiktir. Sert metal kompozit kaplamalarda nano elmas uygulaması sertlik, hafiflik ve aşınma direnci rekabetinin ana hatlarını çizer. Nano elmas

takviyeli kaplamalar ürünlerin servis ömrünü artırır, kaplama kalınlığını azaltır, mikrosertliklerini artırır (750–900 HV), aşınma direncini artırır [15,16].

Toz metal parça üretiminde parçanın yoğunluğu presleme basıncına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Toz metal çelik parçaların sürtünme aşınması davranışı ile ilgili literatür incelendiğinde parça yoğunluğu arttıkça aşınma dayanımının arttığı görülmektedir. En iyi aşınma direnci elmas içeren kaplamalarda görülmüş [17], elektrolitik sert krom kaplamanın, elmas takviyeli kompozit kaplamaya göre daha hızlı aşındığı sonucuna varılmıştır [18]. Nano elmas kompozit kaplamada metalik tabana katkı maddesi ve güçlendirici olarak ilave edilen ve araştırmacılar tarafından günümüzde dikkate alınan bir malzemedir. Nano elmas sahip olduğu alışılmamış birkaç özelliği ile bilinen katkı maddelerinden farklılık göstermektedir.
# 2. LİTERATÜR TARAMASI

Bilgili çalışmasında, farklı gözenek oranına ve farklı kimyasal kompozisyona sahip toz metal numunelerin ve bu numuneler üzerine yapılmış nano elmas takviyeli krom kaplamaların korozyona karşı davranışı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş ve ön alaşımlama yapılmış Astaloy Mo ve difüzyonla alaşımlama yapılmış Distaloy AB tozları 420 MPa, 550 MPa ve 700 MPa sıkıştırma basınçlarında tek eksenli pres ile sıkıştırılmış, 1120 °C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Üniversiteler arası ikili işbirliği çerçevesinde üretilen numuneler, Bulgaristan Bilimler Akademisinde (BAS), elektrokimyasal yöntemle nano elmas takviyeli krom kaplama ile kaplanmışlardır. Kaplama öncesi ve sonrası numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelenmiş ve kaplanmış numunelerin enerji dağılımlı X- ışını spektroskopisi (EDS) analizleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası sertlik değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yapılmış ana malzemedeki bileşik oluşumu araştırılmış, kaplamadaki kristal yapı belirlenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu analizleri (AFM) ile kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin korozyona karşı davranışı 0,1 M NaCl ve 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde, dönüşümlü polarizasyon, Tafel Ekstrapolasyonu ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) yöntemleri ile araştırılmıştır. Korozyon test sonuçlarına göre kaplama etkinliği (K.E) hesaplanmıştır. 0,1 M NaCl çözeltisinde K.E değeri en yüksek numune %90 ile DAB2 550 Cr/NE numunesi olmuştur. 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde K.E değeri en yüksek numune %81 ile AMo7 420 Cr/NE numunesi olmuştur. Sertlik testi sonuçlarına göre kaplamasız numunenin sertlik değeri kaplamadan sonra en yüksek 4,9 kat artmıştır. Yapılan tüm ölçüm ve analiz sonuçlarına göre, toz metal parçaların nano elmas takviyeli krom ile kaplanmasının, numunelerin korozyon direncini ve mekanik özelliklerini artırdığı görülmüştür [19].

Erdoğan çalışmasında, farklı gözenek miktarına ve farklı bileşimlere sahip toz metal parçalar üzerine uygulanan nano elmas takviyeli krom kaplamanın aşınma dayanımına etkisi araştırılmıştır. Su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş ve ön alaşımlama yapılmış Astaloy Mo ve difüzyonla alaşımlama yapılmış Distaloy AB tozları 32×12×10 mm boyutlarında 420, 550 ve 700 MPa olmak üzere 3 farklı basınçta preslenerek farklı gözenek miktarlarına sahip numuneler elde edilmiş ve 1120 °C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Üniversiteler arası ikili işbirliği çerçevesinde numuneler, elektrokimyasal kaplama tekniğinde tecrübe sahibi olan Bulgaristan Bilim Akademisinde (BAS) nano elmas takviyeli krom kaplama yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Pin-on-plate aşınma cihazında, kaplanan numunelerden daha sert aşındırıcı malzeme kullanılarak 40 N (1,4 MPa) yük altında, 9 mm/sn hız ve 300, 500 ve 600 periyotta kaplanan numunelerin aşınma kayıpları incelenmiştir. Tam yoğunluklu parçalara uygulanan kaplamalara göre 2 kat daha az aşınma kaybı olduğu görülmüştür. Üstelik bu değerlere, tam yoğunluklu parçalardaki kaplamalara uygulan basıncın 100 katı bir basınçla elde edilmiştir [20].

Isakov ve diğerleri, çelik üzerine saf krom elektrokaplama ve krom-nano elmas elektrokaplama yapmışlar ve kaplamanın, numunelerin mikroyapı ve özelliklerinde etkisini incelemişlerdir. Kaplama karakteristiği SEM, X-ray ve AFM ve sertlik (Vickers, 20g yük) deneyler ile incelenmiştir. Nano elmas parçacıklarını boyutu 5-7 nm olarak alınmıştır. Anot olarak kurşun kullanılmış, banyo sıcaklığı 50°C ve 70°C arasında değerlerde, akım yoğunluğu 50-65 A/dm<sup>2</sup> alınmıştır. Nano elmas kaplama için, banyoda UDZN (ultrasound disperssion) yöntemi kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları 60 μm ölçülmüştür. Sabit konsatrasyonda, küçük boyutlu nano elmas parçacıklarını birbirine daha yakın dizildiği ve daha kaliteli yüzeye neden olduğu açıklanmıştır. Saf krom kaplamanın yüzeyinde, Cr-ND'ye göre daha az pürüzlülük olduğu gözlenmiştir. Çeliğin yüzey pürüzlüğü 100 nm iken, kaplamadan sonra yüzey pürüzlüğü 500 nm olarak ölçülmüştür [21].

Tikhonov ve diğerleri, çelik üzerine saf krom kaplamanmış levha Cr-DS elektrokaplama yapmışlardır. Elmas kaplamalı ve kaplamsız numunelerin mikro sertlik, aşınma direnci deneyleri yapılmış ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katot olarak kalınlığı en az 40  $\mu$ m olan krom kaplanmış çelik levha, anot olarak kurşun levha ve referans elektrot olarak gümüş klorür kullanılmış, banyo sıcaklığı 45±1, 50±1, 55±1 °C değerlerde, akım yoğunluğu 30, 40, 50, 60, 70 A/dm<sup>2</sup> alınmıştır. DS kaplama (Diamond Stock) , 1 – 2,5 - 5 ve 10 g/l oranlarında gerçeleştirilmiştir. Sertlik deneyleri, 24 saat kaplamadan sonra kaplamış kalınlığı 45-50  $\mu$ m olan numunelere 100 g yük altında yapılmıştır. Aşınma testi, aşındırıcı plakanın, levha şekindeki numunelere parallel olarak tasarlanmış cihazda kuru sürtünme ortamında 130 g yük altında yapılmıştır. Akım yoğunluğun atması ile mikro sertliği arttığı belirtilmiştir. En mükemmel mikro sertlik, 5 g/l elmas oranında saf krom kaplanmış numuneye göre 15-20% daha yüksek olduğu ve bunun nedeni elmas parçacıkların adsorbasyon ve birikmesi, kristalin kaplama filmi oluşturduğu olarak açıklanmıştır [22].

Mazaheri ve Allahkaram, API-5L X65 çelik levha (30 mm×25 mm×15 mm) üzerine saf Ni-P ve Ni-P/NE kaplamışlardır. Kompozit üretimi için akımsız kaplama yöntemini kullanılmıştır. Kaplamaların yapısı, vickers sertliği (100 g yük-10 sn) ve numunelerin tuzlu ortamda korozyon direnci, (SEM) elektron mikroskobu, X-ray analizi ve elektrokimyasal değerlendirmeler ile ölçülmüştür. Ultrasonik temizleme, 10 dakika boyunca aseton ya da etanol içinde ve daha sonra, yağ giderme işlemi alkalen çözeltisi, (20 g/l sodyum hidroksit (NaOH), 20 g/l sodyum silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), 25 g/l sodyum, 70-80°C'de karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 25 g/l sodyum fosfat (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve 10 dakika seyreltilmiş H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e daldırılmıştır. Her bir numune için elektrolitik aktivasyon, asidik çözeltide 30 sn, oda sıcaklığında (% 10 ve daha sonra %5) yapılmıştır. ASTM G1 standardına göre, uygulanan akım yoğunluğu 10 mA/cm<sup>2</sup> olarak uygulanmıştır. Banyonun sıcaklığı 88-93°C ve pH'ı 4,6 olarak sabit tutulmuştur. Nano elmas parçacık boyutları 20 nm olark belirtilmiştir. Nano elmas kaplama 0- 0,5- 1 ve 4 g/l konsantrasyon oranında yapılmıştır. Korozyon denyeleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), 3,5 (wt.%) NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Vickers mikro sertlik değerleri, Ni–P'da  $608 \pm 7$  HV, Ni-P/NE (0.5 g/L)'da  $839 \pm 39$  HV, Ni-P/NE (1 g/L)'da 957  $\pm$  37 HV, Ni-P/NE (4 g/L)'da 871  $\pm$  25 HV olarak ölçülmüştür. Nano elmas parçacıkların Ni-P'a katılması, sertliğin artmasına neden olduğu belirtilmiştir. X-ray analiz sonuçlarına göre nano elmas parçacıkların katılması kristalin yapıda değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. Nano elmas parçacıkları, yüzeyde pürüzülüğün artmasna sebep olduğundan korozyon direncinde düşüş gözlenmiştir. Açık devre değerleri, Ni-P'da -343 mV, Ni-P/NE (0.5 g/L)'da -238 mV, Ni-P/NE (1 g/L)'da -285 mV, Ni-P/NE (4 g/L)'da -306 mV olarak ölçülmüştür. Optimum nano elmas kaplama, taramalı elektron mikroskop, sertlik ölçümü, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopi değerlendirilmesi ile 1 g/l konsantrasyonu olarak açıklanmıştır [23].

Hui Xu ve diğerleri, 24 mm çap ve 8 mm kalınlıkta orta karbonlu çelik üzerine saf Ni-P ve Ni-P/NE elektrokaplama yapmışlar ve orta karbonlu çelik üzerinde kompozit kaplamanın tribolojik özellikler, sertlik, aşınma ve korozyon davranışlarını incelenmişlerdir. Kompozit kaplama için akımsız kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kaplama karakteristiği SEM, AFM, sertlik (Vickers, 100g yük-5 sn) deneyleri ile incelenmiştir. Nano elmas parçacıkları, 24 saat süre ile nitrik asite daldırılmış, daha sonra pH=7 su ile vakum 393 °K de yıkanmış, % 98 saflığa sahip ND elde edildmiş ve kurutulumuştur. Nano elmas parçacıklarını ortalama boyutu 500 nm olarak ölçülmüştür. Çeliğin yüzey pürüzlülüğü kaplama öncesi  $R_a$ =0.4 µm ve akımsız kaplama koşulları nikel sülfat 28-30 g/l, sodyum hipofosfit 20-25 g/l, sodyum

asetat 10-15 g/l, propionik asit-laktik asit 10 ml/l, yüzey aktifleştirici 200-400 mg/l, sıcaklık 361 °K, pH = 4,5, kaplama süresi Ni-P ve Ni-P/NE için sırasıyla 30 dakika ve 2,5 saat olarak belirtilmiştir. Tüm numuneler için kaplama kalınlığı 28-30 µm olarak açıklanmıştır. Numunelerin mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek için 2 saat boyunca vakum fırında 673 °K sıcaklıkta tavlanmıştır. Ball on disk aşınma deneyleri, 20 N yük, 100 Hz frekans, 1 mm mesafe ve 20 dakika sürede yağsız ortamda yapılmıştır. Korozyon deneyleri, 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Yüzey morfoloji incelemelerinde, Ni-P/NE kompozit kaplamanın nispeten daha düzgün ve az pürüzlü olduğunu belirtilmiştir. Nano elmas kompozit kaplamada, Ni-P/NE kristal tanelerinin Ni-P'a göre daha küçük oldukları gözlenmiş (50-100 nm vs. 300-500 nm) ve bu, Ni-P/NE kompozitinin daha üstün korozyon direnç sergilemesine neden olduğu açıklanmıştır. Ni-P/NE kompozit kaplamanın sertliğinin Ni-P'a göre yüksek olduğu ve yapılan tavlamanın Ni<sub>3</sub>P faz değişikliğine sebep olduğu açıklanmıştır. Ni-P/NE kompozitinin düşük sürtünme katsayısı ve aşınmaya dirençli olduğu belirtilmiştir. Vickers Sertlik değerleri, Ni-P (673 °K) için 873,52 HV, Ni-P/ND için 614,79 HV, Ni-P/ND (573 °K) için 983,42 HV, Ni-P/ND (673 °K) için 1315,81, Ni-P/ND (773 °K) için 1203,6 HV olarak açıklanmıştır [24].

Hsu Hou ve diğerleri, paslanmaz çelik saç (33 mm × 50 mm) üzerine saf Ni-W ve Ni-W/NE elektrokaplama yapmışlar ve kaplama parametrelerinin etkileri, elmas kaplama banyosunda konsantrasyon ve kaplama kompozisyon karıştırma hızı, çökelme oranı ve morfolojisini araştırmışlar ve elektrokimyasal Ni-W/NE kompozit kaplamaların mikro sertliği ve aşınma davranışı ve elektrobirikimli Ni-W kaplamalar ile karşılaştırmışlaradır. Kaplama karakteristiği SEM, sertlik (Vickers, 100g yük-10 s) ve aşınma deneyler ile incelenmiştir. Nano elmas parçacıklarını ortalama boyutu 500 nm olarak alınmıştır. Anot olarak titanyum, referans elektrot olarak platin kullanılmış, banyo sıcaklığı 75°C ve pH'ı 8,5, akım yoğunluğu 10 A/dm<sup>2</sup>, karıştırma hızı 110-250 rpm ve kaplama süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Kaplama kalınlıkları 60 µm ölçülmüştür. Aşınma deneyleri esnasında yağ kullanılımıştır. Bütün deneyler sıcaklık 25  $\pm$  3 °C'de ve % 55  $\pm$ % 5 nispi nem ortam durumunda gerçekleştirilmiştir. Tüm test örneklerinin tungsten içeriği 42-45 wt. % arasında değişmektedir. Aşınma morfolojileri SEM kullanılarak gözlenmiştir. Kompozit kaplama banyosunda, elmas konsantrasyonu artışı ile elmas birikim miktarı artmıştır ve bu değerin maksimumu 1 g/l ve 180 rpm'de gözlenmiştir. Katotta maksimum elmas birikim miktarı 21 vol.%'de ve bu miktarda vickers sertliğin 818 HV olduğu açıklanmıştır. Elmas parçacıkların

kaplamaya katılması sürtünme katsayısının 0,8'dan 0,45'e düşmesine ve aşınma direncin artmasına neden olmuştur. Ni-W/NE sertliğinin Ni-W göre 1,10 kat arttığı belirtilmiştir [25].

Gidikova ve diğerleri, CrO<sub>3</sub>'ün asidik çözeltisinde C45 çeliğini elektrokimyasal olarak nano elmas takviyeli krom kaplamışlardır. Kaplama süresi 45 dakika, kaplama sıcaklığı 50°C'dir. Çalışmalarında akım yoğunluğunu 35-80 A/dm<sup>2</sup> değerleri arasında ve nano elmas parçacık konsantresi 0.6-42 g/l değerleri arasında değiştirilmiştir. Patlama sentezlemeşinden elde edilen nano elmas parçacık boyutları 10-50 nm civarındadır. Numuneye block on ring aşınma testi, 156 ±% 1 N çift kol sistemi kullanılarak, 500 m mesafede kuru sürtünme ortamda uygulanmıştır. Krom kazanımı, kaplama kalınlığı hesaplanmış mikroyapı ve mikro sertlik değerleri ölçülmüştür. Katottaki krom kazanımı (birikmiş krom miktarı) akım yoğunluğu ve nano elmas derişimi arttıkça artmaktadır. Kaplamanın kesintisiz olarak çeliğe kaplanmış ve genel olarak homojen olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı, kaplama işlemi devam ederken ve sabit akım yoğunluğunda, elmas nano parçacık derişimi (NE konsantrasyonu: 0 g/l, 0.6 g/l, 10 g/l, 25 g/l, 42 g/l) arttıkça artmaktadır. Metalografik incelemede 25 g/l veya daha fazla nano elmas derişimi olan kaplanmış numunelerde, çelik içerisinde krom kaplamaya komşu, saf krom ile çevrili çelik tanecikleri gözlenmiştir. Akım yoğunluğunun kaplamanın mikro sertliğini önemli bir oranda etkilemediği gözlenmiştir. Nano elmas parçacık derişimi artıkça kaplamanın sertlik değeri arttığı, 42 g/l olan çözeltiden elde edilen kaplamanın mikro sertliğinin 1100 kg/mm<sup>2</sup> olduğu görülmüştür. Bu değerin aynı kaplama koşullarında saf krom kaplamanın sertlik değerinden 2 kat, kaplanmamış çeliğin sertlik değerinden 8 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir. Ayrıca krom kaplamaya yakın olan çeliğin mikro sertliğinin de arttığı gözlenmiştir. Aşınma direncinin, elektrolit içinde nano elmas parçacıkların miktarının artması ile arttığı ve 10 g/l konsantrasyonunda saf kroma göre bu değerin yaklaşık 10 kat daha büyük olduğu gözelenmiştir [26].

Alemdağ, banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğunun, Fe37 çelik parçası üzerine yapılan sert ve dekoratif Cr kaplamalara etkisini araştırmış, kaplamasız, sert krom kaplı ve dekoratif krom kaplı malzemelerin korozyon direncini incelemiştir. Her iki kaplamada kaplama hızı artan banyo sıcaklığı ile azalmakta, artan kaplama yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Sert krom kaplamanın ince taneli bir yapıda olduğu, banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğunun tane boyutu üzerinde fazla etkili olmadığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük akım yoğunluklarında yapılan kaplamalar yumuşak, düşük sıcaklık ve yüksek akım yoğunluğunda yapılan kaplamalar nispeten sert olmaktadır. %1 HCl çözeltisinde daldırma korozyon deneyi

sonucu krom kaplanan numunelerin korozyon direncinin kaplanmayan numunelere göre daha iyi olduğu bulgusu elde edilmiştir. Düşük banyo sıcaklıklarında ve akım yoğunluklarında yapılan sert krom kaplamalarda çatlak oluşturmaktadır, ancak banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğu arttıkça çatlak sayısının azaldığı gözlenmiştir. Sert krom kaplamanın çatlaklı bir yapı oluşturması, dekoratif krom kaplamanın çatlaksız olması korozyon direncinin dekoratif kaplamada daha iyi olmasına sebep olmuştur [27].

Juneghani, Farzam, ve Zohdirad, 16 mm çaplı AISI 1020 çeliğini saf Cr ve Cr-SiC nano kompozit kaplama ile kaplamışlardır. Kaplama parametrelerinden akım, banyoya eklenen SiC miktarı ve karıştırma hızı değerleri değiştirilerek, polarizasyon, EIS, aşınma ve sertlik testleri ile kaplama incelenmiştir. Mikrosertlik ölçümleri ve Pin on disk tribometre tekniğinin kaplamaların aşınma davranışını araştırmak için kullanılmıştır. Aşınma deney parametereleri disk dönme hızı 80 rev/min, 50 N yük, toplam 50 m sürtünme mesafesi, oda sıcaklığı ve yağsız ortamda gerçekleştirilmiştir. 50 nm boyutundaki SiC parçacıkları 0-25 g/l oranında katılmış. Kaplama solüsyonu oranı CrO<sub>3</sub> 250g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 g/l kullanılmıştır. 50°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğu 27/36 A/dm<sup>2</sup> aralığında kaplama yapılmıştır. Mikro sertlik testi 0,49 N - 30 sn uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS testinde Cr ve Cr-SiC kaplamaların 0,05 mol/L HCl, 1 mol NaOH ve 3,5%NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında sırasıyla yapılmış, korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve polarizasyon direnci hesaplanmıştır. %3,5 NaCl çözeltisinde saf Cr kaplamanın korozyon potansiyelini (Ekor) -637 mV, korozyon hızı 62x10<sup>-5</sup> mm/yıl bulmuşlardır. Cr-20g/l SiC nano kompozit kaplamanın korozyon potansiyelini (Ekor) -550 mV, 8x10<sup>-5</sup> mm/yıl bulmuşlardır. 0,05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde saf Cr kaplamanın korozyon potansiyelini (Ekor) -527 mV, korozyon hızı 1520x10<sup>-5</sup> mm/yıl bulmuşlardır. Cr-20g/l SiC nano kompozit kaplamanın korozyon potansiyelini (Ekor) -358 mV, 38x10<sup>-5</sup> mm/yıl bulmuşlardır. Kaplama banyosunda karıştırma hızının katot yüzeyine taşınan SiC parçacıklarının kütle fraksiyonunu güçlü bir şekilde etkilediğini bulmuşlardır. Saf krom kaplamada sertlik değeri 1050 Hv, Cr-20g/l SiC kaplamasında sertlik değerini 1225 HV bulmuşlardır. Solüsyona eklenen SiC miktarı arttıkça, kaplamanın sertlik değerinin ve korozyon direncinin arttığını kanıtlamışlardır. Yüzey morfolojisinden, Cr-SiC nanokompozit kaplamanın, saf Cr kaplamadan daha düzgün ve üniform olduğu gözlenmiştir. Cr-SiC kompozit kaplamanın sertliğinin dispersiyon sertleşmesi ile arttığını ve korozyon direncini kusurların başlangıcında veya gelişmesinde SiC parçacıklarının inert fiziksel bariyer gibi davranması ile açıklamışlardır [28].

Etaat, Emamy, Ghambari ve Fadaei kimyasal kompozisyonu Fe-%1 Mn-%0,6 C-0, %5 Cu olan atomizasyon yöntemi ile üretilmiş demir tozu, katı yağlayıcı %1 çinko stearat ile karıştırılmıştır. Farklı relatif yoğunluklar (%91 wt., %87 wt. ve %70 wt.) elde edilerek, yüzük şeklinde sıkıştırılan malzemeler 1120 °C 30 dakika sinterleme fırınında sinterlenmiştir. Elektrolitin açık gözeneklerden içeri nüfuz etmesi, korozyon başlangıcına ve kaplama yapışmasını engellemeye sebep olabileceği için, kaplama öncesi 3 çeşit yüzey işlemi uygulanmıştır. Toz metal parçalara buhar işlemi, bakır infiltrasyonu ve reçine emdirme uygulanmıştır. Elektrokaplama yöntemi ile nikel kaplanmıştır. Ortalama 40 µm kalınlığında kaplama elde edilmiştir. Kaplamalı ve kaplamasız numunelere ASTM 117 (%5 NaCl, 35 °C ) ve ASTM G5-94 standartlarına göre %3 NaCl çözeltisinde korozyon testleri yapılmıştır. Özellikle düşük yoğunluklu malzemelerde açık gözenekler, temizleme banyosu ve kaplama çözeltisini içerisine hapsedip korozyon oranını hızlandırmaktadır. Bu nedenle ön yüzey işlemi yapılmıştır. Tuz sisi testinde, buhar ön işlemi yapılmış numune, en iyi korozyon direnci göstermiş, bunu yüzeydeki ince Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katmanından dolayı olduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte reçine emdirilen numunelerin korozyon direnci, bakır infiltrasyon yapılmış veya ön işlem yapılmamış numunelerden daha iyidir. Tafel ekstrapolasyonu testi buhar islemi ve reçine emdirilmiş kaplanmış numunelerin korozyon direncinin, daha iyi olduğunu doğrulamaktadır [29].

Koçanaoğulları, toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş farklı oranda karbon içeren toz karışımları olan Höganas tozlarını 4.5 ton/cm<sup>2</sup> basınçta sıkıştırmıştır. 1130 °C sıcaklıkta 30 dakika sinterleme işlemine tabi tutmuş aynı soğuma hızı ve atmosfer altında oda sıcaklığına soğutmuştur. Numuneler yüzeyleri kaplama için kimyasal olarak temizlendikten sonra farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyum ile kaplanmıştır. Kaplamasız numunelere sertlik ölçümü, yüzey pürüzlülüğü testleri yapılmış, kaplamalı ve kaplamasız numunelerin mikro yapı incelemeleri ve korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon testi 35 °C sıcaklıkta %5'lik NaCl çözeltisi püskürtülerek 24, 72, 120, 168 saat aralıklarla yapılmıştır. Numunelerin kütle kaybı hesaplanmış ve yüzeydeki korozyon ilerlemesi ve yüzeyden içeri doğru korozyon ilerlemesi mikroyapı görüntüsü ile gözlenmiştir. Sonuç olarak aynı üretim koşullarında elde edilen toz metal içerisindeki karbon oranının artmasına bağlı olarak, sertlik değerlerinde ise belirgin bir şekilde artış olduğu görülmüştür. Bu numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde belirgin bir değişim görülmemiş ve kimyasal bileşimin korozyon üzerinde belirgin etkisi gözlenmemiştir. Kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemlerinin kaplama özellikleri üzerinde doğrudan etkisi görülmüştür. Kaplanmış toz metal numunelerinde korozyon sonrası elde

edilen yüzey ve içyapı görüntülerinde yüzeyde çukurcuk tipi korozyon oluştuğu ve içe doğru kılcal çatlaklar halinde nüfuz ettiği belirlenmiştir [30].

Kandavel, Chandramouli ve Karthikeyan, atomizasyon yöntemi ile üretilen Fe-% 0.5 C, Fe-%0,5 C-%2 Cu, Fe -%0,5 C-%2 Cu-%2 Mo, Fe-%0,5 C-%2 Cu-% 2 Mo-%2Ti toz metal malzemeleri hidrolik preste sıkıştırmış ve 1000±10 C° hassasiyetinde sinterleme fırınında nitrojen atmosferinde 120 dakika sinterlemişlerdir. Mekanik olarak temizlenip parlatıldıktan ve asetona batırılıp 105 C° sıcaklıkta fırında kurutulduktan sonra ASTM G31 standardına göre %18 yoğunluklu HCl çözeltisi içerisine daldırılıp 25 saat korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon testinde aşınmış numunelerin ağırlık kayıpları ASTM G1 standardına göre hesaplanmış, korozyon hızları bulunmuştur. Sonuç olarak, sinterlenmiş çeliklerdeki gözenekliliğin korozyon üzerindeki etkisi alaşım elementlerinin korozyon üzerindeki etkisinden daha az olduğunu bulmuşlardır. Gözeneklerin mevcudiyeti bölgesel korozyon saldırılarına neden olmaktadır. Gözenekli alanlar korozyonun başlangıcı olan yüksek enerjili alanlardır. Sinterlenmiş çeliklerdeki gözeneklerin korozyon direnci üzerindeki negatif etkisini, Cu, Mo ve Ti gibi alaşım elementlerinin eklenmesi dikkate değer bir şekilde azalttığı bulunmuştur. Cu, Mo ve Ti elementlerinin asit yüzey korozyonunu dikkate değer bir şekilde engellediği gözlenmiştir. Bakır alaşımlı toz metal çeliklerinde bakırın ferrit-perlit tanecikleri arasına hapis olması korozyon hızını ciddi ölçüde azaltmakta, molibden alaşımının çelikte olması molibden karbürlerin tane sınırlarına girmesi korozyon direncini artırmaktadır. Ti benzer özellik göstermiş ve korozyon direncini artırdığı bulunmuştur [31].

Lekka, Kouloumbi, Gajo ve Bonaro, çelik üzerine saf Ni elektrokaplama ve Ni-SiC elektrokaplama yapmışlar ve kaplamanın aşınma ve korozyon direncini ölçmüşlerdir. Kaplama karakteristiği SEM de incelenmiş, mikro sertlik deneyleri (Vickers, 0,1 N, 10 sn) aşınma direnci deneyleri, elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ve aşınma korozyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. SiC (boyutu 20 nm) elektrolitin üzerinde çözünmeden asılı durmaktadır. İtalya'da üretilen süspansiyon 20 g/l SiC nano parçacık içermekte ve çözeltiye kaplamadan 1 gün önce katılmıştır. Anot olarak saf nikel kullanılmış, banyo sıcaklığı 40 °C ve 50 °C arasında değerlerde, bütün durumlarda akım yoğunluğu 1,5 A/dm<sup>2</sup> alınmıştır. ASTM B 117 standardına göre tuz püskürtme kabininde 35 gün deneye tabi tutulmuştur. Ölçümler elektrotu daldırdıktan hemen sonra başlamış ve korozyon oluşumları başlayana kadar 1-1,5 saat devam etmiştir. SEM'de yapılan incelemede Ni-SiC elektro kaplamanın saf nikel kaplamaya göre daha sıkı, daha küçük ve dairesel Ni tanecikleri ile kaplandığı

görülmektedir. Kaplama kalınlıkları 20 µm ölçülmüştür. SEM ile görülemeyen SiC nano parçacıklarının TEM ile görülmesi amaçlanmıştır. Saf nikel kaplamanın mikro sertlik değeri 270±11 kg/mm<sup>2</sup>, kompozit kaplamanın sertlik değeri 356±10 kg/mm<sup>2</sup> bulunmuştur. Buna göre sertlik %30 kadar iyileşmiştir. Tuz testi kabininde 20. gününden numuneler üzerindeki korozyon ürünleri karşılaştırıldığında kompozit kaplamada %1 oranında, saf nikel kaplamada %6,5 olduğu görülmüştür. 35 günün sonunda pas tabakasının kompozit kaplama için %4,8, saf nikel kaplama için %11,5 olduğu görülmüştür. EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) ölçümleri de Ni-SiC kompozit korozyon direncinin, Ni kaplamanın korozyon direncinden daha yüksek olduğunu kanıtlamışlardır [32].

# 3. TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ

TM (toz Metalurjisi), çeşitli metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim tekniğidir. Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi, TM'i cazip kılmaktadır. TM, farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip tozları hassas, sağlam ve yüksek performanslı parçalara dönüştürmektedir. TM nispeten düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri verimlice kullanılmaktadır [33,34].

Toz metalurjisinde, metal tozları, presleme veya şekillendirme ile biraraya getirilmekte, şekillendirme esnasında veya şekillendirme sonrasında sıkı bir şekilde paketlenmiş bu tozlar ısı etkisi ile katı ve rijit bir parçaya dönüştürülmektedir [35]. TM süreçleri parçacıkların üretimini, bunların özelliklerinin kontrolünü, istenilen şekillere sıkıştırılmasını ve belli sıcaklığa ısıtılıp aralarında bağ kurulmasını kapsamaktadır. Şekillendirme aşamasında kullanılan kalıp boşluğu defalarca kullanıldığı için, aynı parçadan çok sayıda üretilmesi mümkündür. Dolayısıyla her parça takım, mühendislik ve tezgah maliyetlerini paylaştığı için, parça başına düşen üretim maliyeti de düşmektedir [36].

TM yöntemi genelde, takviyelenecek parçacıklara sahip matris alaşımının tozlarının karışımını, preslenmesini ve katı hal sinterlemesini içermektedir. Bu, takviye ile matris arasındaki az reaksiyonun olduğu, diğer yöntemlerden daha düşük sıcaklıkların kullanılması anlamını taşımaktadır. İyi bir mikroyapı elde edebilmek için karışımda bütün parçacıkların homojen dağılması önemlidir.

# 3.1. Toz Özellikleri ve Karakterizasyonu

TM ile imal edilen parçaların özelliklerini büyük oranda bu parçaların imalinde kullanılan tozların sahip olduğu özellikler belirlemektedir. Bu nedenle tozların özeliklerinin önemi ve aldıkları rolün anlaşılması önemlidir. Sinterlenmiş parçaların özellikleri toz boyutu, boyut dağılımı ve yüzey şartları gibi toz özellikleri tarafından etkilenir. Tozların görünür yoğunluğu, yani preslenmemiş ve yerleşmemiş tozların verilen hacminin kütlesi, önemli bir parametredir. Görünür yoğunluk tozlardaki boşluk derecesi ve toz şeklinin bir fonksiyonudur. Toz şeklinin karmaşıklaşması ve gözenekliliğinin artması görünür yoğunluğu düşürür. Görünür yoğunluğun düşmesi ise presleme aşamasında hacim

azalmasını arttırır ve böylece soğuk kaynak miktarını artırır. Neticede daha yüksek ham mukavemetli parça elde edilmiş olur. Parçanın sinterleme verimi de soğuk kaynak miktarının artmasından dolayı artacaktır. Kalıp içindeki tozların paketlenme verimliliği toz boyut dağılımına geniş ölçüde bağlıdır. Büyük tozlar arasında oluşan boşluklar küçük boyuttaki tozlar ile doldurulabilir. Tozların fiziksel özelliklerinden olan toz şekli, toz boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı tozların, ham yoğunluğuna, sıkıştırılma işlemi sırasında kalıba akış davranışlarına, sıkıştırılabilirliğine ve sinterleme sonrası davranışlarına, örneğin ham dayanımlarına (green strenght) doğrudan etki etmektedir. Tozların saflığı da çok önemlidir. Müsaade edilebilecek yabancı madde seviyesi büyük oranda maddelerin tamamının yapı ve durumuna bağlıdır. Pek çok metal tozunun ince bir oksit tabakası ile kaplı olması presleme işlemine fazla etkili olmaz. Çünkü tozlar arası sürtünme ile bu tabaka kolayca yırtılır ve açığa çıkan metal yüzeyler hemen soğuk kaynak olurlar [37].

#### 3.2. Toz Metalurjisinin Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları;

- Diğer üretim yöntemleriyle elde edilmesi zor olan gözenekli yapılar elde edilebilir,
- Talaşlı işleme gerek yoktur, sinterleme işleminden sonra parça kullanıma hazırdır,
- Üretim sonrası elde edilen parça istenilen tolerans ve ölçüdedir,
- Üretimde malzeme kaybı çok azdır,
- Ergime kayıpları ve hataları yoktur,
- Birçok alaşım sistemleri üretilebilmektedir,
- Yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip malzemeler üretilebilmektedir,
- Üretilen parçalar uzun süreli ve güvenilir bir performansa sahiptir,
- Karmaşık ve özel şekilli parçaların üretimi mümkündür,
- Seri üretimlere uygundur,
- Düşük maliyetlidir.

### Dezavantajları;

- İlk yatırım maliyeti (takımlar, presler, ve sinterleme ekipmanı) pahalıdır,
- Büyük kütleler halinde parça üretiminde kalıp maliyeti yüksektir,

- Seri üretim yapılmazsa amortisman değerleri yüksektir,
- Metal tozların maliyeti, ingot halinde üretilen malzemelerden daha pahalıdır,
- Tozların kalıp içerisinde akışkanlığı sınırlıdır. Dolayısı ile yapılacak parçanın şekli kısıtlayıcı bir faktör olabilir [38].

### 3.3. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları

Toz metalurjisi genişt kullanım alanına sahiptir. Tungsten lamba teli yapımı, kendinden yağlamalı yataklar, otomotiv güç aktarma dişlileri, takım çelikleri, elektrik kontakları, küçük bileşim değişikliğine karşı hassas şekil hafizalı alaşımlar, nükleer güç yakıt elemanları, zırh delici mermiler, yüksek sıcaklık filtreleri, sürtünme elemanları, türbin parçaları ve dişçilik amalgamları. Bunlara ilave olarak, metal tozları şu alanlarda da kullanılmaktadır: boyalar, baskı devreleri, patlayıcılar, kaynak elektrodları örtüsü, katı roket yakıtları, mürekkepler, piller, sert lehim bileşikleri ve katalizörler bu yöntem ile üretilmektedir.

Metalurjik olarak, endüstriyel toz metalurjisi metotlarının hepsi bileşim esnekliği, alaşım elementlerinin en az düzeyde ayrışması ve ince taneli mikro yapıların kolayca elde edilmesi gibi özellikler sunarlar. Toz metalurjisinin diğer bir avantajı da, malzeme kullanım oranının % 100'lere ulaşabilmesi sayesinde kritik ham madde kayıplarının en az düzeye indirilmesidir. Aynı parçadan çok sayıda üretim söz konusu olduğunda toz metalurjisi en iyi uygulanabilen bir metottur. Böylece tam verimliliğin elde edilmesi sağlanır. Boyut kontrolü ve şekil karmaşıklığı toz metalurjisi yöntemlerinin en bariz avantajlarıdır [39]. Şekil 3.1'de toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları görülmektedir.



Şekil 3.1. Toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin farklı uygulama alanlarının oranları [40]

# 3.4. Toz Metalurjisi Yönteminin Temel Basamakları

Gerekli boyut, şekil ve paketleme özelliklerine sahip metal tozunu güçlü, mükemmel ve yüksek performanslı bir şekile dönüştüren toz metalurjisinde temel basamaklar, toza şekil verilmesi veya sıkıştırma işlemi ve sinterleme yolu ile tozların ısıl birleştirilmesidir.

TM parçalarının üretiminde genel olarak beş aşama mevcuttur;

- Toz hazırlama
- Presleme
- Sinterleme
- Yağ emdirme ve kalibrasyon (gerekirse)
- Tam yoğunluk işlemleri

Toz metalurjisinde üretim, basit olarak Şekil 3.2'de gösterilen imalat safhalarından meydana gelmektedir.



Şekil 3.2. Toz Metalurji parça üretimin temel basamaklarının şematik görüntüsü

18



Şekil 3.3. Toz Metalurji parça üretimin şematik görüntüsü

Çeşitli yöntemlerle elde edilen metal tozları, bağlayıcı ve yağlayıcı maddelerin ilavesiyle birlikte belirli bir süre karıştırılır ve uygun tekniklerle tozlar pres kalıplarında sıkıştırılarak "briket" haline getirilir. Parçaların presten çıkmış "ham" halleri ile mukavemetleri çok düşüktür. Mukavemet kazandırmak için, indirgeyici gaz altında, uygun sıcaklıklarda pişirilir. Preslenmiş-pişirilmiş parçaların yoğunlukları genellikle %90'ı geçmez. Yüzey kaliteleri ve boyut toleransları talaşlı imalata göre çok iyidir. TM parçaların yüksek mukavemetli olmaları istenirse pişirmeden sonra dövülerek yoğunluklarının artırılmaları gerekir. TM ile üretilen parça tipi binlerle ifade edilmektedir. Talaşlı imalat gerektirmeyen parçalar, sert metaller, takım çelikleri, kendini yağlayan burçlar, gözenekli metaller ve filtreler, sürtünme elemanları, elektrik kontak malzemeleri, grafit fırçalar ve mıknatıslar bunlardan bazılarıdır [41].

### 3.4.1. Tozların üretilmesi

TM yöntemiyle üretilen bir parçanın bitmiş ürün özellikleri toz parçacıklarının şekli, boyutu ve yüzey alanı gibi etkenlere bağlıdır. Tozların yüzey şekli akıcılık davranışlarını etkilemektedir. Genel olarak tozların yüzey şekli düzensizdir. Ayrıca küresel veya küresele yakın yüzeyli toz malzemelerin kalıp içerisine akış davranışları ile, kalıp içerisinde paketlenme özellikleri daha yüksektir.

Aynı tür malzemelerde küresel şekilli tozlar, yaprak (levha) şekilli tozlara oranla preslemede basıncı daha etkili iletmektedir. Burada belirtilenlerin dışında tozların fiziksel ve mekanik özelliklerinin de presleme ile sıkıştırılabilirlilikte önemlidir. Çizelge 3.1'de tozların önemli özellikleri ve bunların etki ettiği faktörler özetlenmiştir.

Önemli Özellikler	Etkisi		
Tozun Boyutu	Görünür Yoğunluk		
Tozun Dağılımı	Akış Davranışı		
Tozun Şekli	Ham Dayanım		
Kimyasal Kompozisyon	Sıkıştırabilirlik		
Yüzey Özellikleri	Sinterleme		
Mikro Yapı	Şekillendirebirlik, Tokluk		

Çizelge 3.1. Tozun önemli özellikleri ve etki ettiği bazı faktörler [42]

Toz üretim yöntemleri mekanik yöntemler, fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve atomizasyon yöntemi olmak üzere dört gruba ayrılırmaktadır. TM'de kullanılan toz malzemelerin üretim yöntemi ve oranları Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Endüstriyel kullanılan tüm metaller ve seramikler bu yöntemlerden biri ile toz haline getirilebilmektedir. Bir toz üretim yönteminin diğerlerine tercih edilmesi yöntemin uygulanabilirliğine, ekonomikliğine, elde edilen tozların özelliklerine ve bu özelliklerin kullanım yeri ihtiyaçlarını ne ölçüde karşılayabildiğine bağlıdır [36].

Üretilen Miktar	%70	%15	%15			
Toz Malzeme	Atomizasyon	Kimyasal İndirgeme	Öğütme	Elektrolitik çökelme	Isıl ayrışma	Sıvı veya gazdan çökeltme
Al / Al Alaşımları	×					
Berilyum			×	×		
Cu / Cu Alaşımları	*	×		×		×
Cu-Al	×					
Cu-Pb	×					
Cu-Sn (bronz)	×					
Cu-Zn (pirinç)	×					
Cu-Ni-Zn	*					
Demir / Demir Alaşımları	*	*	×	*	×	
Düşük Alaşımlı Çelik	×					
Paslanmaz Çelik	×					
Takım Çeliği	×					
Molibdenim		×				
Nikel		×			×	×
Nikel Alaşımları	×		×			
Gümüş	×			×		×
Tantalum		×		×		
Kalay	×					
Titanyum	×	×			×	
Tungsten		×				
Zirkonyum	×				×	

Çizelge 3.2. TM' de kullanılan toz malzemelerin üretim yöntemi ve oranları [42]

# Mekanik yöntemle toz üretimi

Öğütme, mekanik alaşımlama, darbe ve talaşlı üretim mekanik toz üretiminin alt başlıkları olarak sayılmaktadır. Bu yöntemlerden öğütme, en fazla tercih edilen mekanik üretim yöntemidir. Tozlar, parçacık boyutlarının kontrolü amacıyla, darbe veya talaşlı üretimle elde

edildikten sonra, öğütme işlemine tabi tutulmaktadır. Tipik bir öğütme işlemi, şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Öğütme düzeneğinin şematik görüntüsü

# Fiziksel yöntemle toz üretimi

Bu yöntemle toz üretimi, saflık derecesi yüksek metallerin elektrolitik bir çözelti içerisinde çökeltilmesi ile gerçekleştirildiğinden dolayı, elektroliz yöntemi olarak da adlandırılır. Şekil 3.5'de verilen düzenekte, katot üzerinde biriken tozlar alınarak yıkama, kurutma, öğütme ve tavlama gibi işlemlerden geçirilmektedir. Bu ilave işlemler üretim maliyetini artırıcı bir dezavantaj gibi görünse de, yapılması gerekli olan işlemlerdir. Yöntemin en önemli avantajı, yüksek saflıktaki tozların üretilebilmesidir. Bu yöntemle yaygın olarak verilen tozlar demir, bakır, çinko, krom tozlarıdır.



Şekil 3.5. Elektrolizin şematik görüntüsü [43]

# Kimyasal yöntemle toz üretimi

Bu yöntemle demir, bakır, tungsten, molibden, nikel, kobalt gibi metal oksitlerin CO veya H<sub>2</sub> gibi indirgeyici gazlarla oksitlerinden kimyasal olarak indirgenmesi ile gerçekleştirilmektedir [36]. Kimyasal yöntemle üretilen sünger-demir tozu, bu yöntemin önemli bir uygulamasıdır. Sünger demir, demir oksit cevherinin uygun nitelikte indirgeyici elemanlara indirgenerek, süngerimsi bir kütleye dönüştürülmesiyle elde edilmektedir. Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), kok ve kireç taşı ile karıştırılır ve seramik kaplara doldurulmaktadır. Karışım seramik kaplar içerisinde 1260 °C sıcaklıktaki fırınlarda 68 saat bekletilirek indirgenir. İndirgenmenin tamamlanması ile sünger demir elde edilmektedir. Elde edilen sünger demir külçeleri yüksek sıcaklıkta (1260 °C) birbirine kaynak olmuş tozlardan oluştuğundan, öğütülerek istenilen tane büyüklüğüne getirilmektedir. Hidrojen gazı altında tavlanarak oksijen ve karbondan mümkün olduğu kadar arındırılarak elekten geçirilmektedir [36].

#### Gaz ve su atomizasyonu ile toz üretimi

Gaz atomizasyonu, sıvı metalin yüksek hızlara sahip gaz akışının etkisiyle küçük damlacıklara ayrılması ile yapılmaktadır. Sıvı metal damlacıklar, ani çarpan gazın etkisi ile küreselleşerek katılaşmaktadır. Bu yöntemle üretilen tozların boyutları, 1 µm ile 1 mm arasında değişmektedir. Küresel metal alaşım tozları işlem sırasında gösterdiği hızlı katılaşmadan dolayı, üstün özelliklere sahiptir. Oluşan tozların mikroyapısı, diğer yöntemlerle elde edilen tozlara göre daha üstündür. Toz boyutu ve dağılımının kontrol edilebilir olmasından dolayı, gaz atomizasyon yöntemi tercih edilen bir yöntemdir [36].

Gaz atomizasyon yönteminde amaç, yüksek hızda genleşen gazın kinetik enerjisini sıvı metale aktararak, metali küçük damlacıklara ayırmaktır. Yüksek basınçlı gaz atomizasyon yöntemi, ince metal ve alaşım tozu üretiminde kullanılan, etkili bir yöntemdir. Düzenli bir atomizasyon işlemi için aşağıda belirtilen koşullar sağlanmalıdır;

- Yüksek gaz kinetik enerjisi,
- Metal akış borusu ucunda negatif basınç oluşumu,
- Metal akış borusu ucunda radyal basınç farkı.

Su Atomizasyon yöntemi, gaz atomizasyonuna benzer şekilde yapılır, ancak gaz yerine su kullanılır. Su atomizasyonunda tozların çabuk soğumasından dolayı, tozlar düzensiz ve amorf şekildedirler. Bu yöntemde oksitlenme olasılığı mevcuttur.

### Atomizasyon sistemleri

Atomizasyon sistemleri serbest düşmeli ve yakından eşlemeli olmak üzere iki çeşittir. Serbest düşmeli sistemlerde sıvı metalin, gaz jeti ile temas edinceye kadar serbest olarak akışı, Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Sıvı metal yerçekimi etkisinde belli bir süre aktıktan sonra, gaz jeti ile tepkimeye girmektedir. Yakından eşlemeli sistemlerde, sıvı metal gaz çıkış bölgesine seramik bir akış borusu ile gönderilmektedir. Yakından eşlemeli sistemlerde daha iyi enerji aktarımı gerçekleştiği için, atomizasyon verimleri yüksektir [44].



Şekil 3.6. Atomizasyon sistemleri; a) Serbest düşmeli atomizasyon sistemi, b) yakından eşlemeli atomizasyon sistemi

#### 3.4.2. Demir esaslı tozları alaşımlama yöntemi

Toz metal çeliklerde alaşımlama ve alaşımlama yöntemleri çok önemlidir. Her alaşım elementi, sinterleme ve mekanik özelliklere farklı etki sağlamaktadır. Alaşımın mikroyapı dağılımı homojen veya heterojen olabilir. Farklı yöntemde alaşımlama ile farklı toz karışımları elde edilir. Bu alaşımlama yöntemlerini harmanlama, kısmen alaşımlama (veya difüzyon alaşımlama), ön alaşımlama ve karma olmak üzere dört grupta toplayabiliriz. Şekil 3.7'de demir tozu alaşımlama yöntemleri görülmektedir [19].



Şekil 3.7. Demir tozu alaşımlama yöntemleri, a) Harmanlama b) Difüzyonla alaşımlama c) Ön alaşımlama d) Karma [45]

#### Karıştırma ve harmanlama işlemleri

Karıştırma ve harmanlama genel olarak aynı anlamda kullanılmasına rağmen harmanlama aynı malzemenin farklı tane boyutuna sahip tozlarının birbiriyle karıştırılmasını, karıştırma ise farklı malzemelerin birbiri ile karıştırılması işlemi olarak tanımlanır [46]. Toz karıştırma işlemi karışım sonunda alınacak herhangi bir hacimdeki iki veya daha fazla örneğin aynı kimyasal kompozisyona sahip olmasını gerektirir [19].

İstenilen bileşimde alaşım üretebilmek için tozların karıştırılması işlemi büyük önem arz etmektedir. Bununla birlikte piyasada farklı türde alaşımlanmış tozlar da bulmak mümkündür (Bkz. Şekil 3.8). Elementel toz karışımları (Şekil 3.8-a) elementel formda saf tozlarının birbirine karıştırılması ile oluşturulur. Ana alaşım tozları (Şekil 3.8-b) bir ana alaşımın (örn. Al<sub>50</sub>Mg) toz haline getirilmesi ve sonrasında istenilen bileşime getirilmesi için elemental tozlarla karıştırılmasından oluşur. Önalaşımlı tozlar (Şekil 3.8-c) istenilen bileşimdeki alaşımın dökülmesi ve dökülen külçenin toz haline getirilmesi ile oluşturulur. Bu sistemde her bir toz parçacığı yaklaşık olarak aynı bileşimdedir. Yayınmayla alaşımlanmış tozlar (Şekil 3.8-d), alaşım elementlerinin yayınma özelliği ile ana alaşım elementi tozlarına bağlanması ile elde edilmiştir. Kaplanmış tozlar (Şekil 3.8-e) bir element veya alaşımın parçacıklarının yüzeyinin başka bir elementle kaplanması ile oluşturulmuştur. Parçacık alaşımlandırma sistemlerinin her birinin diğerlerine göre avantajları veya dezavantajları mevcuttur.



Şekil 3.8. TM süreçlerinde kullanılan toz örnekleri [45]

Özellikle elementel toz kullanımında ve ana alaşım tozu kullanımında etkili bir karıştırma sağlanması önemli olup diğer alaşım sistemleri de kullanımdan önce gerek topaklanmaların önüne geçilmesi ve gerekse tane boyut farklılıklarından dolayı bölgesel olarak yığılmayı önlemek amacıyla karıştırılabilir. Bazı durumlarda ise önalaşımlı tozlar kullanılsa bile bağlayıcı ve yağlayıcı katkısı yapılması zorunlu olduğu için karıştırma işlemi önem kazanır. Karıştırma işleminin süresi kullanılan sisteme göre değişmektedir. Ayrıca karıştırmanın daha verimli olması için karıştırma ortamına kullanılan sert bilyelerden dolayı karıştırma işlemi sonunda tane boyutunda küçülme görülmesi uygulamalarda karşılaşılan bir durumdur.

### Kısmen alaşımlama (Difüzyon alaşımlama)

Alaşım elementleri baz demir tozuna difüzyon ile kısmen yayılırlar. Bu tip çelik tozlarının preslenirliği iyidir [36]. Bu alaşımlama heterojen bir mikroyapı oluşturur. Bu heterojen mikroyapı kompozit gibi davranır ve yüksek mukavemetli sinterlenmiş çeliği oluştururlar. Sinterleme sıcaklığı, soğuma hızı ve karbon konsantrasyonu, heterojen mikro yapıyı etkilemektedir. Difüzyon alaşım tozları tavlama ile üretilmektedir. Bu ısıl işlem indirgenmiş atmosferde yüksek saflıktaki demir tozlarının (veya yüksek sıkıştırılabilir ön alaşım tozlarının) ve elementlerin karışımını artırmak için uygulanır. Bu ısıl işlem sırasında alaşım elementleri demir tozlarının (veya ön alaşımlı tozların) yüzeylerine kısmen nüfuz eder. Demir tozu yüzeyi ile alaşım elementi arasında metalürjik bir bağlanma oluşur. Bu istenilen mekanik performansın ortaya çıkmasına imkân verir [19].

Difüzyon alaşımlama yöntemi ile ince karıştırılmış tozlardaki alaşım tozlarının, homojen karışımdaki bozulma ve segregasyon durumlarını ortadan kaldırmak veya en aza indirmek mümkün olmaktadır. Difüzyon ile sinterlenmiş parçanın bütün özelliklerinin homojenliği,

ilave edilen elementlerin minimum segregasyonu sayesinde geliştirilebilir. Alaşım tozu parçacıkları, saf demir tozu parçacıklarının yüzeyine 900 °C'den düşük sıcaklıkta ve indirgenmiş atmosferde yapılan ısıl işlem sırasında bağlanmaktadır. Bu ısıl işlemde parçacık yüzeyindeki oksit tabakalar ve açık gözenekler azaltılır [19].

### Ön alaşımlama

Bu yöntemin avantajı alaşım elementleri her toz parçacığına homojen olarak dağıtılmaktadır. Elde edilen parçacık düzenli tek şekildedir. Bu alaşımlar için sinterleme sırasında homojenleştirme gerekmemekte, sıkıştırma ve sinterleme sonrası istenilen homojen yapı elde edilmektedir. Ön alaşımlanmış tozlarda, ön alaşım içeriği önemli bir parametredir. Demir tozlarında ön alaşım içeriğinin yüksek olması, harmanlama ve kısmen alaşımlama ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıkıştırılabilirliğe sebep olacaktır. Buda daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmaya engel olacaktır. Yapısal çeliklerin üretiminde kullanılacak ön alaşımlı tozlar, su atomizasyon yöntemi ile üretilirler. Bu tozların en büyük avantajları, tam homojen matris mikro yapılarının olmasıdır. Ön alaşımlı tozların üretiminde sıkıştırılabilirlikten emin olmak için, ferrit içerisinde düşük sertlik etkisine sahip alaşım elementleri seçilir. Ön alaşımlı tozların sıkıştırılabilirliğinin, sade karbonlu ve harmanlanmış alaşım tozlarının sıkıştırılabilirliği ile karşılaştırılmasında, az miktar düşük olması içerisine katılan alaşım elementlerinin sertleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır [19, 100].

#### Karma alaşımlama

Ön alaşımlı veya kısmi alaşımlı çelik tozlarına element veya ferro-alaşım tozları ilave edilir. Böylece üretilen toz metal çeliğin mukavemeti ve sertleşebilirliği artırılmış olur [19, 47, 100].

## 3.5. Presleme İşlemleri

Tozların preslenmesi esnasında uygulanan kuvvetin etkisiyle oluşan basınç, parçacıkların öncelikle birbirine sürtünerek kaymasına, sonrasında ise plastik şekil değişimine yolaçarak istenilen şekle sahip bir ham parça elde edilmesini yol açar. Tozların preslenmesi parça içindeki gözeneklerin büyük oranda yok edilmesini ve sinterleme işlemlerine kadar olan süreçte taşınma esnasında şeklini muhafaza etmesini sağlar [36]. TM süreçlerinde sinter

öncesinde tozların preslenerek şekillendirilmesi için kullanılan yöntemler olarak tek eksenli presleme, soğuk izostatik presleme (CIP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve toz dövme sayılabilir.

### 3.5.1. Tek eksenli presleme

Tek eksenli presleme toz şekillendirmesinde kullanılan en basit yöntemdir. Tek eksenli preslemede tozlar kalıba döküldüğünde yoğunluk toz karışımının görünür yoğunluğuna eşittir. Her bir toz parçacığı 4-6 parçacık ile temas halindedir [36].

Presleme ile birlikte parçacıklar şekil değiştirir, deformasyondan dolayı parçacıkların sertliği artar ve şekillendirmenin devamı için gereken kuvvet artar. Sonuç olarak belli aşamadan sonra ham ürün daha fazla şekil değiştirmez ve üst zımba kalıpdan çıkar, alt zımba oluşturulan ürünü yukarı doğru iterek kalıptan çıkarır. Şekil 3.9'da tek eksenli preslemenin şematik görüntüsü verilmiştir. Preslemeden sonra ham parça mekanik olarak kalıba kilitlenmiş durumda olduğu için, kalıp duvarlarına yağlayıcı tatbik edilmesi çok sık karşılaşılan bir durumdur. Uygulanan yağlayıcının kalıp duvarı aşınmasının engelleyici etkisi de bulunmaktadır. Yağlayıcı olarak genellikle steraik asit, stearin, metalik stearatlar veya çeşitli organik yağlar kullanılır [48]. Yüzeyleri daha pürüzsüz olan dolayısıyla küresele yakın tozların görünür yoğunlukları daha fazla olduğu için bu tozların maksimum ham yoğunluğa ulaşması için gerekli kuvvet daha düşüktür.



Şekil 3.9. Tek eksenli preslemenin şematik görüntüsü

Toz sıkıştırma işlemi TM sürecinin en önemli aşamalarından biri olmakla beraber kalıp maliyeti, pres maliyeti ve presleme giderleri sürecin önemli giderlerinden bazılarıdır.

Dolayısıyla sistemin, en düşük basınçla en yüksek ham yoğunluğa çıkılabilecek bir şekilde tasarlanması planlanmalıdır. Tek eksenli presleme için üretilebilir maksimum ağırlık 2 ila 5 kg'dır. Bu ağırlıktan daha ağır parçalar için diğer imal usulleri tavsiye edilir. 600 MPa'dan daha yüksek basınçlar kullanılsa bile kalıp maliyetleri açısından tercih edilir değildir [49]. Şekil 3.10'da toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Sıkıştırma işleminde uygulanan basıncın etkisiyle toz yoğunluğunun basıncın bir fonksiyonu olarak değişimi [19]

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi sıkıştırma işleminde uygulanan basınç, başlangıçta tozların daha sıkı bir arada olacak şekilde yeniden düzenlenmesini sağlar. Böylece, tozların kalıba doldurulması esnasında oluşan üst üste binmeler yok edilir, gözenek miktarı azalır ve parçacıklar arası temas noktaları artar. Basınç artırıldığında parçacıklar deforme olur, bu da daha fazla parçacığın temas etmesini sağlayarak parçacıklar arası temas alanını artırır. Bu sayede gözenek hacmi daha da azalır [19].

Presleme ve kalıptan çıkarma sırasında kalıp duvarları ile toz arasında oluşan sürtünme yoğunluk farklılıkları ve kalıp aşınmasına sebep olur. Sıkıştırma basıncı arttıkça parçanın kalıptan çıkarılması güçleşir ve kalıp aşınmasını azaltmak için yağlayıcılar gereklidir. Parçanın kalıptan çıkarılma hareketinin başlangıç aşamasında yüksek basınca ihtiyaç vardır ve daha sonra hareketin devamını sağlayan düşük basınç gereklidir. Kalıpların güçlü ve sert olması, bunun yanında preslenmiş parçanın zayıf olmasından dolayı çıkartma sırasında parçada çatlaklar oluşabilir. Dolayısıyla, azami çıkartma gerilmesini, parçanın ham mukavemetinin altında tutacak şartlar oluşturulmalıdır [50].

Presleme çevrimi; tozun kalıp boşluğuna beslenmesi, toza basınç uygulanması ve ham parçanın kalıptan çıkartılması işlemlerinden oluşur. Eğer basınç tek bir zımbadan uygulanırsa parça yoğunluk açısından daha az homojendir ve bu işleme tek hareketli presleme denilir. Preslemeden sonra ham parça kalıbın içine mekanik olarak kilitlenmiş durumdadır. Parçayı kalıptan çıkaracak kuvvete çıkarma kuvveti denir.

## Örs tipi presleme

En basit halde tek zımba hareket eder, alt zımba ve dişi kalıp sabittir. Düz parçalarda üst zımbanın yerine sabit bir plaka konarak presleme yapılabilir. Alt zımba tozu bir plakayla üst kısmı kapatılmış dişi kalıp içinde sıkıştırmaktadır. Örs tipi presleme basit parçaların çok sayıda üretimi için kullanılmaktadır. Sabit Örs tipli kalıplı pres Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Toz metal sıkıştırma Sabit Örs tipli kalıp [36]

### 3.5.2. İki eksenli presleme

İki Eksenli presleme, presleme sırasında her iki zımba da kalıbın merkezine doğru hareket eder. Parçanın çıkarma işlemi de alt zımbanın parçayı kalıbın üstüne itmesi ile yapılmaktadır. İki Eksenli sistemlerin kullanılması ile ham kompakt içindeki bölgesel gözeneklilik farkları azaltılabilmektedir. İki eksenli kalıpta sıkıştırmanın şematik görünümü şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Toz metal sıkıştırma iki eksenli presleme

### Yüzer dişi kalıplı presleme

Sabit bir alt zımba ve yüzer (hareketli) dişi kalıp ile yapılan preslemedir. Üst zımbaya basınç uygulandıkça, dişi kalıp duvarlarındaki sürtünme kuvveti, dişi kalıbın bir yaya karşı hareketlenmesine sebep olur. Böylece sabit olan alt zımba, dişi kalıbın merkezine doğru relatif hareket yapmış olur. Bu sayede çift hareketli sıkıştırma etkisi sağlanır. Çıkarma için dişi kalıbın sabit zımbaya doğru hareketlenmesi gerekir [36]. Yüzer dişi kalıplı pres Şekil 3.13'te görülmektedir.



Şekil 3.13. Toz metal sıkıştırma Yüzer dişi kalıplı pres

### 3.5.3. Soğuk izostatik presleme

Soğuk izostatik preseleme (CIP), tek eksenli kalıpla sıkıştırmada karşılaşılan gözenekliliğin homojen olmaması sorununun aşılması için tozların çok eksenli sıkıştırılması için üretilmiş bir sistemdir. CIP teknolojisinin 60 yıldan daha uzun bir süredir özellikle seramik tozlarının şekillendirilmesinde kullanılmaktadır [51].

Şekil 3.14'ten görüldüğü üzere sistem oda sıcaklığında çalışır ve tozları elastik bir kalıp içinde şekillendirir. Elastik kalıp içine konan numune bir yağ içine daldırılır ve hidrolik bir sistemle su ve yağın bulunduğu hazne sıkıştırılır. Basınç bütün yönlerden eşit şekilde uygulandığı için gözeneklilik bütün noktalarda aynıdır. CIP ile 1400 MPa üzerinde basınçlara çıkılabilir ancak genellikle 420 MPa altındaki basınçlarla çalışılır. Tek eksenli preslemede görülen kalıp duvarı ile kompakt arasında görülen sürtünme izostatik preslemede görülmez. Kalıp maliyeti tek eksenli presleme kalıpları kadar yüksek değildir [53].



Şekil 3.14. Soğuk izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü [53]

### 3.5.4. Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme (HIP) cihazı çalışma prensibi soğuk izostatik presleme ile aynı olmakla birlikte sıcak izostatik presleme de sıvı yerine gaz kullanılır. HIP teknolojisi ilk olarak 1955 senesinde kullanılmıştır [54]. Kullanılan gaz genellikle argondur ancak diğer soy gazlar da kullanılabilir. HIP işlemi genelde 2200 °C sıcaklığa ve 200 MPa basınca kadar uygulanabilir. Basınç odacıkları 1,5 m çap ve 2,5 m yüksekliğe ulaşabilir. Dezavantaj olarak numune yüzeyinin elastik kalıptan safsızlık bulaşması ve ikincil işlemle temizlenmesi gerekliliği gösterilebilir. Gerek soğuk ve gerekse sıcak izostatik presleme işlemlerinde üretim hızı tek eksenli preslemeye göre oldukça düşüktür. Kalıbın kauçuk olmasından dolayı ölçü toleransları fazladır. Şekil 3.15'te sıcak izostatik presleme sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik görüntüsü [54]

## 3.6. Sinterleme

Sinterleme işlemi, toz parçacıklarının birbirine bağlanmasını sağlayan, böylece dayanımlarını artıran, yüzey alanlarını düşüren bir ısıl süreçtir [36]. Şekil 3.16'da sinterleme işlemleri sinterlenecek malzemeye ve sinterleme sürecine göre değişik şekillerde yapılabilirliği gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Sinterleme yöntemleri

Sinterleme işlemi yüksek sıcaklıklarda atom yayınımı mekanizmasıyla gerçekleşen bir işlemdir. Birim hacimdeki parçacık miktarı arttıkça o birim hacimdeki yüzey enerjisi artar. Bu nedenle daha fazla yüzey alanına sahip parçalar daha kolay sinterlenir. Sinterleme işlemi, oluşturulmuş yüksek serbest enerjiye sahip toz kompaktı, daha az gözenekli rijit bir cisme çevirme işlemidir. Bazı özel malzemeler dışında bütün toz metal parçalar uygun bir sıcaklıkta sinterlenir. Kompaktlama sonucunda parça, sürtünmeden dolayı oluşan fiziksel yapışma etkisiyle, elle tutulacak kadar sağlam bir yapıdadır. Buna rağmen bütün parçacıklar yapıda müstakil biçimde kalmıştır. Sinterleme işlemlerinde parçacıklar arası temas noktalarından başlayarak oluşan yayınım olayları vasıtasıyla, ham parçanın yüksek dayanımlı bir nihai ürüne ulaşması amaçlanır. Başka bir deyişle sinterleme, bir toz kütlesinin veya gözenekli kompaktın, parçacıkların temas alanlarının artırılmasıyla spesifik yüzeyin düşürülmesi vasıtasıyla, gözeneklerin daralması ve gözenek geometrisinin ısıl olarak aktif hale getirilmiş bir kütle transferi olarak tanımlanabilir [54].

## 3.6.1. Katı faz sinterleme

Katı faz sinterleme, tek fazlı sistemlerde veya birbiri içinde çözünmeyen sistemlerden temas noktalarından atom difüzyonu ile gerçekleşen parçacıkların sinterleme mekanizmasıdır. Katı faz sinterleme işlemi 4 basamakta ele alınabilir (Bkz. Şekil 3.17). İlk basamakta parçacıklar bazı noktalarda temas halindedir ancak birbirlerine presleme sonucu sürtünme ile fiziksel olarak bağlıdırlar. İkinci aşamada parçacıklar arasında boyun ismi verilen temas noktaları oluşur. Üçüncü aşamada boyunlar tane boyunca genişler ve açık gözenekler tane sınırları boyunca çizgi şeklinde birikir. Son aşamada ise yoğunlaşma tamamlanır ve sadece müstakil bazı gözenekler yapıda kalır [55]. Dikkat çeken bir diğer nokta ise sinterleme süresince tane boyutunda bir miktar artış görülmesidir. Katı faz sinterlemede iki tür kütle taşınım mekanizması vardır. Atomların boyun bölgesini doldurmaya başladıkları nokta açısından ayrışırlar. Yüzey taşınımında atomlar boyun bölgesinin yakınında bulunan gözenek yüzeylerinden başlayarak doldururken, hacim taşınımında tane sınırlarındaki atomlar, boyun bölgesinde yeniden konumlanırlar.



Şekil 3.17. Katı faz sinterleme aşamaları [55]

#### 3.6.2. Sıvı faz sinterleme

Sinterleme esnasında parçacıklar arasındaki boşlukları doldurabilecek bir sıvı faz oluşumu sinterlemeyi hızlandırır ve yoğunlaşma miktarını artırır. Şekil 3.18'te sıvı faz sinterlme işlemi ve basamakları şematik olarak gösterilmiştir. İşlemin birinci basamağında katkı fazı, ana fazla katı faz sinterleme yoluyla tepkimeye girer ve sıvı faz oluşturur. İkinci aşamada sıvı faz parçacıkların arasını doldurur ve kapiler basıncın de etkisiyle parçacıklar yeniden düzenlenir. Bu aşamada sinterleme etkinliğini etkileyen ana faktör ıslatmadır. Üçüncü aşamada oluşan sıvı faz katı parçacıklar içinde yayınarak katı içinde çökelir. Son aşamada gözenekler tamamıyla sıvı fazla dolmuştur ve tam yoğunluk işlemi tamamlanmıştır. Üç tür sıvı faz sinterleme yöntemi geniş uygulama alanları bulmaktadır; bunlar geçici sıvı faz sinterlemedir [57].



Şekil 3.18. Sıvı faz sinterlemenin şematik görüntüsü [36]

### Geçici sıvı faz sinterleme

Geçici sıvı faz sinterleme, sinterleme sıcaklığında sıvının katı içinde tamamıyla çözündüğü bir sinterleme şeklidir. Preslenmiş ham parça sinter sıcaklığına ısıtılırken bir sıvı oluşur ve alaşımın oluşumu ile bu sıvı faz kaybolur. Bu tip sinterlemenin gerçekleşmesi için birbirinden farklı ergime noktasına sahip iki ayrı bileşen gereklidir. Sinterleme esnasında ergime derecesi düşük olanın ergimesiyle veya ikili bir ötektik faz oluşumuyla bir sıvı faz elde edilir. Sonrasında bu sıvı faz, parçacıklar arası boşlukları doldurur ve kalan katı faz parçacıklar içinde çözünür. Sıvı fazlaşma tamamıyla çözünmesi sonucunda sürecin devamı katı faz sinterleme sisteminin aynısıdır. Şekil 3.19, A katkısının B ana metalin sinterlenmesi desteklediği idealleştirilmiş ikili faz değişim diyagramını göstermektedir. Aktifleştirilmiş sinterlemenin başarısı için üç ana kriter özgül faz diyagram özellikleri ile ilgilidir. Sıvı faz sinterleme için uygun sıcaklık ve bileşim diyagram üzerinde gösterilmiştir. Örneğin şekil 3.20'de, birbiri içinde tamamıyla çözünen iki elementli bir sistem verilmiştir. Burada, soldaki sistemde  $X_s$  bileşimindeki bir ham parça  $T_s$  sıcaklığında sinterlendiğinde, sinterleme sıcaklığında tozlar ergiyecektir ve yapı  $L+\beta$  olacaktır. Sinterlemenin ilerleyen aşamalarında yapı homojenize olacak ve katı  $\beta$ 'dan oluşacaktır. Birbiriri içinde kısmi çözünürlük gösteren ve ötektik faz oluşturan şekil 3.19 sağdaki sistemde  $X_s$  bileşimindeki bir ham parça,  $T_s$ , sinter sıcaklığına çıkarıldığında yapı ötektik bir geçici sıvı faz oluşturur fakat sinter sürecinde yapı homojenize olur. Süreç sonundaki yapı katı  $\beta$ 'dan oluşur. Geçici sıvı faz sinterleme ile sinterlenen sistemlere örnek olarak Cu-Al, Cu-Sn, Fe-Al, Fe-Mo-C, Fe-P, Fe-Si, Fe-Ti, Ni-Cu ve Ni-Ti sistemleri gösterilebilir [36].



Şekil 3.19. A katkısının B ana metalin sinterlenmesi desteklediği idealleştirilmiş ikili faz değişim diyagramı [36]



Şekil 3.20. İki fazlı iki farklı sisteme ait faz diyagramı

#### Kalıcı sıvı faz sinterleme

Kalıcı sıvı faz sinterlemede, geçici sıvı faz sinterlemeden farklı olarak sıvı faz sinterleme süresince yapıda kalmaktadır. Şekil 3.21'de,  $X_s$  bileşimindeki bir ham parça,  $T_s$  sıcaklığında sinterlendiğinde sinter süresinde sıvı faz bulunacaktır ve soğuma esnasında tane sınırlarında katılaşacaktır. Kalıcı sıvı faz sinterleme sert metallerin, yüksek hız çeliklerinin ve birçok seramiğin sinterlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [54].



Şekil 3.21. İki fazlı sistemde kalıcı sıvı faz sinterleme noktası

## Süper katıgen sıvı faz sinterleme

Süper katıgen sıvı faz sinterleme sadece önalaşımlı tozlarla kullanılabilen bir sıvı faz sinterleme türüdür [56]. Bu sistemde her bir parçacıkta bir miktar sıvı faz oluşabilmesi için katılaşma eğrisinin altında, sıvılaşma eğrisinin üstündeki bir sıcaklığa ısıtılır. Bu sıcaklıkta parçacık içindeki tane sınırlarında oluşan sıvı faz yeniden düzenlenmeye sebep olur. Parçaların yarı katı bir forma ulaşmasıyla, yeniden düzenlenme ve yoğunlaşma evrelerinden geçerek yoğunlaşır. Sistemin uygulanabilmesi için geniş bir ergime aralığına ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 3.22. Süper katıgen sıvı faz sinterleme

#### 3.7. Sinterleme Sonrası İşlemler

Sinterleme sonrası işlemler genel olarak, artık rijit bir parça haline gelmiş olan sinterden çıkmış ürüne yapılan işlemlerdir. Sinterleme sonrasında yapılabilecek birçok işlem vardır. Bu işlemlerden bazıları parçanın boyutunu değiştirmek amaçlı tasarlanmışken bazıları dayanım artırıcı işlemlerdir. Sinterleme sonrası işlemler olarak, delik delme, vida açma, değişik parçaların montajı, yeniden presleme, ısıl işlem, bilyeli dövme ve kaplama sayılabilir. Yeniden presleme ve dövme işlemlerinde amaç, soğuk deformasyon uygulayarak mukavemet artırmanın yanısıra yüzeye yakın porozitelerin azaltılmasıdır. Talaşlı işlemler, sinterleme sonrasında boyut sapmasının azaltılması için tercih edilir. Ayrıca bazı oyuk, yiv açma işlemleri için uygulanır. Isıl işlemler ise, mikroyapı ve alaşım elementlerinin dağılımında yapılacak değişikliklerle mukavemet artışı sağlamayı amaçlar. Kaplama ve yüzey işlemleri ise sinterlenmiş parçaların yüzeyine çeşitli yöntemlerle farklı malzemelerin kaplanmasını kapsar.

#### 3.8. Sinterleme Sonrası Parça Karakterizasyonu

#### 3.8.1. Gözeneklik ve yoğunluk

Hassas toz metalürji parçaları ile döküm ve işlenmiş malzemeler arasındaki en büyük fark TM parçalarının yüksek oranda gözeneklilik içermesidir. Gözeneklilik farklı şekillerde tanımlanabilir. Genellikle kullanılan tanım toplam gözeneklilik, parçanın toplam hacmindeki boşluklu kısımlarıdır. Bu parametre genellikle suyun yer değiştirme yöntemi ile ölçülür.

Gözenekler birbirine bağlanabilir veya tek başına kalabilirler. Tam olarak birbiri ile bağlanmış gözenekler, büyük gözenek olarak ortaya çıkar, karmaşık şekilli ve dallanmışlardır. Herhangi bir hacimdeki toz karışımında, parçacıklar arasındaki gözenekler açık gözenekler, bir tozun içerisinde yer alan iç boşluklar kapalı gözeneklerdir. Bu tip gözenekler genelde az bulunur ve mevcut olduklarında etkileri düşük seviyededir. Ancak kapalı gözeneklerin varlığı yoğunluğu düşürebilir [19].

Bir başka gözeneklilik tanımı, yüzey gözenekliliğidir. Serbest parçacık yüzeylerinde ve sinterlenmiş parça yüzeyindeki nicel bir parametredir. Yüzey gözenekliliği mukavemet ve

mikroyapı arasındaki ilişkiyi daha doğru bir şekilde izah eder [58]. Optik mikroskop gözenek şeklini inceleme ilk yöntemdir. Optik ve elektron mikroskop teknikleri gözenek yapısının sayısal belirlemesinde, tamamlayıcı görev yapar. Gözenek şekli düzensiz ve değişken olabilir. Taramalı elektron mikroskop, yüzey gözenek yapısının incelenmesi için çok uygundur. Bir başka yöntem ise gözeneklere plastik doldurup ardından dağlama yaparak gözenek şekli incelenebilir. Karmaşık şekillerde Arşimet suya daldırma tekniği, hacim ve dolaylı olarak yoğunluk ve gözenekliliği ölçmek için kullanılır. Bir katının kaldırma kuvveti hacmi ile orantılıdır. Bundan dolayı, su içinde ve havada ölçülen kütlelerin karşılaştırılması, hacmin bir ölçüsünü verir. Arşimet suya daldırma tekniğinin başarısı, yüzeye açık gözeneklerin doldurularak suyun bu gözeneklere girişine engel olunmasına bağlıdır. Bunun için silikon yağı kullanılabilir [36].
# 4. KAPLAMA

Malzemenin ya da bileşenin yüzeyinin, atomik yapısından dolayı, mekanik, kimyasal ya da elektrokimyasal dış etkilere karşı en savunmasız, en zayıf kısmı olarak düşünülebilir. Bu etkilerin yüzey üzerinde meydana getirebileceği tahribatlar Çizelge 4.1'de örnekler halinde verilmiştir.

Yüzeyin ilişkide olduğu koşul	Etki sonucu yüzeyde oluşan değişiklik
Atmosferdeki hava	Lekelenme, aşınma
Sıcak gazlar	Oksidasyon, tufal oluşumu
Akışkan sıvılar	Oyuklanma, erozyon
Mikro organizmalar	Mikrobiyolojik hasar
Kimyasallar	Kimyasal ve Elektrokimyasal korozyon
Mekanik kontak	Tribolojik tahribat, aşınma

Çizelge 4.1. Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler [80]

Yüzeylerin çevresel saldırılardan, organik, inorganik, ya da metalik kaplamayla korunabileceği, bu şekilde sadece parçanın yüzeyinin değil parçanın ömrünün de uzatılabileceği bilgisinin elde edilmesi, teknoloji tarihindeki önemli ilerlemelerden biridir. Daha az malzeme ya da daha ucuz malzeme kullanımına izin vermesi ile beraberinde sağlanan enerji tasarrufu yüzey mühendisliğinin önemini ortaya koymaktadır.

# 4.1. Hücre Elemanları

Elektrolitik kaplama hücre elemanları temel olarak dört kısımdan oluşmaktadır. Şekil 4.1'de doğru akım kullanılan elektrolitik kaplama prosesi görülmektedir.

## 4.1.1. Dış devre

Dış devre doğru akım (DC) kaynağını içerir. Bu akımı kaplama tankına ve ampermetre ve voltmetre gibi bağlantılı elemanlara iletir. Voltaj ve akımı gerekli olan değerlere ayarlar.

## 4.1.2. Katot

Katot negatif elektrottur. Kaplanmak istenen malzeme katot görevi görür. Parça kaplama solüsyonu içerisine yerleştirilir. Böylece akım kaynağı ile temas kurularak üzerinden akım geçmesi sağlanır.

#### 4.1.3. Elektrolit

Elektrolit, kaplama solüsyonu ya da kaplama banyosu olarak tanımlanır [81]. Elektrolit olarak asitlerin, bazların veya metal tuzlarının, bazı saf sıvıların ve ergimiş tuzların sulu çözeltileri kullanılır. Gazlar da yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında elektrolit olarak kullanılabilir. Metal tuzlarına ek olarak elektrolitik kaplama banyoları çeşitli amaçlar için birtakım katkı maddeleri içerir. Bazı katkı maddeleri elektrolit iletkenliğini artırmak için kullanılır. Bazıları da banyo stabilitesini artırmak, yüzeyi aktifleştirmek, metal dağılımını geliştirmek, kaplamanın kimyasal, fiziksel veya teknolojik özelliklerini optimize etmek için kullanılır. Kaplama özellikleri olarak korozyon direnci, parlaklık, sertlik, mekanik mukavemet, süneklik, iç gerilme, aşınma direnci veya lehimlenebilirlik gibi özellikler belirtilebilir.

## 4.1.4. Anot

Anot pozitif elektrottur. Çözünür anot ve inert anot olmak üzere iki çeşit anot kullanılır. Çözünür anotlar biriktirilmek istenen metalden yapılır. İnert anotlar sadece elektrik devresini tamamlar. Katottaki birikme sonucu solüsyondan ayrılan metalin yerini doldurabilecek yeni metal sağlamazlar. İnert anot olarak genellikle platin ve karbon anotlar kullanılır [81].



Şekil 4.1. Doğru akım kullanan elektrolitik tank kaplama hücresinin temel elemanları [80]

## 4.2. Kompozit Kaplamaların Üretim Yöntemleri

Kompozit kaplamaların üretiminde kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir;

- 1. Lazerle Alaşımlandırma
- 2. Lazerle Giydirme
- 3. Isıl Sprey
- 4. Kimyasal Buhar Çökeltmesi (CVD)
- 5. Fiziksel Buhar Çökeltmesi (PVD)
- 6. Isıl buharlaştırma
- 7. İyon bombardıman ile buharlaştırma
- 8. Toz Metalurjisi Tekniği
- 9. Elektrokimyasal Yöntem

## 4.2.1. Elektrokimyasal yöntemle metal matriksli kompozit üretimi

Elektrokimyasal yöntem ile kompozit kaplama, mikron ya da nano boyuttaki inert ve sert partiküllerin bir kaplama çözeltisine ilave edilip bu partiküllerin katotta bir alaşım ya da metal matriks içersinde biriktirilmesi ile elde edilir [82]. Elektrokimyasal olarak elde edilen kaplamaların genel özellikleri endüstriyel gereksinimlere cevap verecek seviyededir. Bu yöntemin diğer kompozit kaplama tekniklerine önemli üstünlükleri aşağıda verilmiştir [81].

- Daha homojen bir kaplama üretilir,
- Kaplama hızı daha yüksektir,
- Düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı,
- Karmaşık şekilli yüzeylerin daha kolay elde edilmesi,
- Kaplama kalınlığı ve morfolojinin elektrokimyasal parametreler (pH, akım yoğunluğu, sıcaklık v.b.) ile daha kolay kontrol edilmesi,
- Düşük seviyede kirliliğin oluşması,
- Daha gelişmiş mekanik ve fiziksel özelliklere sahip kaplama elde edilmesi,
- İşletim ve kurulum maliyetinin daha düşük olması.

Elektrokimyasal kaplama yönteminde, sulu sistemlerden çok çeşitli partikül ve metal matriks kombinasyonlarını kullanabilme imkanı ile çok sayıda farklı kompozit kaplamalar elde edilmektedir [83]. Elektrokimyasal kaplama yönteminin nano kompozit üretimine olanak vermesi bu yönteme olan ilgiyi arttırmıştır. Elektrokimyasal olarak kompozit kaplama elektroforetik, elektrolitik ve kimyasal (akımsız) olmak üzere üç farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir.

## 4.2.2. Elektroforetik kaplama

Elektroforetik yöntem ile kompozit kaplama üretimi, bir elektrolit içerisinde süspanse edilmiş kollodial partiküllerin, elektrik alan etkisi ile göçü sayesinde katot yüzeyinde kompozitin oluşturulması ile gerçekleşir [82]. Bu prosesin karakteristik yönü, öncelikle nötr partiküllerin kaplama çözeltisine çeşitli ilaveler ile şarjlandırılmasının sağlanmasıdır. Daha sonra şarj yüklü bu partiküller anot ile katot arasında oluşturulan elektriksel alanda katoda doğru yönlendirilerek elektrot yüzeyinde çözelti içerisindeki iyonlar ile birlikte biriktirilmektedir.

#### 4.2.3. Elektrolitik kaplama

Elektrolitik kaplama tekniğinde kompoziti oluşturacak matriks çözeltisi içinde kolloidal olarak dağılmış partiküller (metalik, metalik olmayan veya polimerik) matriksi oluşturan iyonlar ile birlikte katot yüzeyinde biriktirilir. Bu yöntemde deney düzeneği genel olarak bir elektrolit içerisine daldırılmış bir çift elektrottan oluşur. Şekil 4.2'de elektrolitik kompozit kaplama sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Elektrolitik kompozit kaplama üretiminde kullanılan system

Elektrotlardan birine doğru akım üreticinin pozitif kutbu diğerine negatif kutbu bağlanmıştır. Pozitif kutuplu elektrot anot, negatif kutuplu elektrot ise katot adını almaktadır. Sistemden akım geçtiğinde elektrolit içersinde bulunan katyonlar katot yüzeyinde  $Me^{n+}+ne^-\rightarrow M$ reaksiyonuna göre indirgenirler. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan elektronlar ya anodik çözünme (çözünen anotlar) ya da suyun parçalanma reaksiyonundan (çözünmeyen anotlar) açığa çıkan elektronlardır. Katyonların katot yüzeyinde birikmesi elektrokimyasal reaksiyonlar çerçevesinde gerçekleşirken partiküllerin birikmesi genel olarak hidrodinamik şartlarla gelişen mekanik yapışmadır.

## 4.2.4. Akımsız kaplama

Akımsız kaplama kaplanacak metal iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgenme yöntemleri ile elde edilerek malzeme üzerine yapılan kaplama tekniğidir. Kaplama kimyasal reaksiyon sonucu elde edildiğinden akımsız kaplama yönteminde elektrik akımı kullanılmamaktadır. Akımsız kaplamalar özellikle iletken olmayan yüzeylerin kaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. Katot reaksiyonu elektrolit kaplamada gerçekleşen metal redüksiyonu iken anodik reaksiyon banyo bileşenleri içerisinde olan bileşenin oksidasyonu şeklindedir. Petrol, kimyasallar, madencilik, uçak ve uzay, nükleer, otomotiv ve elektronik gibi birçok sanayi kolunda uygulanırlar. Akımsız kaplama yöntemiyle nikel, bakır, altın, paladyum ve kobalt gibi kaplamaların yanı sıra alaşımlı ve kompozit kaplamalar elde etmek mümkündür. Akımsız kaplamanın avantajları yüksek korozyon ve aşınma direnci, işçilik maliyetinin düşük olması ve homojen kaplama kalınlığıdır. Homojen kaplama kalınlığı, kaplama işleminin çözelti içerisinde gerçekleşmesi ve kaplamanın ana malzemenin her noktasına nüfuz etmesi sonucu oluşmaktadır. Kaplamadaki kalınlık elektrolitik kaplamalarda parçanın anota olan uzaklığına ve parçanın şekline bağlı olarak önemli oranda değişebilmekte ve bu değişim kaplama performansını etkilemektedir [19,84].

Kompozit malzemelerin oluşturulmasında çok çeşitli matriks ve takviye elemanları kullanılmaktadır. Matriks malzemesi olarak; metalleri (Ni, Cu, Fe, Cr, Co, Ag, Au v.b.), alaşımları (NiCr, NiAg, çelikler, CuAg v.b.), polimerleri, seramikleri (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BN, S<sub>4</sub>, Ti-Ge-C v.b.) ve karbonu sayabiliriz. Takviye elemanlarının seçiminde; karbürler (SiC, WC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> v.b.), oksitler (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v.b.), borürler ve nitrürler (Cr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, TiN, AlN, BN v.b.), elmas, grafit, polimerler, metaller (Cr, Al, W v.b.), cam ve mikro-kapsüllü sıvılar olarak çok geniş bir tercih alanı mevcuttur [6].

Bu geniş alan içerisinde uygun güçlendirici elemanların seçimi kompozit kaplama üretiminde çok önemli ve dikkat edilmesi gereken bir durumdur. Çünkü matriks malzemesinin özellikleri ile takviye elemanın özellikleri birbirlerini tamamlayıcı durumunda olmalıdır. İstenilen matriks içerisinde dispers edilecek olan takviye elemanlarının türü ve özellikleri (boyut, şekil, katı/sıvı oranı) kompozit kaplamaya kazandırılması istenen özelliklere ve kullanılacağı uygulama alanına bağlı olarak seçilmektedir [83].

Kompozit kaplamalarda aşağıda belirtilen özelliklerde değişmeler görülmektedir [85];

- Mukavemet ve bağlayıcı etkisinde artış,
- Aşınma özelliklerinde gelişme (aşınma direnci artışı, sürtünme katsayısı azalışı ve kayma özelliklerinde gelişme),
- Korozyon dayanımı artışı,
- Termal direnç artışı,
- Katalitik özelliklerinde gelişme,
- Pürüzlülük ve yapıdaki gözeneklilikte azalma,
- Dekoratif özelliklerinde gelişme,
- Bariyer etkisi oluşturma (termal ve elektrik izolasyonu gibi).

Kompozit kaplamaların saf metal kaplamalara kıyasla yüksek mikro sertlik ve aşınma direnci gibi daha gelişmiş mekanik, aşınma ve korozyon özelliklere sahip olması, takviye partiküllerinin ""*Dispersiyon Sertleştirme Mekanizması*" ile açıklanmaktadır.

Bu mekanizmaya göre takviye partiküllerinin üç özelliği kaplamanın mekanik özelliklerini önemli derecede etkilemektedir [85];

- 1. Partiküllerin sertliği ve boyutu
- 2. Kaplama içindeki dağılımı
- 3. Kaplama yapısındaki ağırlıkça oranı

Oksitler, nitrürler, borürler ve karbürler gibi sert partiküllerin varlığı matriks malzemesinin deformasyon direncini önemli ölçüde arttırır. Bu partiküller, uniform bir biçimde kaplamaya dağılarak deformasyonun oluşmasını sağlayan dislokasyonların hareketini engeller. Ayrıca

bu inert ve sert partiküller tanelerin büyümesini engelleyerek daha ince taneli bir yapı oluşumuna neden olur. Bu tane inceltici özelliği yine malzemenin daha dayanıklı olmasını sağlar [81]. Dispersiyon güçlendirici etki üzerine partiküllerin tane boyutu çok önemlidir ve tane boyutunun düşürülmesiyle bu etkinin arttığı görülmektedir. Kaplama işleminde mikro boyuttaki partiküller kullanıldığında, bu partiküller kristalin sadece kenar ve sınırlarında birikme göstermektedir ve "*kristaller arası*" olarak isimlendirilmektedir.

Nano boyutlu partiküllerde ise partiküller hem kristal içerisine hem de sınır bölgelerine yerleşmekte ve "*kristal içi*" olarak isimlendirilmektedir. Dispersiyona etkiye etki eden diğer bir özellik partikülün kaplama içerisindeki ağırlıkça yüzde miktarıdır. Bu değer akım tipi, akım yoğunluğu, sıcaklık, pH, elektrolit bileşimi ve karıştırma hızı gibi kaplama işleminin gerçekleştirildiği parametrelere göre değişim gösterir [82].

Birçok araştırmada [6,7,9,12,23,25,83], güçlendirici partiküllerin kaplamadaki ağ. % miktarının arttırılması, kaplamanın tane boyutunun küçültülmesi ve partikül aglomerasyonunun düşürülmesiyle dispersiyon güçlendirici etkinin arttığı rapor edilmiştir.

## 4.3. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Kaplama Prosesine Etki Eden Parametreler

Elde edilecek olan kompozit kaplamanın yapısındaki partikül dağılımı ve ağ. % miktarı, morfolojisi, kristal yapısı ve neticede kaplamanın sahip olacağı tüm mekanik, tribolojik ve elektrokatalik özellikler elektrokimyasal kaplama yönteminin işlem parametrelerine bağlıdır [85]. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak yapılan kaplama işlemine etki eden proses parametreleri şöyledir;

- 1. Uygulanan akım yoğunluğu ve tipi
- 2. Çalışma sıcaklığı
- 3. Kaplama banyosunun pH değeri
- 4. Banyo bileşimi
- 5. Karıştırma hızı
- 6. Zeta potansiyeli.

#### Akım yoğunluğu ve tipi

Elektrokimyasal yöntemle kompozit kaplama üretiminde kullanılan akım tipi ve akım yoğunluğu elektrolitik kaplama prosesinin en önemli parametrelerini oluşturmaktadır. Akım yoğunluğu ve tipi literatürde kompozit kaplamalar ile ilgili yapılan çalışmalarda en çok incelenen parametrelerden biridir.

Elektroliz işleminde doğru akım (Direct current, DC), farklı akım frekanslarında (üçgensel, dörtgensel v.b.) uygulana bilinen darbeli akım (Pulse current, PC) veya katodun kısa süreli anodik olarak yüklendiği periyodik akım olmak üzere farklı akım tipleri kullanılmaktadır [82,86]. Elektrolitik kaplama işlemlerinde uygulanan akım miktarı yerine akım yoğunluğu ifadesi kullanılmaktadır. Akım yoğunluğu; birim yüzeyden geçen akım miktarı olarak tanımlanır ve birimi A/dm<sup>2</sup> veya mA/cm<sup>2</sup> dir. Akım yoğunluğunun optimum değerden az veya çok olması kaplamanın yapısını bozar. Akım yoğunluğu arttıkça kristallerin oluşma hızı artar ve kaplama ince taneli bir yapı gösterir. Akım yoğunluğu daha da artınca katot etrafında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katolit bölgesinde bir iyon fakirleşmesi meydana gelir, limit akım bölgesine ulaşılır, kaplama yüzeyinde yer yer tozlaşma görülür ve kaplama homojen olmaz. Akım yoğunluğunun optimum değerden düşük olması durumunda ise kaplama iri taneli, kaba bir mikroyapıya döner. Bununla beraber elektrolitik kompozit kaplama işleminde akım yoğunluğunun partikül kaplanma hızı üzerine olan etkisi tam olarak açıklanamamıştır. Kaplama banyosu içerisindeki şarjsız partiküllerin kaplanma hızı elektrik akımına bağımlı değildir. Sadece kütle transfer hızı partikül kaplanma hızına etki eder. Bu durumda partikül/elektrot arasındaki ilişki akım yoğunluğundan bağımsızdır. Başka bir açıdan bakıldığında, akım yoğunluğunun artışı ile katot yüzeyinde metal kaplanma hızı limit akım değerine kadar artmaktadır. Yüksek akım yoğunluğu ile artan metal kaplanma hızı, katotta kaplama yapısındaki partikül içeriğinin sürekli düsmesine sebebiyet vermektedir. Bu durumda partikül/elektrot etkileşimi akım yoğunluğuna bağımlı olmaktadır [85].

#### <u>Çalışma sıcaklığı</u>

Kaplama sıcaklığının, elde edilen kompozit kaplama yapısındaki partikül içeriği üzerine önemli etkisi vardır. Elektrokimyasal kompozit kaplama işlemi genellikle kullanılan metal kaplama banyosunun kaplama sıcaklığı aralığı içerisinde gerçekleştirilmektedir. Çeşitli kaplama sıcaklıklarında çalışılması sonucu olarak partikül kaplanmasına etki eden parametrelerde de farklılık oluşmaktadır. Partikül yüzey kompozisyonu, elektrolitin viskozitesi ile yoğunluğu ve metal kaplanma hızı gibi parametrelerin hepsi sıcaklıkla beraber değişim göstermektedir [85]. Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyon hızını artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Diğer taraftan katot polarizasyonunu azalttığı için büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen fazla voltajını da azalttığından hidrojen çıkışı kolaylaşmakta ve kaplama süngerimsi yapıda olmaktadır.

## Kaplama banyosunun pH değeri

Banyo içerisine ilave edilen partiküllerin yüzeyine elektrolit içerisinde bulunan iyonlara benzer şekilde H<sup>+</sup> iyonları da adsorplanır. Bu nedenle banyonun pH değerine, kaplama banyosunun bileşimi ve banyoya ilave edilen partiküllerin türü, şekli ve tipinin önemli etkileri vardır. Ayrıca partikül yüzeyine adsorblanan H<sup>+</sup> iyonları partiküllerin katot yüzeyine adsorblanmasını etkileyeceğinden kaplamanın partikül içeriğine dolaylı katkısı olmaktadır [85].

Banyo pH'ına bağlı olarak kaplama modeli; banyo içerisindeki partiküllerin etrafında bir iyon bulutunun oluşmasından dolayı elektroforetik etki ile açıklanabilir. Elektroforetik hareket, partiküllerin yüzey enerjilerinin bir fonksiyonudur. Bilindiği üzere sulu çözeltiler içerisinde kollodial partiküller yüklü durumdadır. Partiküllerin yüzeyindeki bu elektriksel yük, yüzey gruplarının iyonizasyonu, banyo içerisindeki iyonların kimyasal olarak bağlanması ya da fiziksel adsorpsiyonu ile oluşur. Sonuçta elektrolit içerisindeki yüklü partikül, bir iyon bulutu ile çevrilme eğilimindedir.

#### Banyo bileşimi

Elektrolit bileşenleri tasarlanan kompozit kaplama türüne bağlı olarak belirlenir. Banyo bileşiminin oluşturulmasında, istenilen partikül özelliklerine göre daha az kısıtlamalar vardır. Arzu edilen kompozitin matriksini oluşturacak bileşene göre kaplama banyosu oluşturulmaktadır. Kullanılacak olan temel banyo bileşenlerinin konsantrasyonu, matriks olarak kullanılacak olan metalin elektrolitik olarak kaplanmasında belirtilen kesin sınırlar içerisinde olmalıdır.

Temel banyo bileşenlerinin partikül kaplanma mekanizması üzerine önemli etkileri vardır [86]. Kariapper ve Foster partikül üzerine adsorplanan metal miktarının, banyodaki metal konsantrasyonun artması ile arttığını ispatlamıştır. Ayrıca elektrolit içerisinde metal iyonu konsantrasyonunun artışına bağlı olarak hem partikül-elektrot etkileşiminde hem de partikül kaplanmasında bir artış meydana gelmektedir [85]. Banyo içerisindeki organik safsızlıklar genellikle daha kırılgan, yüksek iç gerilimli ve daha koyu renkli kaplamalara neden olur. Metalik safsızlıklar ise, zayıf yapışma, düşük katot verimi, kırılgan gevrek bir yapı, yanmış ve rengi solgun kaplamalara neden olur.

## <u>Karıştırma hızı</u>

Elektrolitin hidrodinamik şartları, elektrolit içerisindeki partiküllerin kütle transferine ve dolayısıyla partikül-elektrot etkileşimine önemli derecede etki eden faktörlerden birisidir. Elektroliti karıştırmanın başlıca nedeni; partikülleri çözelti içerisinde üniform bir biçimde süspanse etmek ve aglomere olarak birikmesini engellemektir. Karıştırma hızının önemi elektrokimyasal yöntemle kompozit kaplamalarda saf metal kaplamalara kıyasla daha büyüktür.

Elektrokimyasal yöntemle kompozit kaplama üretiminde optimum karıştırma hızının seçilmesi çok önemlidir. Düşük karıştırma hızlarında çalışıldığında elektrolit içerisindeki partiküllerin aglomerasyonunu engelleyecek olan karıştırma enerjisi çok küçük olmaktadır. Bu durumda homojen bir çözelti elde edilememekte ve zamanla partiküllerin aglomere olup hücre tabanına çökeldiği görülmektedir. Sonuçta elde edilen kompozit kaplamada partikül içeriği düşmektedir. Çok yüksek karıştırma hızlarında yapılan kaplamalarda ise, partiküller katot yüzeyine çok yüksek hızda çarparlar. Bu yüksek çarpışma hızı, partiküllerin katot yüzeyine adsorplanabilmesi için gerekli alıkonma süresini sağlamaz ve partiküller matriks içersine yerleşemeden katot yüzeyinden geri dağılır. Bu nun sonucu olarak düşük partikül içerikli kompozit kaplamalar elde edilmektedir. Bu nedenle, elektrolitten katot yüzeyine madde transferini ve kompozit içerisinde ağ. % partikül miktarını maksimum yapan optimum karıştırma hızında çalışmak gerekmektedir [85].

Uygun karıştırma hızın belirlenmesinde, elektrolit içerisine ilave edilen partiküllerin boyutu da oldukça önemlidir. Nano partikül tane boyutundaki partiküller sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri nedeniyle aglomere olma eğilimleri çok daha yüksektir. Bu nedenle nano partiküller ihtiva eden banyolarda aglomerasyonu engellemek için nispeten daha büyük karıştırma hızları tercih edilmektedir [81].

#### Partikül etkisi

Temel olarak partikülün seçimi, talep edilen ve ticari bakımdan değeri olan kompozit kaplamaya bağlı olarak belirlenir. Seçilen partikülün çözeltideki miktarı, boyutu ve geometrik şekli kompozit kaplamadaki partikül içeriğini belirler.

## Partikül miktarı

Kaplama banyosu içersinde partikül miktarı kaplamanın partikül içeriğine etki eden önemli etkenlerden bir tanesidir. Yalnız partikül miktarı değişiminin kaplamanın ağ. % partikül değeri üzerine nasıl etki edeceği ile ilgili kesin hüküm belirtmek çok zordur. Elektrolit içerisindeki partikül miktarı değişiminin elde edilen kompozit kaplamanın partikül içeriği üzerine etkisi; kullanılan partikülün karakteristiği (tipi, boyutu, şekli) ve kaplama işleminin gerçekleştirildiği temel elektrokimyasal parametreler (pH, akım yoğunluğu, karıştırma hızı vb.) çerçevesinde bir davranış göstermektedir [85].

Guglielmi'nin "*İki Adım Adsorpsiyonu*" modeline göre elektrolit içerisindeki partikül miktarı artışı, partiküllerin katot yüzeyine adsorplanma şansını arttırmaktadır. Bu durum kompozitteki ağ. % partikül değerinin artmasına sebebiyet vermektedir. Yalnız banyodaki partikül miktarının arttırılmaya devam edilmesi, partiküller arasındaki etkileşimi arttırmakta ve bu durum partikül aglomerasyonuna, dolayısıyla kaplamadaki partikül içeriğinin düşmesine neden olmaktadır [87]. Daha önce de belirtildiği gibi bu durum özellikle nano boyutlu partiküller ihtiva eden banyolar için önemli bir sorundur.

## Partikül boyutu

Partikül boyutu, elektrokimyasal kaplama prosesine ve sonuçta elde edilecek olan kompozit kaplamanın mekanik ve diğer özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Partikül boyutundaki değişimin kaplama yapısındaki % ağ. partikül üzerine etkisi kullanılan partikül türüne göre spesifik davranış gösterir. Tane boyutu büyüdükçe partiküllerin mutlak yüzey enerjisi de artacaktır. Böylece büyük boyutlu partiküller daha çok proton ve katyon

adsorplama eğilimi içerisindedir. Sonuçta büyük boyutlu partiküller daha büyük iyon bulutuna sahiptir.

#### Partikül şekli

Banyo içerisindeki takviye elemanları düzensiz şekilli, küresel partiküller, levhalar veya fiberler olabilmektedir. Fiberler en uzun takviye elemanı boyutuna sahip olduğundan kaplanma miktarının nispeten daha az olduğu güçlendirici eleman türü olduğu söylenebilir. Buradaki en önemli nokta partikül şeklinin, kaplama banyosu içerisindeki partikülün spesifik yüzey enerjisini belirlemesidir. Bu yüzey enerjisine bağlı olarak elektrolit içerisindeki iyonlar partikül yüzeyinde adsorblanırlar ve sonuçta her partikül şekline (küresel, düzensiz, fiber) göre adsorblanan iyon miktarı farklı olduğundan partikül/katot adsorbsiyon gücü de farklılık gösterir [81].

#### Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, katı yüzeyi ile o katının içinde bulunduğu sıvının ara yüzeyinde meydana gelen elektriksel potansiyel olarak tanımlanır. Zeta potansiyeli, bir partikülün yüzey şarjı, ara yüzeyde (katı/sıvı) adsorblanan tabakalar ve partiküllerin süspanse edilmiş olduğu çözeltinin bileşiminin bir fonksiyonudur. Partiküllerin sahip olduğu zeta potansiyelinin büyüklüğü elektrolit içerisindeki partiküllerin etkileşimine bağlıdır. Böylece zeta potansiyel değeri ile çeşitli partiküllerin süspanse edilmiş olduğu elektrolit uzun süre stabil durumunu öngörmeyi sağlar. Eğer partiküllerin büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyel değeri varsa, partiküller birbirlerini itme eğilimi içerisinde olacaktır. Bu nedenle, tanelerin birleşerek kümeleşme durumu ortadan kalkar. Ancak zeta potansiyel değerinin mutlak değeri düşük ise, tanelerin birbirlerine yaklaşıp aglomere olur. Stabil çözeltilerde zeta potansiyel değeri genellikle + 30 veya – 30 mV tur. Buna göre stabil çözeltiler + 30 mV'dan daha pozitif ya da – 30 mV'dan daha negatif zeta potansiyeline sahip olurlar. Zeta potansiyeline etki eden üç etken vardır. Bunlar, banyonun pH değeri, yapılan ilavelerin konsantrasyonu ve banyonun iyonik gücüdür [85].

#### 4.4. Birikme ve Büyüme Mekanizması

Koherent bir kaplamanın oluşumunda iki temel mekanizma rol oynamaktadır; tabaka büyümesi ve üç boyutlu (3D) kristalit büyümesi (veya çekirdeklenme büyümesi). Şekil 4.3'te bu iki mekanizma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Tabaka büyümesinin (a,b) ve çekirdeklenme mekanizmasnın (c) şematik görüntüsü [101]

Tabaka büyümesinde bir kristal farklı tabakaların yüzey boyunca uzanmasıyla büyür. Büyümüş tabaka koherent bir kaplamanın yapı bileşenidir. Bu tabakalar tek atomlu tabakalar, çok atomlu mikro tabakalar ve çok atomlu makro tabakalar olarak ayrılabilir. Genelde çok sayıda ince tabakanın kalın tabaka sisteminde toplanma eğilimi vardır. Birçok tek atomlu tabaka çok atomlu bir tabaka oluşturmak için birleşir. 3D kristalit büyümesi mekanizmasında yapı bileşenleri 3D kristalitlerdir ve koherent kaplama bu kristalitlerin birleşmesiyle meydana gelir. Elektrolitik kaplamanın oluşumu dört aşamadan ibarettir: (1) birbirinden ayrı çekirdeklerin oluşumu ve bunların üç boyutlu kristalitler oluşturmak üzere büyümeleri, (2) üç boyutlu kristalitlerin birleşimi, (3) ağ yapısının oluşumu, (4) sürekli kaplamanın oluşumu [85].

## 4.5. Kaplama'da Yüzey Hazırlama

İyi bir kaplama elde edebilmek için kaplanacak malzemenin temizlenmesi gerekmektedir. Bu işlem kaplama işlemi kadar önemlidir. Kirli yüzeye yapılan kaplama her yerde eşit olmayabilir ve yüzeye tam olarak yapışmayabilir. Yüzey hazırlama işlemini yüzeyin mekanik olarak temizlenmesi ve kimyasal olarak temizlenmesi olarak iki gruba ayırılabilir [81].

## 4.5.1. Kimyasal temizleme

Yüzeyin kimyasal olarak temizlenmesi çözücü (solvent) yağ alma, alkali ile temizleme ve asit ile temizleme olmak üzere üç başlık altında incelenebilir.

## Çözücü (solvent) yağ alma

Yağ, gres gibi kirlilikler ve çeşitli organik malzemeler uygun organik çözücülerle, parçayı çözücü içerisine daldırarak ya da buhar fazında yağ alma ile giderilir.

## Alkali ile temizleme

Parçalar, üzerlerindeki kirin ve katı lekelerin giderilmesi için sıcak alkali temizleme solüsyonlarını içeren tanklara daldırılırlar. Alkali ile temizlemenin özel bir türü elektrikle temizlemedir. Elektrikle temizlemede parça katot ya da anot olabilir [81]. Elektrolit olarak kullanılan çözelti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH ve NaCN içerir. Katot yüzeyinden hidrojen çıkışı yağ filmlerinin yüzeyden ayrılmasını sağlar. Katottan ayrılan yağ, kir, boya gibi maddeler ve diğer yabancı maddeler çözelti içinde emülsiyon yaparlar. Hidrojen çıkışı çözeltiyi karıştırma görevi de görür ve çözeltinin katot yüzeyine taşınmasına yardımcı olur [82].

#### Asit ile temizleme

Asit ile temizlemede, alkali temizleme ile giderilemeyen pas veya oksit tabakaları giderilir. En çok kullanılan asitler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl'dir. Yağdan temizlenmiş olan metalik parçaların üzerinde ince bir oksit filmi oluşur. Bu oksit filminin kaldırılması işlemine dekapaj denir. Dekapaj işleminin daha etkili olması için akım kullanılır.

## Mekanik temizleme

Mekanik yolla temizlemede kaplanacak parça çelik telden yapılmış fırça, zımpara taşları ve törpülerle düzeltilir. Yüzeylerin çok kaba olması halinde, düzeltme kum püskürterek (Sand Blast) veya diğer mekanik aşındırıcılarla yapılır ve sonra özel fırçalarla parlatılır. Parlatma işlemi, kaplama işlemi için sonraki sonuçlara göre oldukça önemlidir. Cilalama ve

parlatmanın asıl amacı, kaplanacak malzemenin yüzeyini yeterli derecede pürüzsüzleştirmektir [81].

#### 4.6. Elektolitik Kaplamalarda Krom Uygulamaları

Elektrolitik krom kaplamanın temel amacı, çelik, plastik gibi malzemelere çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler katmaktır. Metal kaplama olarak kromun en çekici özelliği kendinden var olan koruyucu ve dekoratif karakteristiğidir. Krom mükemmel korozyon, aşınma ve çizik direncine sahip olduğundan kaplamanın yüksek yansıtma katsayısı servis sırasında da korunur [89].

#### 4.6.1. Krom kaplama çeşitleri

Krom kaplama çeşitleri dekoratif krom kaplama, sert krom kaplama ve diğer krom kaplama çeşitleri olmak üzere üç başlık altında incelenebilir.

## Dekoratif krom kaplama

Krom kaplama 1924'den beri ticari olarak uygulanmaktadır. Dekoratif krom kaplamaların kalınlığı genellikle 0,80 µm'nin altındadır. Yansıtıcı görünüşlerinin yanı sıra korozyon direnci, kayganlık ve mukavemet sağlarlar [89].

Dekoratif krom neredeyse sadece nikel üzerine kaplanır. Nikel plastik, çelik, alüminyum, bakır alaşımları ve çinko döküm kalıpları gibi altlıklara kolayca kaplanır. Nikel tercih edilmesinin sebebi, altlığı korozyondan koruması, kroma beyaz bir renk vermesi ve yüzeyinin krom tarafından oksidasyona uğratılmasına karşı korunaklı olmasıdır. Paslanmaz çelik direk olarak krom ile kaplanan tek altlık malzemesidir. Çoğu dekoratif krom kaplamalar hekzavalent krom elektrolitleri kullanılarak uygulanır. Son on yıldır trivalent krom elektrolitleri de kullanılmaya başlanmıştır [89].

Dekoratif krom kaplamanın yaygın olarak kullanılmasının sebebi, uygun koşullar altında makul akım yoğunlukları aralığında parlak, düzgün bir kaplama elde etmenin mümkün olmasıdır. Dekoratif krom kaplamalar için kullanılan akım yoğunluğu genellikle 11-17 A/dm<sup>2</sup> aralığındadır [82]. Parlak krom sadece tek bir krom katmanından ibaret değildir. Her

zaman bir ya da daha fazla nikel alt katmanına sahiptir. Nikel katmanının kalınlığı 5-50 μm aralığındadır. En üstteki ince krom katmanının kalınlığı ise 0,4 μm civarındadır. Parlak kaplamanın elde edildiği koşullar, parlak krom eldesi için gerekli kaplama aralığı olarak tanımlanır. Kaplama görünümünün bu tarz koşullara bağlı olması krom kaplama sırasında sıcaklığın sabit tutulmasını gerekli kılar. Örneğin bir dekoratif krom kaplama banyosu 45 °C'de kullanılıyorsa sıcaklık kaplama boyunca 44-46 °C aralığında tutulmalıdır [89].

#### Sert krom kaplama

Ticari olarak sert krom kaplama, 1920'lerin sonunda ABD ve Almanya'da yapılan çalışmalar sonucu kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmalarda 100:1 oranında kromik asit ve sülfirik asit esaslı banyolar kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda sert krom kaplama için kullanılan banyoların formülasyonu değiştirilmemiş, hala bu orijinal yapı kullanılmaya devam edilmiştir. Sert krom kaplama fazlasıyla denenmiş ve uzun yıllar kendini kanıtlamıştır [90].

Sert krom kaplama endüstriyel parçaların aşınma ve korozyon direncini iyileştirmek için kullanılan oldukça yaygın bir teknolojidir. Otomotiv, uzay, madencilik, askeriye ve genel mühendislik alanlarında; içten yanmalı motor parçaları, hidrolik silindirler, merdaneler ve takım tezgahları gibi uygulamalar için kullanılır. Sert krom kaplama yüksek sıcaklıklarda da sertliğini korur. Bu özelliği uçak motoru uygulamaları için oldukça önemlidir [88,90].

Kaplamanın kalınlığı hangi uygulamada kullanılacağına göre değişir fakat genelde 20-500 µm aralığındadır. Geleneksel yolla kaplanan krom, oksit, hidroksit ve hidrit kalıntıları içeren oldukça iyi bir yapıya sahiptir. Bu yapı aynı zamanda yüksek derecede iç gerilime, sertliğe (1200 HV'ye kadar) ve kaplama boyunca görülen bir çatlak ağına sahiptir [88]. Krom kaplamanın tercih edilmesinin sebeplerinden biri, çok sert yüzeylerin elde edilmesi, basınca, darbeye ve aşınmaya karşı dirençli oluşudur. Sert krom, silindir, motor valfleri, piston halkaları, çekme takımları ve mil yatakları üretmek için kullanılır. Çünkü çoğu çalışma koşullarında düşük sürtünme katsayısı gösterir. Ayrıca yüksek termal direncine sahip olduğundan buhar türbinleri ve döküm kalıplarında da kullanılır. Sert kromun diğer önemli özelliği, kimya, eczacılık ve gıda endüstrisinde, motorlarda korozyonu önlemesidir. Son olarak krom, düşük ıslanabilirlik ve düşük yapışma kabiliyetine sahip olduğundan metal, plastik, cam ve kauçuk gibi malzemeleri üretmek için kullanılan kalıplarda kullanılır [91].

#### Diğer krom kaplama çeşitleri

Trist, soğutulmuş elektrolitten üretilen özel soğuk krom kaplama kullanmıştır. Carveth, kromu erimiş siyanüre daldırarak krom kaplama üzerinde siyah bir renk elde etmiştir. Daha fazla sertlik elde etmek için krom kaplamanın karbürleştirilmesi de denenmiştir. Chessin and Walker, krom kaplamaya eşit oranda parlaklık vermek için organik katkılar içeren bir banyo geliştirmiştir [82].

## 4.6.2. Krom kaplama elektrolitleri

Krom kaplama elektrolitleri altı değerlikli (hekzavalent) krom elektroliti ve üç değerlikli (trivalent) krom elektroliti olarak iki başlık altında incelenebilir.

#### Altı değerlikli krom elektroliti

En yaygın ve eski krom kaplama tekniği olan geleneksel krom kaplama prosesi altı değerlikli krom elektroliti ile uygulanır. Bu teknikte kullanılan kaplama banyosu altı değerlikli krom (Cr<sup>6+</sup>) iyonları ve kataliz olarak sadece sülfat içerir [89]. Altı değerlikli krom kaplama 1923 ve 1924'de Dubpernell ve Fink'in çalışmaları sonucu kullanılmaya başlamıştır. Bu kaplama ile ilgili önemli gelişmeler çift ve organic katalizli sistemler ile ortaya çıkmıştır. Sülfat ve silikoflorür içeren çift katalizli (karışık katalizli) sistemler 1949 yılında uygulamaya konulmuştur. Kataliz olarak sadece sülfat kullanılan ilk ticari yöntem ile karşılaştırıldığında, çift katalizli prosesler yüksek kaplama hızları sağlar ve altlığı dağlayarak kaplamadan önce parçanın aktive olmasına yardımcı olur. Organik katalizli sistemler kaplama hızını artırır ve kaplamanın fiziksel özelliklerini iyileştirir. Patentli organik katkılar uygun konsantrasyonu sürdürmek için kaplama tankına dışarıdan eklenir. Bu yöntem fonksiyonel uygulamalar için oldukça uygundur [82].

Krom kaplama banyosunun bileşimi 75:1 ve 250:1 oran aralığında değişen kromik asit (CrO<sub>3</sub>) ve sülfat (SO<sub>4</sub>)'tan oluşur. Banyonun pH'ı sıfırdır ve oldukça asidiktir. Banyo florür ile de katalize edilebilir.

Kromik asitte krom +6 değerlikte bulunur. Bu krom daha sonradan  $Cr^{+3}$ 'e, sonra kararsız  $Cr^{+2}$ 'ye ve son olarak da  $Cr^{0}$ 'a indirgenir.  $Cr^{+3}$  indirgeyici madde olarak banyoda gereklidir

fakat  $Cr^{+3}$  konsantrasyonu kromik asit 18 konsantrasyonunun %2-3'ünü aşarsa problem yaratabilir.  $Cr^{+3}$  ile beraber bazı metallerin oksitleri de (demir, bakır, nikel gibi) banyo performansını aksatır [92].

Altı değerlikli krom kaplamanın mekanizmasını açıklamak için birçok teori ortaya atılmıştır. Bütün bu teroriler temel olarak aşağıdaki reaksiyonları esas almaktadır. Katotta

$Cr_2O_7^{2-}+14H^++12e^- \rightarrow 2Cr(k)+7H_2O$	(4.1	)
	<b>`</b>	

$$2\mathrm{H}^{+}+2\mathrm{e}^{-}\rightarrow\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) \tag{4.2}$$

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$$
 (4.3)

reaksiyonları gerçekleşir. Kurşun anotta;

 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{4.4}$ 

$$2Cr^{3+}+7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-$$
 (4.5)

$$Pb(k)+2H_2O \rightarrow PbO_2(k)+4H^++4e^-$$
(4.6)

reaksiyonları gerçekleşir [93].

Seyreltik geleneksel krom kaplama elektrolitleri ~250 g/L kromik asit, ~400 g/L sülfat içerir. Konsantre geleneksel krom kaplama elektrolitleri ~400 g/L kromik asit, 4.0 g/L sülfat içerir. Pratikte bu iki konsantrasyon aralığı kullanlılır.

Seyreltik elektrolitler kromdan önce kaplanan nikel altlığın aktivasyonunu hafifletmek ve tutarlı akım verimliliği elde etmek için kullanılır. Konsantre elektrolitler empüritelere karşı daha iyi direnç sağlamak için kullanılır ve daha düşük voltajlar gerektirir. Fakat bu elektrolitler çok yüksek krom konsantrasyonuna sahip olduğundan çalışılması zordur ve kaplama sonucu çıkan krom atığının arıtılması gerekir. Kullanılan bu iki banyo tipinde de kritik nokta, iyi kaplama sonuçları elde edebilmek için ağırlıkça CrO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> oranının çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmesidir. Geleneksel kaplama proseslerinde ~100:1 oran kullanılır. Düşük oranlar nispeten düşük doldurma ve kaplama gücüne neden olur ve limit akım yoğunluğunu yükseltir. Yüksek oranlar düşük kaplama hızına, mat kaplama oluşumuna neden olur. Kaplama gücünü artırır ve limit akım yoğunluğunu düşürür. Elektrolite florür

katalizi eklendiğinde  $CrO_3/SO_4$  ağırlık oranını yeniden ayarlamak gerekir. Bunun için 170:1 ve 210:1 ağırlık oranları kullanılır. Çoğu kaplama banyolarında metal solüsyonda katyon  $(M^+)$  olarak bulunur. Bunun aksi olarak geleneksel krom kaplama banyolarında krom solüsyonda anyon kompleksi  $(Cr_2O_7^{-2})$  olarak bulunur. Siliko ve silikoflorür iyonları karışık katalizli sistemlerde özellikle özel otomatik banyolarda geniş ölçüde kullanılır. Kullanılan katalizlerin az çözünen tuzlarının çözünürlük sabiti otomatik banyolarda katalizlerin oranını control etmek için kullanılır. Çünkü sadece yeterli miktarda kataliz çözünecektir. Bu nedenle bu tarz sistemlerde az sıklıkta kataliz kontrolü yapılır. Otomatik olmayan sistemlerde daha fazla rutin analizler ve katalizlerin kimyasal kontrolü yapılır. Çünkü bu sistemlerde kataliz tükendikçe tekrar eklenir [89].

Banyo içeriğinin yanı sıra sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi parametreler de önemlidir. Bunlar kaplamayı ve parlaklığı etkiler. Dekoratif kaplamalar için banyo sıcaklığı genelde 34-40,5 °C aralığındadır. Sert kaplamalar için banyo sıcaklığı genelde 49-65,5 °C aralığındadır. Akım yoğunluğu ne kadar yüksekse o kadar yüksek sıcaklık gerekir. Akım yoğunluğu aynı zamanda katot verimliliğini de etkiler [92]. Katodik akım verimi genellikle artan akım yoğunluğu ile artar. Altı değerlikli krom kaplamanın katodik akım verimi yaklaşık % 12-15'tir. Bu değer flüoborat gibi katkılar içeren banyolarda % 25'e ulaşabilir. Çoğu elektrik akımı hidrojen çıkışının olduğu yan reaksiyonlar tarafından harcanır. Chin, altı değerlikli krom kaplama prosesini 10,000 A/m<sup>2</sup> ve 700,000 A/m<sup>2</sup> aralığındaki akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada krom kaplamanın akım verimliliğinin önce artan akım yoğunluğu ile arttığı, fakat daha sonra yüksek akım yoğunluğunda düştüğü görülmüştür [93].

Altı değerlikli krom kaplama sırasında eğer akım kısa süreliğine de olsa kesintiye uğrarsa meydana gelen pasiflikten dolayı bir sonraki krom tabakası ilk krom tabakasından ayrılabilir ve mat bir görünüm kazanabilir. Bu zorluk fazla miktarda kataliz (örneğin sülfat ile beraber silikoflorür) ve yüksek sıcaklıklar kullanılarak azaltılabilir. Sıcak kromik asit solüsyonu oldukça fazla aktivasyon etkisine sahiptir [82].

Parlak altı değerlikli krom kaplamanın sertliği 900-1000 HV aralığındadır. Bu kaplamaların diğer bir önemli özelliği de kromun altlık malzemesine iç gerilme uygulamasıdır. Krom basma gerilmesine sahiptir. Eğer ince bir çelik çubuğun tek yüzü krom kaplanırsa, bu çelikte kromun neden olduğu çekme gerilmesinden dolayı bariz bir eğrilik görülecektir ve krom

kaplanan yüzeyde bir içbükey oluşacaktır. Eğer krom iç gerilmeden zarar görmeyecek kalın bir altlık üzerine kaplanırsa, krom kaplama 20 çatlayabilir hatta kalkabilir. Bu çatlakların özellikleri, akım yoğunluğu, sıcaklık ve banyo bileşimi gibi kaplama koşulları ile kontrol edilebilir [89].

Altı değerlikli oksidasyon kademesi kromun en zehirli yapısıdır ve insan üzerinde kansorejen etkisi vardır. Aynı zamanda çevreye de zararlıdır ve hava kirliliğine neden olur. Altı değerlikli krom banyoları ile yapılan kaplamalar düşün akım verimliliğinde gerçekleşir. Bu sebeplerden dolayı krom kaplama proseslerinde altı değerlikli krom elektolitine altarnetif olarak üç değerlikli krom elektroliti geliştirilmiştir.

## Üç değerlikli krom elektroliti

Üç değerlikli krom banyoları güvenlikli ve sağlık bakımından zararlı olmadığından en çok tercih edilen krom kaplama banyolarıdır. Altı değerlikli krom kaplama banyoları oldukça düşük verimlidir. Bu sorunu çözebilmek için kromun daha düşük değerlikli formlarında kaplamalar yapılmıştır ve akım veriminde gelişme görülmüştür. Fakat bu çalışmalar 1975'e kadar ticari bir başarı sağlayamamıştır. 1975'de üç değerlikli krom elektroliti kullanılan ve endüstride de yer bulan krom kaplama prosesi uygulamaya konulmuştur. Bu tarihten itibaren üç değerlikli krom kaplama elektrolitin kullanımı artmıştır. Fakat bu elektrolitler sadece dekoratif krom kaplamak için kullanılmıştır. Üç değerlikli krom elektroliti ile fonksiyonel sert krom kaplamalar (kalın kaplamalar) 2000'li yıllardan itibaren elde edilmiştir [82].

Bazı uygulamalarda ve belli kalınlıklarda üç değerlikli krom elektroliti altı değerlikli kromun yerine kullanılabilir. Özellikle dekoratif amaçlı uygulamalarda bu geçerlidir. Üç değerlikli krom kaplama prosesi, kullanılan banyo ve anot bileşimi dışında altı değerlikli krom kaplama prosesi ile benzerlik gösterir [92]. Cr(III) banyolarının yetersizliği, zamanla gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu banyonun kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelmesinden dolayıdır. Basit bir sulu Cr(III) çözeltisinden krom kaplama elde etmek neredeyse imkansızdır. Çünkü bu çözeltiler çok kararlı  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  kompleksi içerirler. Yayınlanmış verilere göre, Cr(III) klorür elektrolitinin yavaş birikme hızı Cr(III)'ün çok kararlı oligomeric türlerinin ortaya çıkması ile ilişkilidir. Güçlü  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksini kararsız hale getirmek için bazı kompleks yapıcılar (dimetilformamid (DMF), üre, formik asit, asetat, glisin sodyum sitrat gibi) kullanılabilir [94]. Trivalent krom banyoları üç temel bölüme ayrılabilir: 1. Klorür veya sülfat bazlı elektrolit. Grafit ya da kurşun anot ve üç değerlikli kromun anotta oksidasyona uğramasını engellemek için katkılar kullanılır. 2. Sülfat bazlı elektrolit. Korumalı anot (sülfirik asitle dolu kutular tarafından çevrili kurşun anotlar) kullanılır. Bunlar da üç değerlikli kromun anoda erişmesini engeller, böylece oksidasyonu önler. 3. Sülfat bazlı elektrolit. Çözünmeyen katalitik anot kullanılır. Elektrot potansiyelinin üç değerlikli kromun oksitlenmeyeceği seviyede kalmasını sağlar [92]. Fakat bu banyoların hiçbiri ticari olarak fazla yeterli değildir. Üç değerlikli krom banyoları ile krom kaplama, endüstride 20 yıldır kullanılımaktadır. The BNF Metals Technology Center, Cr(III)'ün inorganik bir kimyasalla (genelde sodyum pirofosfat) kompleks oluşturduğu tamamen farklı bir elektrolit geliştirmiştir. Bu elektrolit küçük ölçekli çalışmalarda iyi sonuçlar vermiştir fakat endüstriyel çalışmalarda yer bulamamıştır. Kaplanan kromun renginin siyah olmasına itirazlar olmuştur fakat asıl sorun Cr(III) banyosunun elektrolizden geçtikten sonra kararsızlığını sürdürmesidir.

Diğer bir üç değerlikli krom kaplama banyosu 1975 yılında uygulamaya konulmuştur ve üretim koşullarına uyum sağlamıştır. O tarihten itibaren endüstride kullanılmaktadır. Bu elektrolit Cr(III) tuzu ve alifatik karboksilik asit (genellikle krom klörür ve amonyum format) esaslıdır. Ayrıca karbon anodun potansiyelini düşürmek için bazı katkı maddeleri de kullanılır. Bu sayede Cr(III)'ün anodik oksidasyonu önlenmiş olur. Eskiden uygulanan Cr(III) prosesleri çok başarılı olamamıştır. Çünkü yaklaşık 3µm üzerindeki kalınlıklarda krom yapışma özelliğini kaybetmiştir. Benaben, kromik asit solüsyonu içeren Cr(III) banyosu kullanarak bu tarz problemleri çözdüğünü iddia etmiştir. 30-50 g/L üç değerlikli krom ile beraber klorür iyonları da içeren bir solüsyon elde ettiğini belirtmiştir. 50°C'lik banyo sıcaklığında ve 100 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, 150 μm kalınlığında ve yaklaşık 950 HV sertliğindeki kaplamanın yaklaşık %30 verimlilikle elde edilebileceğini göstermiştir. Bu kaplamalar yarı parlak görünümdedir. Bu çalışma 1988 yılında rapor edilmesine rağmen hiçbir ticari proseste kullanılmamıştır. Bunun nedeninin solüsyonu hazırlama sırasında, kromik asit solüsyonunun alkol ile redüksiyonu gibi zararlı bir tekniğin kullanılması olduğu düşünülmektedir [93]. Üç değerlikli krom ile kalın kaplama elde etmenin zorluğunu açıklamak için birçok mekanizma ortaya atılmıştır.

Renz ve arkadaşları, krom iyonlarının serbest kalmasının katodik bir film tarafından kontrol edildiğine inanmaktadırlar. Onların hipotezine göre katotta aynı anda iki reaksiyon meydana gelmektedir. Kromun elektrolitik birikmesi ve hidrojen çıkışı reaksiyonları;

$$Cr^{3+}+3e^{-}\rightarrow Cr$$
  $\emptyset^{\circ} = -0.74 V vs. SHE$  (4.7)

$$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2(g)+2OH^- \qquad \qquad \emptyset^\circ = -0,828 \ V \ vs. \ SHE$$

$$(4.8)$$

 $Cr^{3+}+3OH^{-}\rightarrow Cr(OH)_{3}$   $K_{sp}=[Cr^{3+}].[OH^{-}]_{3}=10-29,8$  (4.9)

 $\emptyset^{\circ}$ , 25 °C'de standart indirgenme potansiyeli, K<sub>sp</sub> çözünürlük çarpımıdır (aktivasyon katsayısının bir olduğu varsayılmaktadır). Kaplama işlemi başladığında, hidrojen gazı çıkışı ile iki hidroksil iyonu serbest kalır. Böylece katotta kaplama solüsyonunun pH'ı yükselir. pH 4'ün üzerine çıktığında, krom iyonları katot yüzeyini saran krom hidroksit filmi olarak çöker. Bu da krom iyonlarının katota birikmesini engeller. Ayrıca kaplama işlemi devam ettikçe katottaki krom hidroksit filminin kalınlığı artar.

Tu ve arkadaşları, üç değerlikli krom banyosunda mikro pH elektrot kullanarak katot polarizasyonunu çalışmışlardır. Kaplama başladıktan 24 saat sonra katotta pH'ın yaklaşık 8.4'e yükseldiğini bulmuşlardır. Bu pH değerinde krom hidroksit  $[Cr(OH)_3]$  katotu çevreleyen bir film olarak çöker ve üç değerlikli krom iyonlarının elektrolitik olarak birikmesini engeller. Cr<sup>3+</sup>'ün Cr'ye indirgenmesinin krom hidroksit  $[Cr(OH)_3]$  veya krom oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)'den oluşan bir film tarafından kontrol edildiği sonucuna varmışlardır.

Kudryavtsev ve arkadaşları, Cr<sup>3+</sup>'ün Cr<sup>2+</sup>'ye indirgenmesinin gerekli bir adım olduğu ve bu adımın -0,36 V ve -0,95V potansiyel aralıklarında difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varmışlardır. Cr<sup>3+</sup>'ün Cr<sup>2+</sup>'ya indirgenmesi için gerekli standart indirgenme potansiyeli -0,42 V'tur. Üç değerlikli krom kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

$$\operatorname{Cr}^{3+}+3e^{-}\rightarrow\operatorname{Cr}$$
  $\phi^{\circ}=-0,74 \ V \ vs. \ SHE$  (4.11)

Neredeyse bütün üç değerlikli krom banyoları NH4<sup>+</sup>, H2PO4<sup>2-</sup> gibi kompleks yapıcı ya da indirgeyici maddeler içerirler. Bu maddeler üç değerlikli krom iyonlarının altlık üzerine birikebilmesi için katot filmini dağıtmak için kullanılır. Üç değerlikli krom iyonlarının su molekülleri ile kararlı kompleksler oluşturmasını engeller [93].

Krom amonyum klorür solüsyonu firça kaplama prosesinde kullanılmıştır. Gerogery tuzu, amonyum krom oksalat firça kaplama prosesinde daha iyi sonuçşar vermiştir. Üç değerlikli krom kaplamalar 0,8 µm kalınlığın altında mikrogözenekli, bu kalınlığın üzerinde mikro çatlaklıdır. Kaplamanın yapısı ilk anda amorftur, fakat ısıtılırsa hmk yapısına dönüşür. Isıtma miktarı zamana ve sıcaklığa bağlıdır fakat 200 °C'de 1 saat yeterlidir. Üç değerlikli krom kaplamaların sertliği 900-1000 HV aralığındadır. Bu kaplamalar ısıtıldıklarında daha sert olurlar. Sertlik 1500 HV'ye çıkabilir (50-100 g yüklerde) [82].

## Üç değerlikli krom ile altı değerlikli krom kaplamaların karşılaştırılması

Üç değerlikli krom düşük akım yoğunluklu bölgelerde daha iyi kaplanır ve altı değerlikli kroma göre daha pürüzsüz bir kaplama elde edilir. Aynı zamanda daha hızlı bir kaplama prosesine sahiptir. Altı değerlikli krom kaplamada iyi bir korozyon direnci sağlamak için kaplamadan önce ya da sonra bir işlem yapılması gerekir. Üç değerlikli krom kaplamalar hiçbir ek işlem olmadan aynı oranda ya da daha fazla korozyon direnci sağlar. Fakat kromdan önce nikel kaplanmazsa kalın üç değerlikli krom kaplamalar iyi bir korozyon direnci sağlamaz [91].

Üç değerlikli krom banyoları altı değerlikli krom banyolarına göre empüritelere karşı daha hassastır. Aynı zamanda daha yüksek katot verimliliği, daha iyi doldurma gücüne sahiptir ve sağlık bakımından çok zararlı değildir [92].

# 4.7. Elektrokimyasal Yöntemle Kompozit Kaplama Üretiminde Partikül Kaplama Mekanizması

Kompozit kaplama üzerine olan ilginin artmasıyla eş zamanlı olarak metal ile birlikte partikül kaplama mekanizmasına dair ilk açıklamalar 1960'lı yılların başlarında ortaya çıkmıştır. Whithers, pozitif yüklü olan partiküllerin elektroforetik etki ile katoda taşındığını ileri sürmüştür. Williams ve Martin, elektrolit içerisine ilave edilen partiküllerin katoda transferinin, banyonun karıştırılması ve büyüyen metal tarafından mekanik olarak bünyesine çekilmesi olarak açıklamıştır. Partiküllerin mekanik olarak ele geçirilmesi esasına dayalı ilk model, Saifullin ve Khalilova tarafından, kaplanan partikül miktarını hesaplamak amacıyla geliştirilmiştir. Mekanik olarak partikül ele geçirilmesi düşüncesi Brandes ve Goldthorpe tarafından reddedilmiştir. Çünkü bu modelde, elektrolit bileşimi ve partikül özellikleri göz

ardı edilmektedir. Bu araştırmacıların önerisinde, partiküllerin büyüyen metal tarafından tutulması için katot yüzeyinde yeterince kalmasını sağlayan bir çekici kuvvet (elektroozmotik v.b.) olduğunu öne sürmektedirler.

Partikül kaplanmasına yönelik olan ilk girişimler, partikülün katoda olan kütle transferi ve bunu takiben partikül-katot etkileşimi olarak iki adımda özetlenebilir [95].

## 4.7.1. Gugliemli modeli

1972 yılında Gugliemli modeli ilk defa partikül kaplama mekanizması, deneysel veriler ve matematiksel denklemler ile birlikte açıklanmıştır. Gugliemli modeli, banyo içerisindeki partikül konsantrasyonunun ve uygulanan akım yoğunluğunun, partiküllerin metal kaplama içerisine birikme hızını kantitatif olarak hesaplamayı sağlayan bir model olarak geliştirilmiştir. Bu modelde hidrodinamik şartlar ve partikül karakteristikleri ihmal edilmektedir [96]. Ayrıca partiküller üzerindeki elektroforetik etki de dikkate alınmaz. Çünkü yüksek elektrolit konsantrasyonu partiküllerin şarlanmasına engel oluşturan bir kalkan görevi üstlendiği ileri sürülmektedir. Buna göre Gugliemli modeli genel olarak iki adımdan oluşur. Birinci adımda fizik doğası gereği partiküller katoda yaklaşırlar ve katot yüzeyine zayıf bir biçimde adsorplanırlar. Zayıf olarak bağlanmış partiküller iyon bulutu tarafından sarılmaktadır. İkinci adımda ise partikülleri etrafını saran iyon bulutundan kurtularak artık katot yüzeyinde daha güçlü bir şekilde adsorplanırlar [95]. Ayrıca iki adım modeline göre elektrolit içerisindeki partikül konsantrasyonu artışı, katot yüzeyinde adsorplanma miktarını da arttırmaktadır. Bu da kaplamanın partikül içeriğinin artacağı anlamına gelir [83, 101].

Guglielmi'nin İki adım adsorpsiyon modeline göre elektrolit içerisindeki partikül konsantrasyonunun artışı, katot yüzeyinde adsorplanma miktarını da arttırmaktadır. Bu da kaplamanın partikül içeriğinin artacağı anlamına gelmektedir [83].

Guglielmi önerdiği modelinin geçerliliğini Ni/TiO<sub>2</sub> ve Ni/SiC kompozit kaplama çalışmalarıyla ispatlamıştır [95]. Şekil 4.4'te Guglielmi modeli şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Guglielmi adsorbsiyon modelinin şematik görüntüsü

### 4.7.2. Kariapper ve Foster modeli

Guglielmi modelinde, partiküllerin etrafını saran iyon bulutunun rolü üzerine bazı noktalar tam olarak aydınlatılamamıştır. Burada dikkati çekilen durum, iyon bulutu ile sarılı ve katot yüzeyine zayıf olarak adsorbe olmuş partiküllerin katot yüzeyine tutunmaları ve kendi iyon bulutunun içinden geçmeleridir. Kariapper ve Foster oluşturdukları modelde, elektrolit içerisindeki çeşitli iyonların adsorbe olduğu partiküllerin önemi ve sonuçta bu partiküllerin adsorbe olduğu metal iyonlarının sahip olduğu iki önemli rol olduğunu ifade etmiştir. Bunlardan birincisi, pozitif olarak şarjlı olan metal iyonları, negatif kutuplu katot ile partiküller arasında bir elektrostatik etkileşim oluşturur. İkincisi ise, adsorbe olmuş olan metal iyonları katotta indirgenir ve partikül ile katot arasında fiziksel bir engel oluşturur.

Kompozit yapısındaki partikül içeriğine karşı, akım yoğunluğu grafiği çizildiğinde bazı elde edilebilecek pikleri öngören teorik bir modeldir. Şekil 4.5'te Kariapper ve Foster modeli şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Kariapper ve Foster adsorbsiyon modelinin şematik görüntüsü

#### 4.7.3. Buelens ve Celis modeli

Celis ve diğ. Guglielmi modelinde, kompozit yapısındaki partikül içeriği ile akım yoğunluğu ilişkisi üzerine olan eksikliklere açıklık getirmiştir. Bu model kullanılarak, iki farklı akım yoğunluğu aralıklarında çalışılarak, Cu içerisine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiküllerinin kaplanmasında oluşan

pikler açıklanmıştır. Düşük akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilen deneylerde, partikül kaplanma hızında, aşırı voltaj yükselişine bağlı olarak meydana gelen artış, metal kaplama hızındaki artışa göre daha yüksektir [95].

Buelens ve diğ. ise kompozit kaplamanın beş adımda olduğunu ileri sürmüştür. Birinci adımda, banyo içerisinde bulunan iyonlar, elektrolit içindeki partiküllerin üzerine adsorplanarak, partiküller yüzeyinde bir iyon bulutu oluştururlar. İkinci ve üçüncü adımda ise, partiküller banyonun karıştırılmasıyla hidrodinamik sınır tabakasına gelir. Sonrasında ise difüzyon yoluyla difüzyon tabakasından geçerek katot yüzeyine transfer olur. Sonunda, etrafi iyon bulutu ile çevrilmiş olan partiküller, katotta adsorblanırlar ve adsorblanmış bazı iyonların redüksiyonu ile kaplama yapısına katılmış olurlar.



- Katyon bulutu ile çevrili partiküller
- O Metal kaplama



## 4.7.4. Hwang ve Hwang modeli

Hwang Ve Hwang, Guglielmi modelini, Buelens ve diğ. modeli ve adapte ederek geliştirmiştir. Üç farklı akım yoğunluğu (yüksek, orta ve düşük seviyede) aralıklarında partikül kaplama hızı, çeşitli iyonların adsorbe olduğu partiküllerin elektrot reaksiyonları ile

belirlenmiştir. Söz konusu reaksiyonlar, kinetik ve/veya difüzyon parametreleri ile hızları belirlenebilen reaksiyonlardır. Co/SiC kompozit kaplamaların deneysel olarak incelemeye başlanmasından itibaren, araştırma noktası H<sup>+</sup> redüksiyonu ve CO<sub>2</sub><sup>+</sup> iyonlarının partikül üzerine adsorblanması olmuştur. Üç farklı akım yoğunluğu aralıklarında bu iyonların indirgenmesi aşağıda ifade edildiği gibi gelişmektedir.

- Düşük akım yoğunluğu değerinde sadece H<sup>+</sup> indirenmesi gerçekleşir,
- Orta sevideki akım yoğunluğunda H<sup>+</sup> indirgenmesi limit hızına ulaşır ve ayrıca CO<sub>2</sub><sup>+</sup> redüksiyonu başlar,
- Yüksek akım yoğunluğunda iki indirgenme hızı da limit noktasına ulaşır.

Partikül kaplama hızı ise üç farklı akım yoğunluğu aralıkları için ayrı ayrı çıkartılmıştır. Düşük akım yoğunluğunda partikül kaplanma hızı, adsorblanmış H<sup>+</sup> iyonlarının redüksiyonu ile belilenir [96].

## 4.8. Nano Elmas

Elmas tozları, metal işleme, malzeme imalatı, öğütme ve bitirme işlemi, hassas kesim ve işleme verimliliğini arttıran önemli endüstriyel malzemeler haline gelmiştir. Elmas kaplamalar, araç ek parçaları, sesli hoparlörler, X-ışınları pencereleri ve ısı emici vasıtasıyla ticari pazara girmiş ve ağır otomotiv ve yüksek teknoloji alanlarının yanı sıra kesme, dilimleme, parlatma ve benzeri taş işleme ve bitirme endüstrileri ile arabirim oluşturmuştur. Elmas tozları Monokristalin ve Polikristalin şekillerde mevcuttur. Elmas kırılmasındaki tek kristaller yarılma/çatlama düzlemleri boyunca keskin tanımlanmış kenarları ve noktalar ile sonuçlanırlar. Doğal elmas ve belli Sentetik elmas çeşitleri bu kategoridedir. Ancak, şok sentezlenmiş elmas polikristalindir. Kompozitlerin üretiminde tozun türünün seçimi kompozitin kullanımı üzerine yapılır. Elmas parçacık takviyeli bir kompozit malzeme, elmas parçacıklarının bir metal matrise dahil olmasıyla genellikle taşlama veya aşındırıcı uygulamalar, aşınma direnci veya yüzey koruma, pürüzlülük veya yüzey sürtünme kalitesinin aralıkları, belli başlı kontrollü yüzey topoğrafyası, antigalling veya yağlayıcı kullanımlar ve korozyon direnci gibi amaçların elde edilmesi için tasarlanır.

Nano elmas parçacıklar geniş özel yüzeye sahiptirler (450 m<sup>2</sup>/g üzeri) ve bu özelliği ile kompozit malzemelerle gelişmiş bütünleşme veya birleşme sağlarlar. Son derece küçük

boyutludurlar (6-7 nm), neredeyse oval veya daire seklindedirler ve yüksek yüzey enerjileri vardır [19]. Şekil 6.8'de ticari amaç kullanılan nano elmas tozu görülmektedir.



Şekil 4.7. Nano elmas tozları

Nano elmas tozlarının üretim işlemi iki kademeden oluşmaktadır;

- Patlama: karışık patlayıcı maddelerin patlamasıyla ultra saçınımlı elmas-grafit tozları ağırlıkça % 40–60 saf elmas içeren siyah tozdan oluşur. 3227 °C' de ve 20 GPa basınçta 0,1–0,5 mikro saniyede oluşur.
- 2) Elmas karışımını kimyasal temizle, saf nano elmas (Ultra saçınımlı patlamış elmas-UDD), ağırlıkça % 99,5 saf elmas içeren gri toz meydana getirir. İşlem sıcaklığı 230–305 °C' dir [16].

Elmas veya elmas benzeri katkı maddeleri kaplama banyosuna eklendiğinde, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenliği, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek elektriksel direnci nedeni ile iyi sonuçlar elde edilir [97].

# 5. KOROZYON

## 5.1. Korozyon ve Çeşitleri

Korozyon en genel anlamda, malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu tarif daha çok metal veya alaşımlarının bulundukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi anlamında kullanılır. Demir, alüminyum, çinko, bakır, nikel ve bunların alaşımları nemli ve oksijenli ortamlarda termodinamik açıdan kararsız olduklarından korozyona uğrarlar. Bu metaller enerji harcanarak elde edildikleri için atmosfer koşullarında, kendi kararlı bileşiklerine dönme eğilimindedirler.

Metalden yapılan her malzeme (soy metaller dışında) korozyondan etkilenir ve buna bağlı olarak önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur. Yeraltı boruları, depolama tankları, köprüler, çeşitli betonarme yapılar, boru ve ray sistemleri, otomotiv, uçak sanayi, mimari donanımlar, çeşitli depo, kazan ve ısıtıcılar, beyaz eşya vb. korozyon yüzünden kısa zamanda servis dışı kalmaktadır [71].

Korozyon kayıplarının, Amerika Birleşik Devletinde bir yılda 70 -100 milyar \$'ın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de geniş kapsamlı bir araştırma olmamasına rağmen, korozyon kayıplarının gayri safi milli hasılanın yaklaşık %5'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir [72]. Bu kayıpların da %50'sinin önlenebilir nitelik taşıdığı tahmin edilmektedir. Korozyon sonucu ortaya çıkan fakat, metal kaybı gibi açıkça görünmeyen çeşitli kayıplar da söz konusudur [73]. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Malzemenin delinmesi ile oluşan ürün kaybı,
- Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,
- Ürünün yanıcı olması durumunda yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,
- İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi için harcanan işçilik.

Şekil 5.1 Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumunu göstermektedir.



Şekil 5.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu

Şekil 5.1'deki anot ve katotta oluşan Fe<sup>+2</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonları birleşerek yüzeyde oksitlenme meydana getirirler.

$$Fe^{+2} + 2(OH)^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$$
(5.1)

Demir(II)hidroksit, oksijen ve suyun devamlı etkisi sonucunda daha ileri oksitlenerek (+3) değerli oksit bileşiğini oluşturur;

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$
 (5.2)

Bu olay korozyondur. Yüzeyde yer yer oluşan bu dirençli film, demiri daha fazla korozyondan bir ölçüde korusa da sulu ortamlarda doğal olarak bulunan klorür iyonlarının oksitle yer değiştirme reaksiyonu sonucunda oluşan demir klorür tuzları sürekli çözünerek yüzeyde korozyonun devamlı olmasını sağlar.

$$Fe(OH)_3 + 3Cl^- \rightarrow FeCl_3 + 3OH^-$$
(5.3)

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 16 ayrı korozyon çeşidi vardır [71]. Bu korozyon çeşitlerinin oluş nedenleri ve karakteristik özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

Korozyondan etkilenen parçaların mikro ve makro görünümleri ve performans özelliklerinde oluşan kayıplar arasındaki belirleyici farklar nedeniyle, korozyonu kimyasal ve elektrokimyasal olarak ayırmak mümkündür. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımlarının gaz ortamlar içerisinde oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak atmosferik havanın sebep olduğu, 'atmosferik korozyon' olarak tanımlanan korozyon bu korozyon tanımının dışındadır. Elektrokimyasal korozyon metal ve alaşımların sulu ortam içinde uğradıkları tahribat olarak adlandırılır (ıslak korozyon). Gerçekte her iki türde elektrokimyasal mekanizma ile oluşmaktadır [19].

## 5.1.1. Genel (Üniform) korozyon

Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal veya elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinde her tarafta eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosferde bırakılan metal genellikle üniform olarak korozyona uğrar. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşididir. Çünkü metal delinmeden ve kırılmadan uzun süre işletmede kalabilir. Genel korozyonu önlemek amacıyla boyama, inhibitör, katodik koruma ve kaplama işlemleri uygulanır.

#### 5.1.2. Galvanik korozyon

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında bir potansiyel farkı oluşur. Bu iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandıklarında ya da birbirilerine temas ettirildiklerinde oluşan potansiyel farkı dolayısıyla elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyon hızı, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine bağlıdır.

Galvanik korozyonu önlemek yada korozyonu azaltmak için çeşitli teknik uygulamalar yapılır. Bu uygulamaları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.
- Küçük anot büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.
- Ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir.
- Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (katodik koruma).
- Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanması için daha kalın yapılır.



Şekil 5.2. Galvanik korozyonun şematik görüntüsü

## 5.1.3. Aralık korozyonu

Korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Özellikle korozyona karşı dayanıklılığı oksit katmanı ya da pasif katmana bağlı olan metaller ya da alaşımlar aralık korozyonuna daha fazla duyarlıdırlar. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler olabilir. Birikinti yüzeyi kapatıcı olarak etkir ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan yüzeylerin temas yerlerinde aralık korozyonu olabilir. Conta, ağaç, plastik, cam, beton, asbest, vaks ve tekstil gibi maddeler aralık korozyonuna sebebiyet verebilir.

Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için sıvının içine girebileceği kadar geniş, ama durgun bir bölge sağlayabilecek kadar da dar olmalıdır. Bu nedenle aralık korozyonu, genellikle santimetrenin binde biri genişliğindeki aralık ya da daha küçük deliklerde olur. Yakın zamana kadar aralık korozyonun, aralık içinde ve onun ortamı arasında metal iyonu ya da oksijen derişiminin farkından kaynaklandığı sanılmaktaydı. Ancak yapılan çalışmalar bunun asıl neden olmadığını göstermiştir. Aralık korozyonunun mekanizmasını aydınlatmak için, hava içeren deniz suyu içine daldırılmış perçinlenmiş iki levha varsayınız. Çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen derişimine bağlı olarak, belirli bir hızda oksijen indirgenmesi gerçekleşir.

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2 OH^-$$
 (5.4)

İki plakanın birbirine bağlı olduğu bölgede de başlangıçta çözelti içinde bulunan oksijen kullanılarak oksijen indirgenmesi olur. Buna karşılık bir metal elektronlarını vererek iyonlaşır.

$$Me \to Me^{2+} + 2e^{-} \tag{5.5}$$

Bu olay aralık içindeki oksijen bitinceye kadar devam eder. Bu dar bölge içine dışardan oksijen difüzyonu oldukça güçtür. Çatlağın hemen dışında oksijen indirgenmesi devam ederken çatlakta yalnızca metal yükseltgenmesi olur. Bu reaksiyonlar sonucu çatlak içinde metal iyonları derişimi gittikçe artar. Bu pozitif yüklü iyonlar çatlak içine dışardan klorürün difüzlenmesine neden olur. Çatlak içinde oluşan metal klorür bileşiği de aşağıdaki reaksiyonla hidroliz olarak pas oluşturur.

$$MeCl_2 + 2H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$$
(5.6)

Böylece çatlak içinde klorür derişimi artarken aynı zamanda pH değerinde düşme görülür. Bu durum çatlak içindeki korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çatlak dışındaki çözeltinin oksijen derişimi ne kadar fazla ise, çatlak içindeki korozyon hızı o derece yüksek olur. Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki bölgeler ise katot olur. Korozyonun en etkili olduğu bölge, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile korozyonun başlaması için yeterlidir. Aralık korozyonunu önlemek veya azaltmak için aşağıdaki yöntemler uygulanır;

- Perçin ve cıvata ile birleştirmeler yerine lehim kullanılır.
- •Kaplar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır. Tam boşaltma yıkama ve temizlemeyi kolaylaştır ve kabın dibinde çökelmeleri önler.
- Donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalıdır.
- Mümkün olduğu taktirde, proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonla) uzaklaştırılmalıdır.
- Mümkün olduğu kadar teflon gibi absorblayıcı olmayan katı contala kullanılmalıdır.

## 5.1.4. Çukur (Pitting) korozyonu

Metal yüzeyinde bazı noktalarda, çeşitli noktalarda başlayan korozyon olayının o noktalarda mikro çukurlar haline dönüşmesi ve gittikçe büyüme olayıdır. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesi şekilde ayrılmıştır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içindeki dar bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktada kısa sürede delinmesine neden olur. Şekil 5.3 çukur korozyonu mekanizmasını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 5.3. Çukur korozyonu mekanizması

Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar ve otokatalitik reaksiyonlar hızlı bir şekilde gelişir. Çukur korozyonu sadece durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tank tabanlarında, akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Çukur korozyonunu önlemede, aralık korozyonu için önerilen yöntemler uygulanır.

#### 5.1.5 Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Bu korozyon ancak belli koşullarda gerçekleşir. Bu konuda iki teori vardır;

- 1- İki metal yüzeyi birbiri ile sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar.
   Kopan bu metal tanecikleri kolayca oksitlenerek korozyona uğrar.
- 2- Metal yüzeyi oksijen ile temas ettiğinde ince bir oksit filmi ile kaplanır. Sürtünme sonucu metal yüzeyindeki bu oksit flmi kazınarak uzaklaştırılır.

Aşınmalı korozyon olayları daha çok bu ikinci türde metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Bu örneklerden görüldüğü gibi aşınmalı korozyonun yürümesi için suyun bulunmasına gerek yoktur.

## 5.1.6. Kabuk altı korozyon

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon türü kabuk altının rutubetli olması ve kabuk altının yeterince oksijen almadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığından çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur. Şekil 5.4 kabuk altı korozyon mekanizmasını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 5.4. Kabuk altı korozyon mekanizması

#### 5.1.7. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tür korozyona en iyi örnek pirinç alaşımıdır. Çinko bakırdan önce oksitlenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır ve %30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım pürüzlü bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko oranı arttıkça

alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyona daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de çözünerek korozyona uğrar. Çinko çözeltide iyonları halinde kalırken, bakır katodik indirgenme ile yeniden metal haline geçer. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı sadece yüzeyde kalmaz. Pürüz yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler.

Dezinfikasyon korozyonunu önlemek için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini %15'in altında tutmaktır. Eğer pirinç içine %1 oranında kalay katılacak olursa korozyon direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı inhibitör etkisi yapar.

## 5.1.8. Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan herhangi bir ısıl işleme tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortama girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşiğini (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir. Yine buna benzer olarak, paslanmaz çeliklerde taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından taneler arası korozyona dayanıksızdır.
Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkime süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiğinin oluşması ve taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez. Bu açıdan paslanmaz çeliklerin elektrikle kaynak edilmeleri daha uygun olur.

### 5.1.9. Erozyonlu korozyon

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına erozyon korozyonu denir. Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Akış yönünde gözle görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlak oluklar oluşur. Erozyonlu korozyon birçok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Erozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Eğer sıvı, katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar. Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar.

Erozyon korozyonu ile ilgili hasarları en aza indirmek ya da önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır;

- Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak
- Tasarımı iyi yapmak
- Korozif ortamın değiştirilmesi
- Malzemeyi kaplamak

• Katodik koruma uygulamak

### 5.1.10. Filiform korozyon

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon çeşididir. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuki altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği taktirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder. Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması filiform korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağıl olarak az etkimektedir.

### 5.1.11. Kavitasyon (oyuk hasarları) korozyonu

Oyuk hasarları (kavitasyon), erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o bölgede yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genelde hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde ortaya çıkar.

Oyuk hasarları (kavitasyon) olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Normal hızdaki akışlardan çok yüksek olan akış hızlarında bazı bölgelerde vakum oluşabilir. Bunun sonucu olarak sıvı buharlaşabilir veya sıvı içinde bulunan çözünmüş gazlar ayrışır. Böylece sıvı içinde düşük basınçlı gaz kabarcıkları meydana gelir. Bu kabarcıklar akış hızının azaldığı bölgelerde genellikle metal yüzeyine yakın bir yerde sönerler. Bu olay metal yüzeyinde kuvvetli bir emiş yaparak metalin oyulmasına neden olurlar. Genel olarak oyuk hasarlarından (kavitasyon), erozyonlu korozyonu önlemek için uygulanan işlemleri uygulayarak korunabilir.

### 5.1.12. Gerilmeli korozyon (Stres korozyonu)

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur. Bu tip korozyona saf metallerden çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stress korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonu taneler arası yapıda olabileceği gibi taneler üstü yapıda da olabilir.

Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılganlığıdır. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bazı perçin boşluklarında kostiğin buharlaşması sonucu konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir.

#### 5.1.13. Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stress altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur. Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına yorulma veya yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir. Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

### 5.1.14. Hidrojen kırılganlığı

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı H+H→H<sub>2</sub> şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdan uzaklaşır. Hidrojen atomların bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzlenme imkanı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir. Şekil 5.5 hidrojen korozyonunu şematik olarak göstermektedir.



Şekil 5.5. Hidrojen Korozyonu

### 5.1.15. Kaçak akım korozyonu

Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kaynak makinesi çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar. Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç koyularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikle raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metalik bağ üzerinden geçmesi

sağlanabilir. Şekil 5.6 elektrikli tren sisteminde kaçak akım korozyonuşematik olarak göstermektedir.



Şekil 5.6. Elektrikli tren sisteminde kaçak akım korozyonunun şematik görüntüsü

### 5.1.16. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikro organizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikro organizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır. Bazı hallerde mikro organizmanın kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikleri bakteriler tarafından elementsel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. Thiobacillus thio oxidans gibi bazı aerobic bakteriler, her çeşit sülfür bileşiğini ve elementsel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \tag{5.7}$$

Anaerobik bakterilerden olan desulfovibrio bakterisi sülfatı indirger. Bu tür bakteriler hidrojeni kullanarak sülfat iyonlarını sülfür haline indirger.

$$SO_4^{-2} + 4H_2 \rightarrow S^{-2} + 4H_2O$$
 (5.8)

Oluşan sülfür iyonları H<sub>2</sub>S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sulfur bileşiklerine rastlanır.

Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır. Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organo-metalik metal bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak birçok mikro organizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapte olabilir.

### 5.2. Pasiflik

Bir metal veya alaşımın termodinamik açıdan e<sup>-</sup> vermesi gereken bir ortamda korozyona karşı direnç göstermesine pasiflik denir. Diğer bir ifade ile pasiflik iyon haline gelen metalin, yüzeyinden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine oksijenle birleşerek yüzeyde çökelip, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keserek korozyonun daha fazla sürmesinin önlenmesi şeklinde tanımlanabilir [74].

Bir metalin bulunduğu ortamda potansiyeli arttığı zaman (anodik bir potansiyel uygulayarak ya da ortama yükseltgeyici ekleyerek) korozyon hızı önemli miktarda azalıyorsa metal pasifleşiyor denir. Basitçe, bir metalin bazı çevre koşullarında elektrokimyasal ve kimyasal tepkime verme yeteneğini yitirmesi olarak da tanımlanabilir.



Şekil 5.7. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu

İndirgeme için gerekli e<sup>-</sup>'lar oksit/çözelti ara yüzüne difüzyon veya tünelleme yoluyla oksit boyunca ilerleyerek ulaşırlar. Oksitlenme reaksiyon hızı metal iyonunun oksit tabakası kalınlığı boyunca yavaş hareketi ile sınırlanmıştır. Oksit tabakası boyunca oluşan elektriksel alanın büyüklüğü metal iyonunu göçe zorlayan faktördür. Elektriksel alan ne kadar büyükse Metal/Metal Oksit ara fazında oluşan M<sup>n+</sup> iyonu o kadar hızlı olarak Metal Oksit/çözelti ara fazına gider. Oksit tabakası oksitle suyun doğrudan teması sonucunda hidroksit tabakası olarak büyümeye devem eder veya çözelti içinde oluşup oksit filmi üzerinde birikir. Metal veya alaşımın korozyon direnci, oksit filminin elektronik ve iyonik iletkenliğine bağlıdır. Örneğin demir oksit gibi bazı oksitler göreceli olarak iyi elektronik iletken ve zayıf iyonik iletkendir. Buna rağmen alüminyum oksitin hem iyonik hem de elektronik bakımından iletkenliği düşüktür. Bu ise, demirin alüminyuma göre korozyon direncinin dana düşük olmasına sebep olur. Pasif örtünün kararlılığı metal yüzeyine iyi tutunması, ince olması ve düşük çözünme hızına sahip olması gibi bazı koşullara bağlıdır. Yapısı ne olursa olsun bu örtü, metali korozyona neden olan ortamdan korur niteliktedir ve bu sayede krom - nikel çelikleri, krom çelikleri, bakır - nikel ve titan alaşımları gibi pasifleşme eğilimi yüksek olan malzemeler, korozif etkisi fazla olan oksitleyici ortamlarda güvenilir şekilde uzun süre kullanılabilirler [74].

### 5.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

### Malzeme seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu, kullanıldığı yere göre uygun yani en az korozyon reaksiyonu oluşacak şekilde metal ve alaşımlarının seçilmesidir.

### Ortamın değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlar. Bu değiştirmeler çoğu kez şöyledir;

- Sıcaklığın değiştirilmesi,
- Hızın azaltılması,
- Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,
- Değişimin değiştirilmesi.

# <u>İnhibitörler</u>

İnhibitör, bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar.

# <u>Dizayn</u>

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olur. Dizaynda mekanik direnç gereksinimi yanında korozyona karşı direç de düşünülmelidir. Metal yüzeylerinin ön işlemi: Metallerin yüzeylerine çeşitli tipte kaplamalar yapılmadan önce metal yüzeylerinin yağ ve tuz gibi kirlerden, oksit katmanları ve pas gibi oksitlerden özenle temizlenmesi gerekmektedir.

# <u>Kaplamalar</u>

Metalin, başka bir metal ile veya ametal bir madde (fosfat gibi) ile kaplanması sonucunda, metal ve ortamı arasında etkili bir engel oluşur. Her iki yolla da tam bir engel sağlanmalıdır. Gözeneklilik gibi kusurlar, hızlı lokalize korozyonlara neden olmaktadır.

### Anodik koruma

Elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemlerinden biridir. Anodik koruma tekniği elektrot kinetiği ilkeleri kullanılarak geliştirilmiştir. Bir metali anodik olarak korumak için potansiyostat kullanılmaktadır.

### Katodik koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Katodik koruma boru hatları, gemiler, limanlar v.b., toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanmaktadır [71].

# 5.4. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

### 5.4.1. Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem biri üç elektrot, diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrodu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz.

İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulana akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. Şekil 5.8 Galvanostatik yöntemin ve Şekil 5.9 Galvanostatik yöntemde iki ve üç elektrotlu sistemlerini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 5.8. Galvanostatik yöntem



Şekil 5.9. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu

### 5.4.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde incelenen elektrodun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın burada görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır. Şekil 5.10 potansiyostatik yöntemin şematik resmini göstermektedir.



Şekil 5.10. Potansiyostatik yöntem

### 5.4.3. Potansiyodinamik yöntem

Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemede kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli ve pasifleşme kararlılığı, metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda bilgi alınabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır [75].

### 5.4.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O<sub>2</sub> veya H<sup>+</sup>'ın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$I = I_{a} - I_{k} = I_{kor} \left\{ exp \left[ 2.303(E_{a} - E_{kor}) \right] - exp \left[ 2.303(E_{k} - E_{kor}) \right] \right\}$$
(5.9)

# Burada;

I: Ölçülen hücre akımı, amper

Ikor: Korozyon akımı, amper

Ekor: Korozyon potansiyeli, volt

Ea: Elektroda uygulanan anodik gerilim, volt

Ek: Elektroda uygulanan katodik gerilim, volt'dur.



Şekil 5.11. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Şekil 5.11'de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E-logI polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E<sub>kor</sub>) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (I<sub>kor</sub>) denir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların doğrusal olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı I<sub>kor</sub> ve korozyon potansiyeli E<sub>kor</sub> bulunur.

Lineer polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan  $\Delta E (\pm 20 \text{mV})$  potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir;

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)}$$
(5.10)

Buradan I<sub>kor</sub> çekilirse,

$$I_{kor} = \frac{1}{R_{P} \left[\beta_{a}\beta_{c}/2,303(\beta_{a}+\beta_{c})\right]}$$
(5.11)

Burada;

 $R_p$ : Polarizasyon direnci,  $(dE/dt)_i \rightarrow 0$  polarizasyon eğrisinin eğimi

 $\beta_a$  : Anodik Tafel eğimi,  $\beta_a{=}2{,}303RT{/}\alpha_aZF$ 

 $\beta_c$ : Katodik Tafel eğimi,  $\beta_c$ =2,303RT/ $\alpha_c$ ZF

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık,  $\alpha_a$  ve  $\alpha_c$  anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılardır. Büyükleri genellikle 0,5 dir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 kulon) göstermektedir. E ile I arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak Eş. 5.10 elde edilmiştir;

Eş. 5.9'da  $[\beta_a\beta_c/2,303(\beta_a+\beta_c)]$  yerine B yazılarak eşitlik 5.12 elde edilir.

$$I_{kor} = B \frac{\Delta I}{\Delta E}$$
(5.12)

Lineer polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V Kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır.

$$R_{p} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$
(5.13)

(hücre direnci veya empedansı) alınarak Eş. 5.12'de yerine konulursa, 5.14 eşitliğinden  $I_{kor}$  bulunur.

$$I_{kor} = B/R_{p} \tag{5.14}$$

Buradaki  $R_p$  (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen  $\Delta E$ - $\Delta I$  eğrileri elde edilir. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arsında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [76].



Şekil 5.12. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

90

Korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir;

$$I_{kor} = \Delta m.F.n/\Delta t.M$$
(5.15)Burada; $\Delta m: K \u00fcutle kayb1F: Faradayn: Korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiye geçme değeriM: Metalin mol gramının k\u00fcutlesi $\Delta t: Zaman aralı\u00ecjutler.$ Eş. 5.12 ve Eş. 5.15 birleştirerek 5.16 eşitliği elde edilir. $\Delta m = B.\Delta I.\Delta t.M/\Delta E.F.n$ (5.16)$ 

Korozyon hızı Eş. 5.17'den elde edilir.

$$r_{kor} = 3,27 \times 10^{-3} \times \frac{I_{kor}M}{n.d}$$
(5.17)

Eşitliktede;

r<sub>cor</sub>: Korozyon Hızı, mm/yıl d: numunenin yoğunluğudur.

# 5.4.5. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli

denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz [74]. Şekil 5.13 dönüşümlü polarizasyon eğrisini göstermektedir.



Şekil 5.13. Dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Dönüşümlü polarizasyon yöntemi bileşimlerin ve ortamların değişimlerinin taranması için makul bir yöntem olmasına rağmen, bir takım eksiklikleri olduğu bulunmuştur. Bir büyük sorun, koruma potansiyelinin etkisiyle ilgilidir ve kırılma potansiyeli, testlerin uygulanma biçiminin, özellikle de kullanılan potansiyel tarama hızının güçlü işlevleridir. Bu problem çoğunlukla çukurlaşma için gerekli indüksiyon süresine, pasifleştirme hızlarına ve geri tarama yönünden önce kimyasal değişikliklere eşlik eden çok fazla çukurlaşma yayılımına neden olan komplikasyonlarla ilgilidir.

### 5.4.6. Elektrokimyasal gürültü tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrotun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişmeler, çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır [74]. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimler için elektrokimyasal gürültü ifadesi kullanılmaktadır.

Gelişigüzel olan bu değişmeler, aralık korozyonu ve çukur korozyonunun meydana gelmesi aktif halden pasif hale geçiş elektronükleasyon ve kristalizasyon gibi olaylar için incelenmiştir. İster elektrot dıştan polarize edilsin, isterse açık devre koşullarında bulunsun akım veya potansiyeldeki bu titreşimlerin kaynağı tam olarak anlaşılamamıştır [77].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine başlatılmış çalışmalar, Iverson'un 1968'de yapmış olduğu bir araştırmaya dayanır. Iverson; Pt, Al, Mg, Fe, yumuşak çelik ve Zn gibi çeşitli elektrotları kendileri ile galvanik eşleştirme yaptığında, aralarında ölçtüğü potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Al ve Mg'da 100 µV'dan daha büyük genlikli ve frekansi 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde etmiştir. Fe, çelik ve Zn genliği 50-60 µV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimli ölçümler vermektedir. İki Pt elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar küçüktür [74]. Iverson'a göre titreşimlerin nedeni, elektrotların korozyonu sırasında anodic ve katodik reaksiyonların farklı yerlerde lokalize olması sonucu yüzeydeki farklı yerleri farklı elektrik yükü ile yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yüklü yerler arasındaki yük geçişi potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olur. Iverson, yük ve potansiyeldeki oynamaların korozyon olayının bir karakteristiği olduğunu kabul ettiğinden korozyonun incelenmesinde kullanılabileceğini öne sürmüştür [74].

# 5.4.7. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde metal-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları incelemek için elektrot yüzeyi üzerine küçük genlikli alternatif akım uygulanır. Uygulanan alternatif akımının yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden EIS yönteminin daha doğru sonuç vermesi beklenilmektedir.

EIS yönteminde metal/çözelti ara yüzeyi bir elektrik devresine benzetilmektedir. Doğru akım devrelerinde direnç Ohm kanunu ile tanımlanır (Bkz. Eş. 5.18). Ohm Kanunu direnci  $(\Omega)$ ; E voltaj (V) ile I akım (A) arasındaki oran olarak tanımlar [78].

$$R = \frac{E}{I}$$
(5.18)

Bu eşitlikteki direnç, ideal davranış sergiler yani tüm akım ve voltaj değerlerinde Ohm Kanununa uyar, direnç değeri frekanstan bağımsızdır ve bu direnç üzerinden geçen akım ile uygulanan gerilim aynı fazdadır. Ayrıca sadece doğru akım devrelerinde kullanılabilir. Buna karşın gerçek elektrokimyasal sistemler çok daha karmaşık yapıda olup direnç dışında, farklı devre elemanları da içerirler. Örneğin elektrokimyasal çift tabaka bir kapasitans etkisi yaratır. Difüzyon gibi diğer elektrot prosesleri de frekansa bağlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle, gerçek bir elektrokimyasal sistemde direnç yerine empedans kullanılır. Direnç gibi, empedans da bir devrede elektrik akımına karşı direnebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Empedans yukarıda direnç için ifade edilen sınırlamalardan bağımsızdır.

Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır. EIS'de ölçülen miktar, elektrot ara yüzeyinin elektrokimyasal empedansı  $Z(\omega)$ 'dır. Uygulanan potansiyel  $E=E_0\cos\omega t$  ve sonuçta oluşan akım yoğunluğu  $i=i_0\cos(\omega t-\theta)$  'dır.  $\omega$  uygulanan açısal frekans ve  $\theta$ potansiyel ve akım yoğunluğu arasındaki faz açısıdır. Açısal frekans ( $\omega$ ) rad/sn olarak ve frekans (f) Hz ile ifade edilir. Aralarındaki ilişki;  $\omega=2\pi f$  'dir. Ohm Kanununa benzer bir ifade ile empedans Eşitlik 5.19'a göre hesaplanır [78].

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \cos\omega t}{i_0 \cos(\omega t \cdot \theta)} = Z_0 \frac{\cos\omega t}{\cos(\omega t \cdot \theta)}$$
(5.19)

Sonuçta empedans,  $Z_0$  ve faz kayması  $\theta$  büyüklükleri ile ifade edilir. Empedansı Eulers bağıntısı kullanılarak,

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \tag{5.20}$$

Empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel,

$$E_{t} = E_{0} \exp(j\omega t)$$
(5.21)

olarak tanımlanırsa akım

$$\mathbf{I}_{t} = \mathbf{I}_{0} \exp(j\omega t \cdot \theta) \tag{5.22}$$

olarak tanımlanır. Böylece empedans karmaşık bir sayı olarak ifade edilir.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \exp(j\theta) = Z_0(\cos\theta + j\sin\theta)$$
(5.23)

Bağıntı 5.22'in bir başka gösterimi ise 5.23'dir.

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$
(5.24)

Eşitlik 5.24'de Z' ( $Z_{real}$ ) ve Z" ( $Z_{sanal}$ ) sırasıyla empedansın reel ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Eşitlik 5.24'de verilen bağıntı kutupsal gösterimde,

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\theta}$$
(5.25)

şeklini alır. Eşitlik 5.25'te  $|Z| = \sqrt{(Z_{real}^2 + Z_{sanal}^2)}$  empedansın vektörel büyüklüğü,  $\theta$  ise sabit bir frekans değerinde sisteme uygulanan potansiyel değer ile bu potansiyelin meydana getirdiği akım arasındaki faz farkıdır.

Gerçek kısmın X ekseni üzerinde, karmaşık kısmın da Y ekseni üzerinde çizilmesi ile Şekil 5.14'te gösterilen Nyguist grafiği elde edilir. Nyguist grafiğindeki her nokta bir frekanstaki empedans değerine karşılık gelmektedir. Şekil 5.16'ya baktığımızda düşük frekanslı verilerin grafiğin sağ tarafında, yüksek frekanslı verilerin de grafiğin sol tarafında olduğu görülmektedir. Nyguist grafiğinde empedans |Z| uzunluğundaki bir vektör olarak gösterilebilir. Bu vektör ile X ekseni arasındaki açı  $\theta$ 'dır. Şekil 5.15'deki Nyguist grafiğindeki yarım daire tek zaman sabitinin özelliğidir. Elektrokimyasal empedans grafikleri çoğu kez birçok zaman sabiti içerir. Çoğunlukla bir veya daha fazla yarım dairenin ancak bir kısmı görünür. Nyguist grafiklerinde frekans bilgisi açık olarak verilmemektedir. Frekans bilgisinin açık olarak gösterildiği diğer gösterim yöntemi Bode diyagramlarıdır [73].



Şekil 5.14. Empedans vektörüne sahip Nyguist diyagramı

Bode diyagramı X ekseni üzerinde log f ve Y ekseni üzerinde hem empedansın mutlak değeri (|Z|) ve/veya hem de faz açısı ( $\theta$ ) değeri arasında çizilir. log |Z|-log f eğrisinde empedansın vektörel büyüklüğünün frekansa bağlı değişimi gösterilirken,  $\theta$ -log f eğrisinde faz açısının frekansa bağlı değişimi gösterilmektedir. Nyquist ve Bode eğrileri genellikle çizildikleri frekans aralığının en yüksek değerinden başlar ve en düşük değerinde son bulur. Bir Nyquist grafiğinde herhangi bir frekans değeri için empedans, orjinden o noktaya doğru çizilen |Z| vektörünün uzunluğu olarak tanımlanabilir.

Nyquist grafiğinin eksikliği herhangi bir andaki frekansı bilemememizdir, ancak "Bode grafiği" adını verdiğimiz ve frekansın logaritmasının X eksenine, empedansın logaritmasının Y eksenine çizildiği ve frekansın logaritmasının X eksenine, faz kaymasının Y eksenine çizildiği iki çeşiti olan diyagramlarda herhangi bir andaki frekans bilinebilmektedir. Nyguist ve Bode diyagramlarından alınan veriler eşdeğer elektrik devre modeline uygulanarak analiz edilir [78].

Eş değer devre modellerinde kullanılan devre elemanlarının çoğu rezistans, kondansatör ve indüktör gibi ortak devre elemanlarıdır. Çizelge 5.1'de ortak devre elemanlarının akım voltaj eşitlikleri ve empedans değerleri verilmiştir.

Devre Elemanı	Akım – Voltaj	Empedans
Rezistör	E=IR	Z=R
İndüktör	E=L di/dt	Z=jωL
Kapasitör	E=C dE/dt	Z=1/jωC

Çizelge 5.1. Ortak devre elemanları

Çizelge 5.1'e baktığımızda direncin empedansının frekanstan bağımsız ve sadece gerçel bileşenine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Karmaşık empedans olmadığına göre dirençten geçen akım voltajla aynı fazdadır. İndüktörün empedansı ise frekans arttıkça artmaktadır. İndüktörler sadece karmaşık empedansa sahiptirler ve sonuç olarak indüktör akımının fazı voltaja göre +90° kaymıştır. Kondansatörün empedansı ise frekans arttıkça azalmıştır. Kondansatörlerde sadece karmaşık empedans bileşenine sahiptir ve kondansatörden geçen akım voltaja göre -90° kaymıştır [78].

Nyguist ve Bode grafiklerinden alınan veriler ile oluşturulan eş değer elektrik devresinde kullanılan diğer devre elemanları aşağıda açıklanmıştır.

# Elektrolit direnci (R<sub>s</sub>)

Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki elektrolitin sahip olduğu direncin adıdır. Elektrolitin direnci iyon konsantrasyonuna, iyon tipine, sıcaklığa ve akımın geçtiği yüzey alanına bağlıdır. Elektrolit direnci, alanı A, uzunluğu *l* olan bir alanda eşitlik 5.26'daki formülle tanımlanır.

$$R_{s} = \rho \frac{l}{A}$$
(5.26)

Bu eşitlikte  $\rho$  çözeltinin öz direncidir ( $\rho$ =1/k). Çözeltinin iletkenliği k çözelti direnci hesaplamalarında daha çok kullanılır. Çözelti iletkenliğinin çözeltinin direnci ile arasındaki ilişki Eşitlik 5.27'de verilmiştir.

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{A} \to k = \frac{l}{RA}$$
(5.27)

Çözeltinin iletkenliği k'nın birimi S/m (Siemens/metre)'dir. Siemens ohm'un karşıtıdır yani 1S=1/ohm'dur.

### <u>Çift tabaka kapasitansı (Cdl)</u>

Elektrot ve elektrotun etrafını saran elektrolit arasındaki ara yüzey çift tabaka kapasitansı olarak adlandırılır. Çift tabaka elektrolitteki iyonların elektrot yüzeyine adsorbe olmasıyla oluşur. Çift tabaka kapasitansı elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon konsantrasyonu, iyon tipi, oksit tabaka, elektrot yüzey pürüzlülüğü ve empüriteler gibi birçok değişkene bağlıdır.

# Kaplamanın kapasitansı (Cc)

Kaplamanın kapasitans değeri eşitlik 5.28'de verilmiştir.

$$C_{c} = \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}A}{d}$$
(5.28)

Eşitlikte  $\varepsilon_0$  kaplamanın dielektrik sabiti,  $\varepsilon_r$  boşluğun dielektrik sabiti, A kaplamanın yüzey alanı, d ise kaplamanın kalınlığıdır. Organik kaplamada 4-8, suda 80,1 (20 °C) ve boşlukta 1 tipik dielektrik sabitleridir. Su kaplamaya nüfuz ettiği zaman kaplamanın dielektrik sabiti artmakta ve buna bağlı olarak da kaplamanın kapasitans değeri de artmaktadır.

### <u>Gözenek direnci (R<sub>po</sub>)</u>

Gözenek direnci (por direnci) kaplama kalınlığı boyunca yük transferi ile bağlantılı elektrik direncidir. Bu direnç kaplamadaki zayıf bölgelerden, çatlaklardan ve çukurlardan kaynaklanan tüm olası dirençleri temsil eder. Gözenek direnci Eşitlik 5.29'da verilen parametrelerle ifade edilir.

$$R_{po} = \frac{\rho d}{A_p}$$
(5.29)

Bu eşitlikte; ρ gözeneklerdeki elektrolitin öz direnci, d gözenek uzunluğu (yaklaşık olarak kaplama kalınlığı) ve A<sub>P</sub> toplam gözenek yüzey alanıdır. Gözenek direnci elektrolit kaplamaya nüfuz ettikçe ve gözenekleri doldurdukça azalır. Gözenek direnci zamana bağlı

olarak toplam gözenek yüzey alanı arttıkça yani elektrolitle dolmuş gözeneklerin artmasıyla azalır [78].

# <u>Şarj transfer direnci (R<sub>ct</sub>)</u>

Şarj transferi, katyonun çözelti içerisinden metal yüzey içerisine girişidir. Bir katyonun şarj transfer tabakası içerisindeki hareketi şarj transferi reaksiyonu olarak tanımlanır. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon şarj transfer tabakası içerisinde meydana gelir. Şarj transfer reaksiyonu sonucunda iyon adsorblanmış atom (ad-atom) haline gelir ki her türlü kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyon katyonlar cinsinden değil ad-atomlar üzerinden yürür. Şarj transfer reaksiyonu belli bir hıza sahiptir. Hız, reaksiyonun çeşidine, sıcaklığa, reaksiyon ürünlerinin yoğunluğuna ve potansiyele bağlıdır. Şarj transfer reaksiyonunun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji engeli şarj transfer fazla voltajı olarak bilinir.

### <u>Difüzyon</u>

Warburg (W) empedansının oluşma nedeni difüzyondur. Warburg empedansı potansiyel sapmalarındaki frekansa bağlıdır. Yüksek frekans bölgesinde difüzyon reaktanlarının çok hızlı hareket etmemesinden dolayı Warburg empedansı küçüktür. Düşük frekans bölgesinde ise reaktanların daha uzağa yayılmasından dolayı Warburg empedansı artmaktadır [79].

### Sabit faz elemanı (CPE)

Elektrokimyasal deneylerde pürüzlülük ve homojen olmama gibi sebeplerden dolayı yüzeyler her zaman ideal kapasitör gibi davranmazlar. Bu yüzden yerine sabit faz elementi (Constant Phase Element-CPE) kullanılması uygun olmaktadır.

# 6. TRİBOLOJİ

# 6.1. Tribolojinin Esasları

Triboloji birbirine izafi hareket yapan ve temasta olan yüzeylerde sürtünme, aşınma ve yağlama konulan ile bunlara bağlı konuları inceleyen bilim dalıdır. Malzemelerin aşınma direnci basit bir malzeme özelliği olmayıp sistem içersindeki bileşenleri ve tüm malzemeleri kapsamaktadır. Şekil 4.1'de tribolojinin diğer bilimlerle ilişkisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Tribolojinin diğer bilimlerle olan ilişkisi

Aşınmanın ve tribolojinin sınıflandırılması ve etkili olan faktörlerin şematik gösterimi şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Sürtünme ve aşınmayı etkileyen faktörler

# 6.2. Aşınma

Aşınma biri birine değen yüzeyler arasındaki etkileşimden dolayı yüzeyden malzeme taşınımı olayı olarak bilinmektedir. Aşınma mikro kırılmalardan dolayı fiziksel ayrışma ile malzeme taşınımının bir sonucudur.

Kimyasal olarak ise temas eden yüzeylerdeki erimeler veya çözünmeler ile meydana gelmektedir. Pek çok aşınma tipi vardır. Baskın olan aşınma modunu, sürtünme aşınması, kimyasal film oluşumu ve aşınma ile sebep olunan dinamik yüzey tepkilerini ve yüzey malzeme özelliklerindeki değişimleri içeren nedenlerinin biri değiştirebilir. Aşınma mekanizmaları sürtünme boyunca kompleks değişimler göz önde bulundurularak tanımlanır. Genelde aşınma tek bir mekanizma ile meydana gelmez.

Aşınma kavramı çoğu kaynaklarda "triboloji" adı ile de anılmaktadır. Triboloji kelimesi Latince sürtünme anlamına gelen tribos kelimesi ile bilim kelimesinin birleşmesinden meydana gelmiştir ve sürtünme bilimi anlamında kullanılmaktadır. Şekil 6.3'te tribolojik sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Tribolojik sistemin şematik görüntüsü

### 6.3. Tribolojik Sistemin Elemanları

- a) Ana malzeme (aşınan): Aşınması istenen elemandır, fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey yapısı, şekli tamamen belirlenmiş ve daima katı halde bulunması gereken elemandır.
- b) Karşı malzeme (aşındıran): aşındıran eleman olup, katı sıvı veya gaz halinde olabilir.
- c) Ara malzeme: Aşınma çifti arsında katı, sıvı, gaz veya bunların karışımı halinde bulunan maddelerdir.
- d) Yük: Aşınma çiftlerinin temas alanını etkileyen önemli bir faktördür. Temas alanının artması yük miktarına bağlı olduğu gibi malzemelerin özelliği ve geometrilerine de bağlıdır. Uygulanan yük, dinamik, titreşimli, darbeli veya statik olabileceği gibi artan veya azalan şeklinde de olabilir.
- e) Hareket: tribolojik sistem içindeki esas ve karşı elemanların birbirine göre yaptığı izafi harekettir. Bu hareket; kayma, yuvarlanma, kaymalı yuvarlanma ve çarpma şeklinde olabilir. Hareketin yönü ve kat ettiği yol aşınma miktarına etki eder.
- g) Çevre: Vakumsuz bir ortamda gerçekleşen olayda sıcaklık, nem ve atmosfer aşınma üzerinde etkisi olan çevre etkenleridir.

Tribolojik sistemi etkileyen bu faktörlerden yük ve hareket, sisteme giren enerjilerdir. Giriş faktörlerinin enerjisi, sistemde faydalı ve kayıp enerjiye dönüştürülür. Sisteme giren enerji, sistemden çıkan faydalı enerjiden büyüktür. Giriş ve çıkış enerjileri arasındaki fark, sürtünme enerjisine eşdeğerdir. Faydalı enerji, sistemden alınan iş ile ölçülür. Giriş ve çıkış enerjileri arasındaki fark ise özellikle sürtünme ve aşınma ile mekanik titreşimler, ısı ve ses şeklinde kayıp büyüklüklerini oluşturan enerjiye dönüşür. Ayrıca dışardan etki eden yük, hız, hareket şekli, yol, zaman ve sıcaklık gibi değişkenler; kolektif zorlanma sonucunda,

sistem üzerinde yararlı büyüklüklere de dönüştürülebilir. Buna örnek olarak frenler verilebilir.

# 6.4. Aşınmaya Etki Eden Faktörler

Aşınmayı etkileyen çeşitli faktörler sistemin durumuna ve kullanılan yere göre değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu faktörler aşağıda dört farklı ana grup halinde verilmektedir [58].

1. Ana malzemeye bağlı faktörler;

- Malzemenin kristal yapısı,
- Malzemenin sertliği,
- Elastisite modülü,
- Deformasyon davranışı,
- Yüzey pürüzlülüğü,
- Malzemenin boyutu.

2. Karşı malzemeye bağlı faktörler ve aşındırıcının etkisi.

# 3. Ortamın etkisi;

- Sıcaklık,
- Nem,
- Atmosfer.
- 4. Servis koşulları;
- Basınç,
- Hız,
- Kayma yolu.

# 6.5. Aşınma Mekanizmaları

Aşınma olayını meydana getiren unsurların farklı durumlarına göre değişik kombinasyonları değişik aşınma tiplerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Aşınma, malzemelerin cinsi, yağlayıcı tipi, sıcaklık, yük, malzemenin işlenme şekli ve sertlik gibi parametrelerin değiştirilmesinden etkilenmektedir [59].

Aşınmanın oluşması ve sürekliliği için gerekli faktörlerin tribolojik sistem içerisinde yaptığı kimyasal ve fiziksel etkilerin iletilmesine göre dokuz çeşit aşınma mekanizması vardır [60];

- 1- Adhezif aşınma
- 2- Abrazif aşınma
- 3- Yorulmalı aşınma
- 4- Eroziv aşınma
- 5- Kavitasyon aşınma
- 6- Öğütmeli aşınma
- 7- Oyuklanma kalkma aşınma
- 8- Kazımalı aşınma
- 9- Korozif aşınma

# 6.5.1. Adhezif aşınma

Adhezif aşınma en çok karşılaşılan aşınma türüdür. Bu aşınmada, birbiriyle temas halinde bulunan iki metalin yüzeyleri arasında, yüksek basınç ve sıcaklık yükselmesinden dolayı, bir kaynama meydana gelir. Çalışma esnasında bu kaynaklar birbirlerinden ayrılırken yüzeylerinden ufak parçacıklar kopar. Bu şekilde oluşan aşınma Adhezif aşınmadır.

Adhezif aşınma en çok benzer kristal kafes yapılı malzemelerde görülür. Benzer kristal yapısına sahip metallerin, hareket ve sürtünme sonucu sıcaklığın artmasıyla birlikte yüzeylerinde kaynama daha kolaydır. Buradaki kaynama, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir birleşmedir. Adhezif aşınma durumunda temas bölgelerindeki sıcaklıklar düşük olabilir.

Birbirleriyle temas halinde bulunan metaller, yüzeylerindeki pürüzler vasıtasıyla etkileşirler. Çok düzgün yüzeylerde bile bu durum söz konusudur. Metalin ağırlığında veya herhangi bir yükleme durumunda, pürüz tepelerinde meydana gelen gerilme sonucu plastik deformasyon oluşur. Malzemenin deforme edilebilirliği kolay ise temas alanı artarak bütün yüzeye dağılır. Bu durumda yüzeylerde bulunan absorbe olmuş sıvı veya gaz molekülleri ve oksit tabakaları parçalanarak, malzeme moleküllerinin direk temas etmelerine imkan verir. Böylece temas noktalarında soğuk kaynak bölgeleri oluşur. Bu bölgeler izafi hareket durumunda, sürtünme kuvvetinin etkisiyle kırılarak yüzeyler arasında taşınır. Sürtünme esnasında malzemelerin yüzeylerinde meydana gelen kaynak bağlarının kırılması, tam temas yüzeyinde meydana gelirse, malzeme kaybı olmaz. Fakat kırılmanın temas yüzeyinin uzağında, herhangi birinin içinde olması durumunda, kırılan parçacıklar bir yüzeyden diğer yüzeye geçerek malzeme transferi oluşturur [20,60, 61, 62, 63].

Yapılan çalışmalar [63] Adhezif aşınmanın bazı genel özelliklerinin belirlenmesinde faydalı olmuştur. Bu özellikler;

- 1- Aşınma miktarı normal yükle orantılıdır.
- 2- Aşınma miktarı kayma mesafesi ile orantılıdır.
- 3- Aşınma miktarı aşınan yüzeyin sertliği ile orantılıdır.

Bu çalışmalar, gösterilen parametrelerin değiştirilmesine bağlı olarak, bir çok aşınma probleminin çözülebileceğini göstermektedir. Metalografik çalışmalar sonucunda belirlenen başlıca özellikler-den biri de malzeme taşınımının yumuşak metal yüzeyinden sert olan metal yüzeyine doğru olmasıdır. İki metalin sürtünmesi esnasında yüzeyden parça kopması ve Adhezif aşınma örneği Şekil 6.4'te görülmektedir.



Şekil 6.4. Adhezif aşınma

Transfer filminin miktarı adhezyon bağının mukavemetine bağlı olarak değişir. Ayrıca kristal yapısı ve oryantasyonu ile birlikte kontak çiftinin elektronik yapısı ve metalurjik uyumluluğu da transfer malzemenin miktarında etkilidir. Bir yüzeyden diğer bir yüzeye mikron seviyesinnde transfer olursa aşınma oranındaki değişim belirsizdir (Czichos, 1978).

Deneysel sonuçlar ışığında birçok bilim adamı Adhezife aşınma kanunu ilgili olarak denklemler türetmişlerdir. Hacimsel aşınma miktarı, kaymanın başlaması ile temas noktalarına yakın kristal atomlarının karşılıklı etkileşimleri sonucu, belirli bir L kayma mesafesinde orantılı olarak meydana Holm tarafından 1946 yılında teorik olarak ifade edilmiştir.

$$A = \frac{F_{N}}{P_{a}}; v = Z.A.L = \frac{Z.F_{N}.L}{P_{a}}$$
(6.1)

Burada Z, her bir etkileşimde yüzeyden ayrılan atom sayısını belirlemektedir.

Adhezif bağın oluşumu yüzey sertliği tarafından etkilenir. Yüzey sertliği azaldıkça yük altındaki deformasyon artacak, yüzey film tabakası daha kolay hasar görecektir. Bu sonuç ise yüzeyler arasındaki Adhezif bağın güçlenmesine yol açacaktır [64].

### 6.5.2. Abrazif aşınma

Abrazif aşınma, sürtünme çiftlerinden daha sert olanının karşı sürtünme elemanı içerisine yüzey pürüzlülüğü mertebesinde girerek, izafi hareket esnasında çizmesi ve mikro talaşlar kaldırması olayıdır.

Aynı etkiler karşı sürtünme elemanı yerine daha önce elemanlardan ayrılan aşınma parçacıkları tarafından da yapılabilir. Bu bakımdan, çoğu zaman soğuk deformasyon sonucu sertleşmiş aşınma parçacıkları uzaklaştırılmayan ya da metalik veya seramik çevre tozlarından korunmayan teknik sistemlerde çok yüksek bir aşınma beklenmektedir. Abrazif aşınma mekanizmasının diğer aşınma mekanizmalarından farkı, kısa sürtünme süreçlerinde bile kendisini göstermesidir [60,64]. Abrazif aşınma mekanizması ve örneği Şekil 6.5 ve Resim 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.5. Abrazif aşınma mekanizması [64]



Resim 6.1. İki farklı abrasif aşınma modu, a) Dalma modu b) Kesme modu

Abrazif aşınma iki cisimli ve üç cisimli abrazif aşınma olmak üzere iki şekilde meydana gelir. İki cisimli abrazif aşınma, sert ve pürüzlü bir yüzeyin, kendindendaha yumuşak bir malzeme ile temas ettiği durumda, kuvvet ve meydana gelen basıncın etkisiyle, yumuşak malzeme yüzeyinde oluşan çizilme ve küçük parçacıkların kaldırılması suretiyle meydana gelen deformasyondur. İki cisimli abrazif aşınmaya kazı makinelerini, toprak işleme aletlerini, eğeleme ve zımparalama işlemini örnek olarak verilebilir [62].

Üç cisimli abrazif aşınma, metal-metal sürtünmesi durumunda adhezif veya iki cisimli abrazif aşınma olarak devam eder. Bu aşınmada iki metal arasına sert tanecikler girerek, malzeme yüzeylerinde çizikler oluşturarak aşınmayı meydana getirir. Araya giren tanecikler toz, kum, mikro talaşlar ve parçalanmış oksit parçaları v.b. olabilir. Üç cisimli abrazif

aşınmanın aşınmayı hızlandırdığı tespit edilmiştir. Bu nedenle sert taneciklerin araya girmesine engel olunmalıdır [60].

Abrazif aşınma direnci;

- 1. Artan sertlik
- 2. Azalan deformasyon sertleşme hızı
- 3. Ana fazdan daha sert, tok, elastik modülü yüksek ve iri boyutlu partiküller aşınma direncini arttırır.
- 4. Yabancı partiküller aşınma direncini arttırabilir [63].

### 6.5.3. Yorulmalı aşınma

Yüzey yorulması; yüksek basınç altında çalışan parçalarda fazla sayıda yük tekrarlarının ardından, ya yüzey altında gelişen çatlakların yüzeye doğru büyümesi ya da yüzeydeki çatlakların gelişip yüzey altındaki çatlaklarla birleşmesi sonucu yüzeyden malzeme parçacığının kopup ayrılması ile oluşan bir aşınma şeklidir. Yetersiz yağlama nedeni ile ortaya çıkan aşınma hasarlarından farklıdır. Bu tür aşınma iyi yağlama şartlarında bile görülebilmektedir [62].

Benzer bir aşınma şekli de iri parçalar halinde kırılan gevşek malzemelerde görülmektedir. Olay özellikle rulmanlar, dişli çarklar, kam mekanizmaları gibi makine elemanların da, yani yuvarlanma hareketi yapan parçaların yüzeylerinde çıkar ve esas olarak bir malzeme yorulması sonucudur. Bu elemanlarda temas alanları küçük olduğundan yüzeylerde Hertz yüzey basınçları meydana gelir. Bu çeşit basınçların etkisi altında yüzeylerin hemen altında kayma gerilmeleri oluşur. Değişken zorlanma nedeniyle malzemenin yüzeyinde bir yorulma olayı başlar. Maksimum kayma gerilemelerinin bulunduğu yerde plastik deformasyon ve dislokasyon olaylarına da bağlı olarak çok küçük boşluklar meydana gelmektedir. Zamanla bu boşluklar yüzeye doğru hareket etmekte, büyümekte ve yüzeyde küçük çukurcuklar meydana getirmektedir. Tekrarlı gerilmeler genelde elastik sahada değiştiğinden bu tür yorulma uzun ömürlü yorulmadır. Genellikle dişli çark mekanizmaları, araçların kam mili mekanizmaları, rulmanlı yataklarda, demir yolu raylarında, soğuk ve sıcak haddelemede, sirkülasyon pompaları gibi makine elemanlarında görülmektedir. Nispeten gerilmelerin tekrarlı uygulanmasıyla metal yüzeyinde oluşan oyuklar genellikle üçgene benzer şekildedirler. Şekil 6.6'da yorulma aşınması oluşum mekanizması gösterilmiştir [60,61,63].



Şekil 6.6. Yorulma aşınması oluşum mekanizması [60]

# 6.5.4. Eroziv aşınma

Eroziv aşınma, ortam ile malzeme yüzeyi arasındaki hızın çok yüksek olması nedeniyle meydana gelen bozunma olayı olarak tarif edilmektedir. Gaz veya sıvı ortamında taşınan Abrazif tanelerin yüzeye belirli bir açıda çarpmasıyla oluşan enerji, katı cismin basınç mukavemetini aştığı zaman cismin yüzeyinde plastik deformasyon meydana getirerek yüzeyde kırılmalara sebep olur. Bunun sonucu yüzey aşınır. Bu şekilde meydana gelen aşınmaya erozyon aşınması denir. Aşındırıcı parçaların büyüklüğü, hızı, şekli, sertliği ve çarpma açısının değeri erozyon aşınma mekanizmasını etkileyen önemli faktörlerdir [60]. Bu aşınma türü pompalarda, gemi pervanelerinde, fanlarda, nozullar da, boruların ve tüplerin dirsek veya keskin kıvrımlarında ve bunlara benzer koşullarda çalışan proseslerde yaygın olarak meydana gelir. Sıcaklık ve akış hızı arttıkça, aşınma hızlanır [65].



Şekil 6.7. Eroziv aşınmanın şematik görüntüsü

#### 6.5.5. Kavitasyon aşınması

Kavitasyon aşınması, izafi hareket halinde bulunan bir sıvı ile katı bir cisim arasında meydana gelir. Sıvı içinde bulunan parçacıkların basıncı, buharlaşma basıncından daha düşük bir ortamdan geçerken, parçacıkların çarpması soncu kavitasyon meydana gelir. İç ve dış yüzeyler arasındaki basınç farkı ve yüzey enerjisi, sıvı içinde bulunan parçacıkların kararlığını etkilediğinden bu değerlerin mümkün olduğu kadar düşük olması istenir, katı cismin yüzeyinde meydana gelen bozunum bu sayede azalmış olur [63].

Bu tür aşınmanın görüldüğü yerler genel olarak; su türbini çark kanatlarında, deniz taşıtı pervanelerinde, pompa çarklarında, boru dirseklerinde, su ve kalorifer borularında vs. gibi yerlerde görülür [60].

# 6.5.6. Öğütmeli aşınma

Öğütmeli aşınma, yüksek basınçlar altındaki partiküllerin metal yüzeyleri ile düşük hızlarda karşılaşmaları sonucunda, metal yüzeyinden parçacıkların kesilerek veya çok sayıda ufak çizikler açılarak kopartılması ile meydana gelir. Bu yüksek basınç ve düşük hız kombinasyonu, genellikle kazı çalışmalarında kullanılan buldozer ve kepçe gibi ağır iş makinelerinin çalışma koşullarında meydana geldiği için, bu araçların kesici uç yüzeylerinde bu hasar türü gelir. Kepçelerde kullanılan kesici ve batıcı uçların, öğütmeli aşınma sonucunda şekil değişimi meydana gelerek körlenme oluşur. Öğütmeli aşınmaya diğer bir örnek ise, bilyeli değirmenler olarak gösterilebilir. Şekilde görüldüğü gibi, kemirici takım malzemesinin düşük gerilmeli yüzeyine sert metal takviyesi yapılarak aşınma hızı azaltılmıştır. Diğer yüzeyde ise hem malzeme sertliğinin düşük olması, hem de yüksek gerilme etkisinde kalması nedeniyle aşınma hızı, diğer yüzeye göre daha fazladır. Meydana getirilen bu farklı aşınma hızları nedeniyle, malzeme kendi kendine keskinleşir [63,65].



Şekil 6.8. Öğütmeli aşınma

# 6.5.7. Oyuklanma ve kalkma aşınması

Oyuklanma bir aşınma mekanizması olarak düşünülmektedir ve metal yüzeyinin yorulması sonucu ortaya çıkan bir hasardır. Oldukça düşük gerilmeler altında yapılan hızlı uygulamalarda metal yüzeyinde oyuklara benzer bir çok boşluk meydana gelebilir. Yüzeyin yorulma kusurunun karakteristiği normal yorulmadan bazı farklılıklar içermektedir. Birinci farklılık, yüzey yorulması kütlesel yorulma dayanım sınırını göstermez. Çatlaklar yüzeyin hemen altında, maksimum Hertz gerilmesine ulaşıldığı, zaman, yüzeyin altında bulunan bir inklüzyon köşesiyle birleşerek gerçekleşmektedir. Son teknolojik gelişmelere bağlı olarak çok temiz malzemelerin üretilmesiyle malzemedeki inklüzyon sayısı düşürülebilmektedir. Çalışmalar inklüzyon dokusunun, segregasyonun, bant teşekkülünün ve kalıntı östenit miktarının oyuklaşmayı etkilediğini göstermiştir.

Yuvarlanma veya kayma şeklinde yüzey hareketinin yüzeyde oluşacak çatlağın yüzeyde mi, yoksa yüzeyin hemen altından mı başlayacağı hakkında bize bilgi vermektedir. Yalnızca yuvarlanma, yüzeyin hemen altında maksimum kayma gerilmesi ortaya çıkartmaktadır. Buna ilaveten yüzeye kayma işleminin uygulanması yüzeyde maksimum kayma gerilmesinin oluşumuna yol açmaktadır [65].

## 6.5.8. Kazımalı aşınma

Kazımalı aşınma, karşılaşan yüzeylerde mikro kaynaşmanın meydana geldiği Adhezife aşınmaya bir miktar benzemektedir. Aralarındaki fark ise, şu şekilde açıklanabilir;

Adhezif aşınma, birbirleri üzerinde kayan yüzeylerde meydana gelirken, kazımalı aşınma birbirlerine göre hareket etmeyen yüzeylerde meydana gelir. Ancak kazımalı aşınma, çok düşük genlik hareketlerin (vibrasyon) meydana geldiği sistemlerde, mikro kaynaşmanın oluşmasıyla meydana gelir.

Kazımalı aşınma vibrasyonlu ortamlarda çalışan somun, perçin gibi bağlantı elemanlarıyla birleştirilmiş sistemlerde, otomobil şaftlarının birleşme noktalarında ve yataklara en yaygın olarak rastlanılan hasar oluşum mekanizmasıdır. Kazımalı aşınma, temas yüzeylerinde yorulma çatlağının başladığı şaft gibi parçalarda önemli bir problemdir. Şekil 6.9'de, bir otomobil şaftında meydana gelen kazımalı aşınma görülebilir. Gerçekte, şaftlarda meydana gelen yorulma kırılmalarının sebebini kazımalı aşınma meydana getirmektedir.



Şekil 6.9. Kazımalı aşınma

# 6.5.9. Korozif aşınma

Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ve özellikle metallerde etkili olan bir aşınma türüdür. Korozyon diğer aşınma mekanizmalarından farklı olarak, kimyasal korozyon, elektrokimyasal korozyon ve sürtünme oksidasyonu gibi farklı şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Korozif aşınma genellikle aşınmanın hafif bir şeklidir, fakat yüksek sıcaklıklarda ve nemli ortam içersinde aşırı bir hal alabilir. Korozif aşınma olayı iki kademede gerçekleşmektedir. Bu durum Şekil 6.10'da gösterilmiştir [59, 65].



Şekil 6.10. Korozif aşınma mekanizması

- Temas halindeki yüzeyler ortamla reaksiyona girerler ve yüzeyde reaksiyon ürünlerinden oluşan bir tabaka meydana gelir.
- Daha sonra, temas noktasında çatlak oluşumu ve/veya abrazif etkilerden dolayı reaksiyon tabakası hasara uğrar.

Tribo oksidasyon aşınması adı da verilen korozif aşınma durumunda, ana malzeme ile karşı malzeme arasındaki tribolojik zorlanmalardan dolayı meydana gelen kimyasal reaksiyon etkindir. Malzeme yüzeylerinin hava ile reaksiyona girerek oluşturduğu yüzey tabakaları (oksit tabakası) aşınmayı azaltmasına rağmen, bu yüzey tabakalarının tribo oksidasyon sonucu özelliklerinin değişmesi, aşınmayı hızlandırmaktadır. Yağ gibi kimyasal maddeler bulunan ortamda çalışan makine parçalarının yüzeylerinde oluşan yüzey tabakalarının bir kısmının tribolojik zorlamalarla kırılması ve aşındırıcı parçacıklar oluşturması aşınmayı arttırır.

Tribo oksidasyon aşınması özellikle metalik malzeme yüzeylerinde görülür. Neticede yüzeyinde çatlaklar oluşur. Bu durum ise, yüzeyden parçacıkların ayrılması, çukur ve oyukların meydana gelmesine sebep olur. Bu tür aşınma çoğunlukla taş kırma makinelerinde görülür [60]. Özellikle ambalajlanmış bir şekilde uzun süre bekleyen makinelerin rulmanlı yataklarında ve mil-göbek gibi geçme olan yerlerinde, nakliyat sırasında meydana gelecek küçük sarsıntı ve titreşimler sürtünme oksidasyonunun oluşmasına neden olabilirler [59].


Şekil 6.11. Korozif aşınma

## 6.6. Aşınma Testleri ve Ölçüm Yöntemleri

Aşınma deney yöntemlerini genel olarak iki grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

- A) Yağlamalı ve yağlamasız bir ortamda ana ve karşı malzemenin (metal-metal) aşınma değerlerinin ölçüldüğü testler.
- B) Katı, sıvı ve gaz halinde ki maddelerin etkisi altında yalnız karşı malzemenin aşınma değerinin ölçüldüğü testler.

ASLE (Amerikan Society of Lubrication Engineers, 1978) tarafından yüz kadar test sistemi belirlenmiştir. Bu aşınma testlerinde, aşınma ölçüm yöntemleri olarak bilinen ağırlık farkı, kalınlık farkı, iz değişimi ve radyoizotop metotları gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar aşağıda sırayla açıklanmaktadır [66]. Bir sürtünme sisteminde, aşınma miktarlarını ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Sürtünme elemanlarının malzeme özelliklerine ve sistemin yapısına bağlı olarak yöntem seçimi yapılmalı veya beklenenleri yerine getirecek şekilde yöntem kombinasyonu geliştirilmesi yoluna gidilmelidir [67]. Bir ölçme yönteminden beklenen temel özellikler; Yüksek hassasiyet, kolay, seri uygulanma ve ekonomik olmasıdır. Aşınma testlerinin uygulanmasında farklı metotlar uygulanmaktadır.

#### 6.6.1. Ağırlık farkı yöntemi

Ekonomik olması ve ölçülen büyüklüğün alet duyarlılık kapasitesi dâhilinde bulunması sebebiyle en çok kullanılan yöntemdir. Deney numunelerinin her ölçüm için yerinden çıkartılıp ölçme yapılması, yani numune yerindeyken üzerinden ölçü alınamaması bu

yöntemin dezavantajıdır. Ağırlık kaybının ölçülmesi 10<sup>-3</sup> veya 10<sup>-4</sup> g hassasiyetinde oldukça duyarlı bir terazi ile yapılır. Aşınma miktarı gram (g) veya miligram (mg) cinsinden ifade edilirse, metre veya kilometre (km) olarak tespit edilen sürtünme yoluna göre birim sürtünme yoluna karşılık gelen ağırlık kaybı miktarı (g/km), (mg/m) ile ifade edilebilir. Ağırlık kaybı birim alan için hesap edilecekse (g/cm<sup>2</sup>) gibi bir birim kullanılabilir. Ağırlık kaybı hacimsel aşınma miktarı olarak belirtilmek istendiğinde, yine ağırlık kaybından hareketle kullanılan malzemenin yoğunluğu ve deney numunesi üzerine etki eden yükleme ağırlığı hesaba katılmak suretiyle birim yol ve birim yükleme ağırlığına karşılık gelen hacim kaybından da gidilerek de bulunabilir. Bu tanımlamalara göre ağırlık farkı ölçme metodunda en çok kullanılan bağıntı böyle heasplanmaktadır [66];

$$W_{r} = \frac{\Delta m(mg) \times 10^{-3}}{\rho(\frac{g}{mm^{3}}) \times S(m)}$$
(6.2)

Eşitlikte;

W<sub>r</sub>: Aşınma oranı (mm<sup>3</sup>/m)
Δm: Ağırlık kaybı (mg)
S: Kayma mesafesi (m)
ρ: Yoğunluk (g/mm<sup>3</sup>) tur.

#### 6.6.2. Kalınlık farkı yöntemi

Aşınma esnasında oluşacak boyut değişikliğinin başlangıç değeriyle karşılaştırılması sonucu elde edilir. Kalınlık farkı olarak tespit edilen bu değerden gidilerek hacimsel kayıp ve birim hacimdeki aşınma miktarı hesaplanır. Kalınlık, hassas ölçüm aletleriyle ±1µm duyarlıkta ölçülmelidir [68].

# 6.6.3. İz değişiminin ölçüm yöntemi

Sürtünme yüzeyi bölgesinde geometrisi belli bir iz (küre, daire vb.) oluşturulur ve test boyunca bu izin boyutunun (çapının) değişimi ölçülür. Uygulamada en çok kullanılan alet vickers sertlik ölçme cihazıdır. Elmas piramit (tepe açısı 136°) bıraktığı izin köşegenlerinin değişimi mikroskop yardımı ile büyütülerek ölçülebilir [67].

## 6.6.4. Radyo-İzotoplar ile ölçüm yöntemi

Diğerlerine göre daha yeni, fakat hassasiyeti çok fazla olan bir yöntemdir. Sürtünme yüzey bölgesinin proton veya yüklü α parçacıkları ile bombardıman edilerek radyoaktif hale getirilmesi esasına dayanır. Aşınma sonucu radyoizotopların yüzey bölgesinden ayrılmasıyla ortaya çıkacak aktivite değişimi ölçülür. Diğer yöntemlere göre yaklaşık olarak bin kat daha fazla hassas oluşu yöntemin en önemli özelliğidir. Test süresi ve masraflarının çok yüksek olduğu teknik sistemlerde (otomobil endüstrisinde) ve diğer yöntemlerin uygulanmadığı "açık" sistemlerde (normal işletmelerdeki ray-tekerlek aşınması gibi) radyo metrik yöntemlerle ölçme ekonomik, hatta tek yöntemdir. Fakat bu yöntem belirtilen örnekler gibi özel problemlerin çözümü dışında kullanılacak kadar ucuz ve teknik uygulama bakımından yaygın değildir [68].

## 6.6.5. Ultrasonik yöntem

Ultrasonik aşınma yöntemi, bölüm kalınlığı ölçülecek malzemeye yüksek frekansta ses dalgaları gönderilmesiyle yapılmaktadır. Dalgaları gönderme ve alma arasında geçen zaman kalınlığı belirler. Bu yöntem aşağıdaki belirtilen özelliklere ve avantajlara sahiptir;

Parçaları temizleme büyük zaman kaybına yol açar (özelliklerde kovanlarda ve pabuçlarda). Bu yöntem parçaların etrafında biriken kirlenmelere bağlı olarak ölçme hatalarını önler, Teknik elemanlar arasında ki ölçme tekniği farklılıklarına bağlı olarak hataları giderir, Çok sayıda parça için bilgi depolar ve otomatik aşınma yüzdesi ve tasarlanmış ömür hesapları için bilgisayar programları mevcuttur [101,102].

## 6.6.6. Optik yöntem

Optik yöntemle aşınmayı ölçmenin birçok yöntemi vardır. Bunlardan biri yüzey üzerine boyutu belli olan bir mikro sertlik çukuru oluşturularak, aşınma sonrasında bu çukurun boyutundaki azalmayı incelemekten ibarettir. Optik yöntemin yatay saptanabilirlik sınırı 10<sup>-4</sup> cm civarında olup 1/5 meylinde bir çukur (iz) için 10<sup>-5</sup> cm'lik bir derinlik sınırı söz

konusudur. Böylece de yukarıda sözü edilen profilometre yönteminin sınırlamalarıyla aynı sınırlamalarda aşınma ölçümü yapılabilir [69].

## 6.6.7. Mekanik ölçüm yöntemi

Genellikle mekanik ölçüm büyük boyutlu kayar parçalara (örneğin otomobil motoru silindirleri) uygulanır ve saptanabilen minimum aşınma miktarı çok daha büyük olur. İmakinelerinin büyük ve sürekli aşınmaya maruz kalan parçalarının kontrolünde işletme şartlarında en uygun yöntemdir.

Aşınmayı ölçmenin yöntemi ise, özellikle aşınmanın dar bir bantta meydana gelmesi halinde, bir profilometre ile şeridin bir profilini çıkartmak ve kazınmış malzeme miktarını tahmin etmekten ibarettir. 3 cm uzunluk,  $10^{-2}$  cm genişlik ve 10 mikro inçlik bir şeritte  $10^{-5}$  gr bir ağırlık kaybı saptanabilir [69].

# 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 7.1. Malzeme

Bu tez çalışmasında, Höganas AB firmasından kullanıma hazır olarak temin edilen, su atomizasyon yöntemi ile üretilmiş ve ön alaşımlanmış demir tozu kullanılmıştır. Tozun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Bu tez çalışmasında kullanılan toz bileşimi ve toz özellikleri

İçindekiler	Ağırlık %
AHC.100.29	96,8
Cu-100 Mesh	1,50
Grafit F10	0,20
Grafit KS44	0,20
MnS	0,50
Lube E	0,80

Çizelge 7.2. Bu tez çalışmasında kullanılan tozun fiziksel özellikleri

Fiziksel	Görünür Yoğunluk	Hall Akıcılık	Ham Yoğunluk
Özellikler	(+24 saat)	(+24 saat)	(600 MPa)
Höganas Test	$2,92 (g/cm^3)$	32 (s/50g)	$7,06 (g/cm^3)$
Minimum	$2,90 (g/cm^3)$	-	$6,95(g/cm^3)$
Maksimum	$3,10 (g/cm^3)$	38 (s/50g)	-

Kimyasal bileşim ve mekanik özellikler sinterlenmiş makine parçalarının özelliklerini belirlemede yaygınca kullanılan faktörlerdendir. Fe-Cu; yoğunluk, Fe-Cu-C; çekme ve akma mukavemeti gibi mekanik özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır [38]. Demir esaslı tozların içerisine Cu tozu, sinterlemeyi sıvı faz mekanizması ile oluşmasını sağladığı için katılmaktadır. Cu miktarındaki artış malzemenin genleşmesine ve boyutsal değişimine neden olmakta bu karışımın içerisine C ilave edilerek boyutsal değişim minimize edilmektedir. MnS talaşlı imalatta işlenebilirliği artırdığı için kullanılmaktadır [25]. Tozlara yağlayıcı olarak çinko stearat bileşimi, Amide wax ve Kenolube katılmıştır. Bu yağlayıcının görünür yoğunluğu 3,0 g/cm<sup>3</sup>, oda sıcaklığında ham yoğunluğu 7,11 g/cm<sup>3</sup>, 70°C'de ham yoğunluğu 7,16 g/cm<sup>3</sup>, ham dayanımı 17 MPa ve 70°C'de ise ham dayanımı 21 MPa olark Höganas AB Friması tarafından belirtilmiştir. Su atomizasyonu ile üretilen tozların hızlı

soğuması nedeniyle yüzeyleri düzensiz ve pürüzlüdür. Toz boyutları 50-150 μm aralığındadır. AHC kodu Atomised High Compressibility, 100 kodu ortalama partikül büyüklüğü 100 μm ve 29 kodu da tozun 2,9 (g/cm<sup>3</sup>) görünür yoğunluğa sahip olduğunu simgelemektedir.

## 7.2. Presleme

Toz Metal numuneler Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği toz Laboratuvarı'nda hidrolik pres ve yüzer kalıp kullanılarak iki eksenli olarak preslenmiştir. Metal tozlar hassas terazi ile tartıldıktan sonra, 31,7×12,7×7,9 mm boyutlarında 550 MPa basınçta preslenmiştir. Tozların kalıp içerisinde homojen dağılımına dikkat edilerek, tozların vurgu yoğunluğu presleme işlemi yapılmadan önce kalıp içinde alınmıştır. Resim 7.1'de kullanılan hidrolik pres ve kalıp, Resim 7.2'te üretilen numuneler görülmektedir.



Resim 7.1. Kullanılan hidrolik pres ve yüzer kalıp



Resim 7.2. Üretilen numune

#### 7.3. Sinterleme

Sinterleme işlemi Toz Metal Tic. ve San. A.Ş. firmasındaki endüstriyel ölçekli fırında gerçekleştirilmiştir. Parçalar kademeli sinterleme fırınında 1120 °C'ye kadar 25 dakika boyunca 0,6% karbon pontansiyel atmosferde (CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) sinterlenmiştir. Toplam proses (Ön 1sıtma + Sinterleme + Soğutma) 150 dakika sürmüştür.

## 7.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Toz metal numunelerin karakterizasyon çalışmalarında yoğunluk ölçümü, Optik mikroskop, SEM-EDS incelemesi, XRD analizi, AFM analizi, makro sertlik ölçümü, mikro sertlik ölçümü, aşınma ve korozyon testleri yapılmıştır.

## 7.4.1. Yoğunluk ölçümü ve toplam gözeneklilik hesabı

Gözenekli toz metal numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile hesaplanmıştır. Deneyler Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Toz Metalurji Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Resim 7.3'teki yoğunluk ölçme terazisi kullanılarak, numunenin havada ve sudaki ağırlıkları ölçüldükten sonra (Eş. 7.1)'deki Arşimet eşitliği ile yoğunluk hesaplanmıştır. Her parçanın toplam gözenekliliği, (Eş. 7.2) denklemi ve teorik yoğunluğu (Eş. 7.3) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m_{\rm A}}{m_{\rm A} - m_{\rm L}} \times \rho_{\rm L} \tag{7.1}$$

Eşitlikte;

ρ: Sinterlenmiş parça yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>),
ρ<sub>L</sub>: Suyun yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>), (Saf su 18 °C; ρ<sub>L</sub>=0.9983 g/cm<sup>3</sup>)
m<sub>A</sub>: Parçanın havadaki ağırlığı (g),
m<sub>L</sub>: Parçanın sudaki ağırlığı (g) 'dır.



Resim 7.3. Yoğunluk ölçme aparatlı hassas terazi

$$P = (1 - \frac{\rho}{\rho_{teorik}}) \times 100 \tag{7.2}$$

Eşitlikte;

# P: Gözeneklilik Oranı (%)

 $\rho_{\textit{teorik}}$  : Parçanın teorik yoğunluğudur (g/cm³) [40]

$$\rho_{\text{teorik}} = \rho_A A\% + \rho_B B\% + \dots \tag{7.3}$$

Eşitlikte;

 $\rho_{\text{teorik}}: Parçanın \ \text{teorik} \ (\text{gerçek}) \ \text{yoğunluğudur} \ (\text{g/cm}^3)$ 

A%, B% : A ve B tozunun ağırlıkça % oranı

 $\rho_A$ ,  $\rho_B$ : A ve B tozunun teorik yoğunluğudur (g/cm<sup>3</sup>) [18].

Hesaplamalarda, bakır yoğunluğu  $\rho_{Cu}$ =8,96 (g/cm<sup>3</sup>), demir yoğunluğu  $\rho_{AHC}$ =7,86 (g/cm<sup>3</sup>), , mangan sülfür yoğunluğu  $\rho_{MnS}$ =4,00 (g/cm<sup>3</sup>), grafit F10 yoğunluğu  $\rho_{F10}$ =0,09 (g/cm<sup>3</sup>) ve grafit KS44 yoğunluğu  $\rho_{KS44}=0,19 \text{ (g/cm}^3)$  ve Lube E yoğunluğu  $\rho_{LubeE}=7,11 \text{ (g/cm}^3)$  olarak alınmıştır.

#### 7.4.2. Optik Mikroskop ve SEM analizleri

#### Numunelerin Optik Mikroskop ve SEM analizleri için yüzeylerinin hazırlaması

Numunelerin, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri için yüzey hazırlama işlemleri Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurji Laboratuvarı'nda Struers Labopol-1 otomatik zımparalama parlatma cihazında yapılmıştır. Struers marka bakalite alma cihazında bakalite alınan numuneleri zımparalama işlemi, akan su altında sırasıyla, 240, 400, 600, 1000 ve 1200 radyal SiC zımpara kullanılarak yapılmıştır. SiC zımparalar arasındaki geçişlerde çalışma elektrotu akan su ile yıkanmış, saf su ile durulanmış, numunelerin gözenekli toz metal olması nedeniyle, yüzeylerinin lekelenmelerini ve pas oluşumunu önlemek için, kurutma makinesi ile kurutulmuştur. Daha sonra 3 µm ve 1 µm elmas süspansiyonlar kullanılarak keçe ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Numunelere zımparalama parlatma işleminin ardından, saf su içinde 10 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Resim 7.4'te otomatik zımpara, sıcak bakalit cihazı ve bakalit alınmış numuneler görülmektedir.



Resim 7.4. a) Sıcak bakalit cihazı b) Zımpara cihazı b) Bakalit alınmış numuneler

# Optik Mikroskop analizi

Toz metal numunelerin parlak yüzey görüntüleri Resim 7.5'te görülen Olympus GX79 optik mikroskobu ile incelenmiştir. Numunelerin her birinin yüzeyinden 500X ve 1000X büyütme yapılarak resimleri çekilmiş ve kaydedilmiştir. Numunelerin yüzey gözeneklilik ölçümü, her bir numunenin farklı bölgelerinden optik mikroskop yardımı ile 10 ayrı fotoğraf çekilerek ve ImageJ programı kullanılarak hesaplanmıştır.



Resim 7.5. Optik mikroskop ile toz metal gözenek analizi

# SEM-EDS analizi

Numunelerin taramalı electron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri, Resim 7.6'da görülen ODTÜ Merkez labratuvarın'da QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazında yapılmıştır. Numune görüntülerinin SEM'de elde edilebilmesi için, numunelerin toz metal olması nedeniyle zımparalma, parlatma ve yüzey temizliği sonrası numunelerin adsorbe ettikleri suyun buharlanması için kurutma işlemi uygulanmıştır.



Resim 7.6. SEM-EDS analiz cihazı

SEM'de numunelerden çekilen resimler üzerinden kaplama tane boyutu hesabı Intercept Metodu ile hesaplanmıştır. Bu yöntemde tane yapısı numune görüntüsü üzerine belirli uzunlukta 10 çizgi çizilerek, tane sırları sayılarak ortalama ölçü hesaplanır. Tane boyutu hesabında kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir.

$$\ell = \frac{L}{N}$$
(7.4)

$$D = \frac{\ell}{M}$$
(7.5)

Eşitliklerde;

L: Taneler üzerine çizilen çizginin uzunluğu
N: Çizginin kestiği ortalama tane sınırı sayısı
M: Büyütme *ℓ*: Ortalama değer

D: Tane boyutudur.

# 7.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

Nano kompozit kaplama işleminin başarılı olduğunun teyit edilmesi ve nano elmas ve krom kristallerinin düzlemlerinin belirlenmesi için XRD karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezindeki XRD Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin XRD analizleri Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$ =1.540598 Å) radyasyonu kullanılarak 30 kV, 15 mA, 10-90° arasında ve 2°/dak sabit tarama hızında, APD 2000 PRO XRD markalı cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Taban malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için X-ışını malzeme giriş açısı 2°'de sabit tutulmuştur. Elde edilen X-ışını paternleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart veriler ile karşılaştırılarak kaplamaların faz yapıları belirlenmiştir. Kaplamaların tane boyutu Debye-Scherrer bağıntısı 7.6 kullanılarak hesaplanmıştır [1, 51, 54]. Resim 7.7 Bu tez çalışmasında kullanılan X-RD cihazını göstermektedir.

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta}$$
(7.6)

Eşitlikte;

K: sabit (0,9)

λ: kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (Å)

θ: X-ışını difraksiyon açısı

β: X-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliğidir (rad).

D: kristal tane boyutu (nm)



Resim 7.7. Bu tez çalışmasında kullanılan XRD cihazı

## 7.6. Rockwell ve Vickers sertlik ölçümleri

Sertlik malzemelerde, aynı ölçekler kullanılarak, malzeme yüzeyine batırılan bir uç ile ölçülür. Deneylerde uç olarak bilyeler, konik uçlar veya piramitler kullanılır. Rockwell B (HRB, 1,6 mm çaplı bilye, 100 kg yük) genellikle sinterlenmiş çeliklerde, Rokwell C ölçeği (HRC, konik elmas uç, 150 kg yük) tipik olarak daha çok takım çeliklerine ve ısıl işlem görmüş çeliklere uygulanmaktadır. Vickers sertlik değeri (VHN, 136° tepe açılı piramit) gibi diğer ölçekler seramikler, sermetler ve sert metaller gibi malzemelere uygulanır. Şekil 7.1 Vickers sertlik test, Şekil 7.2 sertlik testinde diyagonal piramit girintiyi ve şekil 7.3 Rockwell sertlik test prensipini göstermektedir. Vickers sertlik değeri, bağıntı 7.10 ile hesaplanmaktadır. Farklı sertlik ölçekleri arasında dönüşümler bulunmakta fakat malzemelerin gözenekli olması hassas sonuç edilmesine engel oluşturur. Gözeneklerin sertliği olmadığından makro sertlik değeri mikro sertlik değerinden daha düşük çıkacaktır [19].



Şekil 7.1. Vickers sertlik test prensipi



Şekil 7.2. Sertlik testinde diyagonal piramit girinti



Şekil 7.3. Rockwell sertlik test prensipini

 $d = \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$ (7.7)

$$A = \frac{d^2}{2\sin(\frac{\theta}{2})}$$
(7.8)

$$\theta = 136^{\circ} \Rightarrow A \approx \frac{d^2}{1.8544}$$
(7.9)

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1.8544F}{d^2} (Kgf/mm^2)$$
(7.10)

#### 7.6.1. Makro sertlik ölçümü

Toz metal numunelerin sinterleme sonrası makro sertlik deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, Bulut firmasına ait DIGIROCK sertlik test cihazında yapılmıştır. Makro sertlik testinde sinterlenmiş çeliklerde ve yumuşak çeliklerde genellikle Rockwell B test metodu (HRB) kullanılmasından dolayı, HRB tercih edilmiştir. 1/16" bilya uç ve 10 kg ön yükleme, 100 kg yük uygulanarak yapılmıştır. Makro sertlik değerleri her numuneden alınan on ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Resim 7.8'de makro sertlik ölçüm cihazı görülmektedir.



Resim 7.8. Makro sertlik ölçüm cihazı

#### 7.6.2. Mikro sertlik ölçümü

Mikro sertlik deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, zımparalama, parlatma ve ultrasonik temizleme yapılan numunelere, Resim 7.9'da görülen Matsuzawa HWMMT-X3 sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır. Ölçümlerde, numunelere 50 g yük, 15 saniye süresince uygulanmıştır. Mikro sertlik değerleri kaplanmış her numuneden alınan on ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Resim 7.9. Mikro sertlik ölçüm cihazı

#### 7.7. Atomik Kuvvet Mikroskp (AFM) Analizi

Kaplanan numunelerin Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) çalışmaları Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezindeki STM/AFM Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında Nanomagnetics Ins. marka AFM cihazı ile dinamik modda alınmış ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1x1 μm<sup>2</sup> alandaki yüzey morfolojisi çalışmalarında, kaplamanın R<sub>a</sub> (Arithmatic Mean) yüzey pürüzlüğü, R<sub>q</sub> ya RMS (Root Mean Square) yüzey pürüzlülük dağılım, R<sub>Ku</sub> Kurtosis ve R<sub>Sk</sub> Skewness değerleri AFM yazılım ile hesaplanmıştır. Ortalama pürüzlülük değeri, pürüzlülük dağılımı, Kurtosis ve Skewness değerlerinin hesaplama prensibi Şekil 7.4 ve Şekil 7.5, Eşitlik 7.11 ile Eşitlik 7.15 arasında açıklanmaktadır. AFM cihazı Resim 7.10'da görülmektedir.



Şekil 7.4. Ortalama pürüzlülük Ra ve Rq pürüzlülüğünün yüzey profilleri



Şekil 7.5. R<sub>Sk</sub> ve R<sub>Ku</sub> profilleri

$$R_{a} = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} |z - m| dx = \frac{|y_{1}| + |y_{2}| + \dots + |y_{n}|}{n}$$
(7.11)

$$m = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} z dx$$
(7.12)

$$R_{q} = \sqrt{\frac{y_{1}^{2} + y_{2}^{2} + \dots + y_{n}^{2}}{n}}$$
(7.13)

$$R_{Sk} = \frac{1}{nR_{g}^{3}} \sum_{i=1}^{n} y_{i}^{3}$$
(7.14)

$$R_{Ku} = \frac{1}{nR_q^4} \sum_{i=1}^n y_i^4$$
(7.15)

Denklemlerde;

Ra: Ortalama yüzey pürüzlülük değeri

Z(x): Yüzey profil analizini yükseklik (z) olarak gösteren fonksiyon

L: Numunenin ölçülen uzunluğu

R<sub>q</sub>: Pürüzlülük dağılım değeri

R<sub>Sk</sub>: Asimetrilik (Skewness) değeri

R<sub>Ku</sub>: Pürüz keskinlik (Kurtosis) değeridir.



Resim 7.10. Bu tez çalışmasında kullanılan AFM cihazı

# 7.8. Yüzey Pürüzlülük Ölçümü

Numunelerin aşınma deneyleri öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük ölçümleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, bulunan Taylor-Hobson marka yüzey pürüzlülük ölçüm cihazında yapılmıştır. Ölçümler, numunenin her yüzeyinin 10 farklı yerinden 0,80 mm standart mesafe üzerinden alınıp, bu 10 değerin ortalaması alınmıştır. Resim 7.11 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazını göstermektedir.



Resim 7.11. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı

## 7.9. Elmas Nano Parçacık Takviyeli Elektrolitik Krom Kaplama

Toz metal numunelere nano elmas takviyeli elektrolitik krom kaplama Bulgaristan Bilimler Akademisinde (BAS) yapılmıştır.

## 7.9.1. Numunelerin kaplama işlemine hazırlanması

Cr-NE kaplamanın altlığa yapışması ve homojen makro görünüm elde etmek için numunelerin yüzeylerine yağ, kir veya oksit tabakalarını yüzeyden uzaklaştırma işlemi uygulanmıştır. Toz metal parçalar kaplama öncesi, yüzeylerinde bulunan oksit tabakasının giderilmesi amacı ile 45 dakika 950 °C'de H<sub>2</sub> ile indirgenmiştir. İndirgenmenin ardından parçalar daha kalın oksit tabakalarını, pası ve kabukları uzaklaştırması nedeniyle 10 dakika 1,2 molar dikloroetan çözeltisinde temizliğine uğratılmışlardır. Kaplama işlemi sonrasında kaplanan malzeme miktarının tespit edilmesi amacıyla, numunelerin kaplama öncesi ağırlıkları 10<sup>-4</sup> g hassasiyetindeki terazi ile tartılmıştır.

# 7.9.2. Numunelerin kaplama işlemi

Toz metal numunelerin elektrolitik kaplama süresince Çizelge 7.3'teki parametreler uygulanmıştır.

Nano elmas takviyeli elektrolitik krom kaplama banyosu kompozisyonu			
CrO <sub>3</sub>	220 g/l		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,2 g/l		
Nano elmas (NDDS) oranı	0, 5, 10, 25, 40 g/l		
	Çalışma Şartları		
Akım	25, 45 A/dm <sup>2</sup>		
Sıcaklık	50 °C		
Süre	45, 60 dak.		
Anot (silindirik şekilli)	Kurşun		
Anot sayısı	1		
Anot Katot arası mesafe	50 - 60 mm		
рН	5,5 - 5,8		

Çizelge 7.3. Kaplama Banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

Manyetik Karıştırma Hızı	100 rpm
Nano elmas tipi ve üreticisi	DND-B, NPO Altai, Bissk (Russian Federation)
Nano elmas (NDDS) boyutu	Ortalama 6 nm

Çizelge 7.3. (devam) Kaplama Banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

Kaplama işlemi sonrası 10 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonu ile takviye edilmiş krom kaplanmış toz metal numune görüntüsü Resim 7.12'de görülmektedir.



Resim 7.12. 10 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonu ile takviye edilmiş krom kaplanmış toz metal numune

## 7.9. Aşınma Testi

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin aşınma deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, bulunan Intecro firmasının imal ettiği, Pin on Plate aşınma ölçüm cihazında, yağsız ortamda, oda sıcaklıklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler 1,4 MPa basınç altında, 20 mm/sn hızda, 10, 40 ve 90 metre kayma mesafelerinde yapılmıştır. Aşındırıcı malzeme olarak, 1850 HV sertliğine sahip, 10 mm çapında ve 50 mm boyundaki sert metal silindirik çubuk kullanılmıştır. Deney öncesi numunelerin ve aşındırıcı malzemenin ağırlığı hassas terazide ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonunda, numuneler ve aşındırıcı malzemeye, saf su içinde 10 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Bu işlem her numune ve kayma mesafesi için tekrarlanmıştır. Aşınma oranı eşitlik 4.2'den ASTM G99'a göre hesaplanmıştır. Resim 7.13'te kullanılan aşınma cihazı görülmektedir.



Resim 7.13. Bu tez çalışmasında kullanılan aşınma test cihazı

## 7.10. Korozyon Testi

#### 7.10.1. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon deneylerine hazırlanması

Kaplanmamış ve kaplanmış numuneler Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Matalografi Laboratuvarı'nda, bulunan Struers Accutom-5 marka hassas kesim cihazında kesilerek yaklaşık 0,18 cm<sup>2</sup> yüzey alana sahip ve 12,7 mm boyunda numuneler elde edilmiştir. Her malzemeden 12 adet olmak üzere toplam 96 adet numune kesilmiştir. Kesilen parçalar, 1mm çapında matkap ucu ile kör delik delinmiş ve 20 cm boyunda, 1 mm çapında izoleli tek damar bakır tel sıkı parçalara geçirilmiştir. İzoleli bakır tel sıkı geçirilmiş numunelerin iletkenlik kontrolü, voltmetre ile ölçüldükten sonra, sabit yüzey alan oluşturacak şekilde soğuk bakalit ile kaplanarak çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Kaplanan numunenin yüzeyi korumaya alınarak numune, bakalite

gömülmüştür. Resim 7.14 kulanılan hassas kesim cihazını, Resim 7.15 numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotlarını göstermektedir.



Resim 7.14. Bu tez çalışmasında kullanılan hassas kesim cihazı



Resim 7.15. Numunelerden hazırlanmış çalışma elektrotları

#### 7.10.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal ölçümleri

Numunelerin elektrokimyasal korozyon deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Korozyon Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Toz metal ve elektrolitik olarak Cr-NE kaplanmış toz metallerin elektrokimyasal davranışı, %3,5 NaCl çözeltide, oda sıcaklığında, Tafel Ekstrapolasyon ve Dönüşümlü Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Tafel ölçümleri 10 dakika bekleme sürecinde açık devere potansiyeli bulunrak bu değerlerin ±0,02 V aralığı 0,125 mV/s hızında taranmıştır. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) ölçümleri Açık devre potansiyelinde 10<sup>3</sup> Hz ile 10<sup>-3</sup> Hz aralığında ve dönüşümlü polarizasyon ölçümleri -1,8 V ile 0,2 V aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Üçlü elektrot sistemli elektrokimyasal ölçümler, Ivium Compactstat korozyon ölçüm cihazı ve IviumSoft programı kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak kalomel KCl (Doygun KCl çözeltisi), karşıt elektrot olarak 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir platin levha kullanılmıştır. Çözeltiye maruz kalan numune alanı dışındaki kısımlar izole edilmiştir. Deneylerin yapılış esnasında elektrotların birbirine yakın mesafede olmalarına özen gösterilmiştir. Resim 7.16'da kullanılan korozyon cihazı ve korozyon hücresi gösterilmiştir.



Resim 7.16. Bu tez çalışmasında kullanılan üçlü elektrot korozyon hücresi ve ölçüm cihazı





Resim 7.16. (devam) Bu tez çalışmasında kullanılan üçlü elektrot korozyon hücresi ve ölçüm cihazı

# 8. DENEYSEL BULGULAR

Toz Metalurji yöntemi ile üretilen kaplanmamış ve kaplanmış toz metal numunelere ait kodlama çizelge 8.1'de gösterilmiştir.

Toz Adı	Kaplanmamış Toz Metal Numune Kodu	Nano Elmas Takviye Konsantrasyonu	Nano Elmas Takviyeli Krom Kaplanmış Toz Metal Numune Kodu
		0	INT.Cr-NE.0.25.45
Intralube E 69.02.55	INT.	0	INT.Cr-NE.0.45.45
		5	INT.Cr-NE.5.25.45
		10	INT.Cr-NE.10.25.45
		25	INT.Cr-NE.25.25.45
			INT.Cr-NE.25.25.60
			INT.Cr-NE.25.45.45
		40	INT.Cr-NE.40.25.45

Çizelge 8.1. Deney numunelerinin kodları

Numune kodları aşağıda açıklanmıştır;

INT.: 69.02.55 Intralube E tozundan üretilen metal numune

0, 5, 10, 25, 40: Nano elmas takviye konsantrasyon oranı (g.l<sup>-1</sup>)

45, 25: Cr-NE. kaplama banyosunun akım yoğunluğu (A/dm<sup>2</sup>)

45, 60: Cr-NE. kaplama süresi (dak.)

INT.Cr-NE.: Nano elmas takviyeli krom kaplanmış toz metal numune.

# 8.1. Kaplanmamış ve Kaplanmış Numunelerin İncelenmesi

Toz metal numunelerin yoğunluk ölçümü, toplam ve yüzey gözeneklilik hesabı, optik mikroskop, SEM-EDS, makro ve mikro sertlik, aşınma, AFM, XRD analizleri ve korozyon yapılmıştır.

# 8.1.1. Kaplanmamış numunelerin yoğunluk ölçümü ve gözeneklilik hesabı

Toz metal numunelerin yoğunluk (Bkz. Eş. 7.1) ve gözeneklik oranı (Bkz. Eş. 7.2) çizelge 8.2'de gösterilmiştir. Kaplanmamış numuneler için teorik yoğunluk (Bkz. Eş. 7.3) 7,820 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.2. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yoğunluk hesabı

Numune	Sinterleme sonrası numunenin yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Numunenin Toplam G.O.(%)
INT.	6,901	11,751

# 8.1.2. Kaplanmamış numunelerin optik mikroskop görüntüleri

Kaplanmamış toz metal numunelerin optik mikroskop ile her numunenin 10 farklı bölgesinden yüzey fotoğrafları çekilerek, ImageJ programı ile yüzey gözenekliliği oranları hesaplanmıştır. Resim 8.1'de kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzey görüntüleri görülmektedir.



Resim 8.1. Toz metal numunelerin optik mikroskop görüntüleri; a, b) 100X büyütmede; c, d) 200X büyütmede

138



Resim 8.1. (devam) Toz metal numunelerin optik mikroskop görüntüleri; e, f) 500X büyütmede

Çizelge 8.3'te kaplanmamış toz numunelerin toplam ve yüzey gözeneklilik oranları verilmiştir.

Çizelge 8.3. Toz metal numunelerin yüzey ve toplam gözenek hesabı

Numune	Numunenin Toplam G.O.(%)	Numunenin Yüzey G.O.(%)	
INT.	11,751	10,870	

Toplam gözeneklilik oranı numunelerin mekanik özellikleri için önemli bir parametredir [19], ancak yüzey gözeneklilik oranı, numunenin sertlik, aşınma ve korozyon davranışlarının belirlenmesinde daha önemli bir etkendir.

# 8.1.3. Kaplanmamış, kaplanmış numunelerin ve kullanılan toz metalin SEM görüntüleri

Bu tez çalışmasında kullanılan metal tozların, kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin mikroyapı ve yüzey morfolojileri SEM (taramalı elektron mikroskopu) ile incelemelenmiştir. Kullanılan tozların, kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri Resim 8.2 ve Resim 8.3'te verilmiştir.



Resim 8.2. Kullanılan tozların SEM görüntüleri



Resim 8.3. Kaplanmamış toz metal numunelerin parlatılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri

Optik mikroskop ve SEM'den hesaplanan gözeneklilik oranları birbirini desteklemektedir. Optik mikroskop ve SEM'den elde edilen görüntülerden, toz metal numunelerin kalıbın dikine olan kısımlarda kalıbın yüzeyine göre daha az ve daha küçük gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca difüzyonla alaşımlanmış bileşimdeki düşük ergime noktasına sahip olan bakır, oluşan sıvı fazın gözenekler arasında hareket ederek, ilk ergime noktasında büyük boşluklar bıraktığını ve sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra bu bölgelerde büyük ve düzensiz gözenekler oluştuğunu görülmektedir.

#### 8.1.4. Kaplamaların makro incelemeleri ve kaplama kazanımın hesaplanması

Cr-NE kaplanmış numunelerin görünümü çıplak gözle incelenmiş, kaplamaların düzgün ve parlak olduğu gözlenmiştir. Kaplama yüzeyinde tabakalaşma, kalkma, çatlama olmadığı gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında 25 ve 45 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 50 °C sıcaklıkta yapılan kaplamaların parlak yüzey görüntüsü Şekil 8.1'teki farklı sıcaklıkta ve akım yoğunluklarında yapılan Hull cell testi sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Buna göre kaplama parlak görünüme sahip olması gerekmektedir.



Şekil 8.1. Akım yoğunluğu ve sıcaklığın değişmesi ile kaplama görünüşü [88]

Toz metal numunelerin kaplama öncesi işlemlerin ardından (Bkz. 4.5) Cr-NE parçacıklar ile kaplanmışlardır (Bkz. 4.7). Bu numunelerin kaplama öncesi ve sonrası kütleleri tartılmış, kütle artışı hesaplanmıştır. Kütle artış değerine bağlı olarak, cm<sup>2</sup>'deki ortalama krom kazanımı ve kaplama malzeme yüzdesi Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4. Toz metal numunelerin kaplanan malzeme miktarı

Numune kodu	Kaplama Alanı, (cm <sup>2</sup> )	Ort. Kaplamada Kazanılan malzeme miktarı, (g)	Ort. Kaplama kazanımı, (mg/cm <sup>2</sup> )	Ort. Kaplama malzeme miktarı, (%)
INT.Cr-NE. 0.25.45	15,06	0,242	16,069	1,12
INT.Cr-NE. 0.45.45	15,06	0,244	16,246	1,13
INT.Cr-NE. 5.25.45	15,06	0,224	14,896	1,03

INT.Cr-NE. 10.25.45	15,06	0,213	14,188	0,98
INT.Cr-NE. 25.25.45	15,06	0,293	19,478	1,34
INT.Cr-NE. 25.25.60	15,06	0,360	23,528	1,66
INT.Cr-NE. 25.45.45	15,06	0,335	22,288	1,55
INT.Cr-NE. 40.25.45	15,06	0,397	26,361	1,83

Çizelge 8.4. (devam) Toz metal numunelerin kaplanan malzeme miktarı



Şekil 8.2. Numunelerde ortalama nano elmas-krom kaplama miktarı

Şekil 8.2'de numunelere kaplanan nano elmas-krom miktarı grafik olarak gösterilmiştir. Numunelerde en az kaplama malzemesi INT.Cr-NE.10.25.45 numunelerine ve en çok kaplama miktarı INT.Cr-NE.40.25.45 numunelerine aittir. Şekilden görüldüğü gibi sabit nano elmas konsantrasyonlarda, artan akım yoğunluğu ile numunelerde kaplama miktarı artmıştır. Bu durum özellikle nano elmas partiküllerin kaplama banyosunda kroma ilave olmasıyla daha da belirginleşmiştir. Sabit nano parçacıklar konsantrasyonunda, artan kaplama süresi ile kaplamada kazanılan malzeme miktarı da artmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalarda, artan nano partiküllerin oranıyla numunenin kazandığı malzeme miktarında artış görülmüştür [9, 11, 23-25, 29]. Bu çalışmada INT.Cr-NE.5.25.45 ve INT.Cr-NE.10.25.45 numunelerin bu duruma uymadıkları görülmüştür. Bu durum kaplamadaki zeta potansiyeli, pH, karıştırma hızı ve akım yoğunluğu gibi etkenlerin bu konsantrasyonlar için uygun olmadıklarıyla ilişkilendirilebilir. Numunelerin kaplama kazanım prosesi Gugliemli modeli ile açıklanabilir (Bkz. 4.7.1).

Cr-NE kaplama, bazı yerlerde gözeneklere tam nüfuz edememiş ve dolayısı ile bu bölgelerde kaplamanın çok ince olduğu veya hiç kaplanmadığı görülmüştür. Ana malzemedeki pürüzlülük ve gözeneklilik yüzeyde yükseklik farklılıklarına neden olmuş, akım yoğunlaşmasının etkisi ile uniform bir kaplama oluşumunu engellemiştir [19], numunelerdeki kaplama kalınlık farklılığı bunun göstergesidir. INT.Cr-NE.25.25.45 numunelerine ait optik mikroskopta çekilen örnek kesit resimleri Resim 8.4'te görülmektedir.



Resim 8.4. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kesiti a) 500X büyütme b)1000X büyütme

# 8.1.5. Kaplanmış numunelerin yoğunluk ölçümü, gözeneklilik ve tane boyutu hesaplamaları

Saf krom ve krom-nano elmas kaplanmış numunelerde krom tane boyutu Intercept Metodu, yüzeydeki gözenek oranı SEM'den alınan görüntülerden ImageJ programı kullanılarak, numunelerin yoğunluğu (Bkz. Eş. 7.1) ve gözeneklik oranları (Bkz. Eş. 7.2) ile hesaplanmıştır. Numunelerin teorik yoğunlukları, nano elmas patiküllerin çok az olmasından dolayı göz ardı edilmiş, numunelerin kaplama kazanım oranları ve kromun yoğunluğu esas alınarak hesaplanmıştır. Hasaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 8.5'te verilmiştir. Numunelere ait SEM görüntüleri Resim 8.5 ile Resim 8.12 arasında görülmektedir.



Resim 8.5. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.6. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.7. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.8. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.9. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.10. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.11. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Resim 8.12. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeylerinin SEM görüntüleri

Numune	Yoğunluk	Kaplama Tane	Numunenin
Ivuillulle	$(g/cm^3)$	Boyutu (µm)	Toplam G.O.(%)
INT.Cr-NE.0.25.45	6,893	40,98	10,851
INT.Cr-NE.0.45.45	6,898	39,68	10,774
INT.Cr-NE.5.25.45	6,912	26,88	10,686
INT.Cr-NE.10.25.45	6,894	18,24	11,217
INT.Cr-NE.25.25.45	6,941	17,60	10,020
INT.Cr-NE.25.25.60	6,984	6,45	9,168
INT.Cr-NE.25.45.45	6,949	14,28	9,729
INT.Cr-NE.40.25.45	6,982	8,47	9,041

Çizelge 8.5. Cr-NE kaplamalardaki Cr tane boyutu ve kaplamadaki gözeneklilik oranları

Kaplanmış numunelerde en düşük gözenek oranı, INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinde %9,041 olarak ve en yüksek gözenek oranı INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinde %11,217 olarak hesaplanmıştır. Numunelerin mikro yapı incelemelerinde, tüm numunelerin yüzeylerinde çatlaklar görülmüştür. Ancak artan nano elmas konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle çatlakların kalınlığında, sayısında ve kromun tane boyutlarında azalma görülmüştür. Çatlakların kalınlık ve sayılarının azalması, nano elmas parçacıklarının krom tanelerinin aralarına girmesi ve boşlukları doldurması ve sonuç olarak daha düzgün yüzey oluşturması ile bağlanabilir. SEM ve AFM sonuçları bunu desteklemektedir.

Numunelerin tane boyutları 6,45 µm ile 40,98 µm arasında değişmiştir. En yüksek tane boyutu INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinde ve en düşük tane boyutu INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde görülmüştür. Kaplama da artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve kaplama süresi yüzeydeki krom kaplamada tane boyutunun küçülmesine neden olmuştur. Tane boyutlarındaki küçülme, taneleri oluşturan kristal boyutlarının düşmesi ve tane sınırlarının yakınlaşmaları ile ilişkilendirebilir. Bir elektrobiriktirme kaplamanın mikro yapısı ve tane boyutu, çekirdekleşme ile kristal büyümesi arasındaki çelişki ile tanımlanmaktadır. Ayrıca, NE taneleri, elektrokristalizasyon sürecinde büyüme merkezlerinin (çekirdeklenme) sayısını arttırarak, çekirdeklerin büyüme hızının azalmasına neden olmakta, sonuçta krom kristallerinde küçülme meydana gelerek ince taneli bir yapı oluşmasına sebebiyet vermektedir [101]. XRD analiz ve intercept tane boyutu hesaplama sonuçları bu hipotezi desteklemektedir.

SEM analizlerinde, elmas partikülleri gözlemlenememiştir. Bu patiküllerin homojen dağılım veya aglomerasyon durumlarını incelemek için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) veya elektron mikro prob analiz cihazı (EMPA) kullanılabilir.

#### 8.1.6. Kaplama kalınlığı hesabı

Kaplama kalınlıkları optik mikroskop ile numunelerin her biri için yapılan 10 ölçümde belirlenmiştir. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri Resim 8.13'te görülmektedir. Yapılan kaplama kalınlığı hesaplamaları Çizelge 8.6'da verilmiştir.



Resim 8.13. a) INT.Cr-NE.0.25.45, b) INT.Cr-NE.0.45.45, c) INT.Cr-NE.5.25.45, d) INT.Cr-NE.10.25.45, e) INT.Cr-NE.25.25.45, f) INT.Cr-NE.25.45.45, g) INT.Cr-NE.25.25.60, h) INT.Cr-NE.40.25.45 numunelerine ait ölçülen kaplama kalınlıkları
Numune Kodu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ort. K. Kalınlığı (ölçülen) (µm)
INT.Cr-NE. 0.25.45	14,68	14,83	15,32	15,66	17,53	17,02	20,31	17,39	18,74	18,93	17,041
INT.Cr-NE. 0.45.45	12,14	11,87	14,33	12,49	22,87	18,13	21,76	18,12	21,09	19,82	17,262
INT.Cr-NE. 5.25.45	14,26	16,03	13,93	13,85	19,02	18,29	16,38	18,21	20,23	19,41	16,961
INT.Cr-NE. 10.25.45	7,25	10,18	6,31	6,97	20,83	23,12	24,74	25,09	21,59	19,66	16,574
INT.Cr-NE. 25.25.45	13,57	14,98	12,4	11,46	22,46	25,93	21,88	23,74	22,19	19,92	18,853
INT.Cr-NE. 25.25.60	19,19	21,29	29,25	22,23	20,59	24,81	18,02	19,42	22,32	20,59	21,771
INT.Cr-NE. 25.45.45	11,00	8,19	10,88	7,37	23,57	27,88	21,11	26,13	24,51	29,59	19,023
INT.Cr-NE. 40.25.45	37,44	27,38	33,47	28,55	18,53	20,12	18,76	16,52	16,49	15,87	23,313

Çizelge 8.6. Numunelerin kaplama kalınlığı ölçümü ve ortalaması

Numunelerin ölçülen ve teorik kaplama kalınlıkları Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Numune Kodu	Ort. Kaplama Kalınlığı (ölçülen) (µm)	Kaplama alanı (cm <sup>2</sup> )	Ort. Kaplanan malzeme Miktarı, (g)	Kaplama Kalınlığı (teorik) (μm)
INT.Cr-NE.0.25.45	17,041	15,06	0,242	22,349
INT.Cr-NE.0.45.45	17,262	15,06	0,245	22,595
INT.Cr-NE.5.25.45	16,961	15,06	0,224	20,718
INT.Cr-NE.10.25.45	16,574	15,06	0,214	19,733
INT.Cr-NE.25.25.45	18,853	15,06	0,293	27,090
INT.Cr-NE.25.25.60	21,771	15,06	0,361	33,308
INT.Cr-NE.25.45.45	19,023	15,06	0,336	30,999
INT.Cr-NE.40.25.45	23,313	15,06	0,397	36,664

Çizelge 8.7. Numunelerin ölçülen, hesaplanan kaplama kalınlığı

Çizelge 8.7'de görüldüğü gibi numunelerin ortalama kaplama kalınlığı 16,574 ile 23,313 µm arasında değişmektedir. Numunelerde yapılan ölçüm ve hesaplamalarda ortalama kaplama kalınlığı en düşük INT.Cr-NE.10.25.45 ve en yüksek INT.Cr-NE.40.25.45 numunelerinde olduğu görülmüştür. Yapılan nano kompozit kaplama yönteminin elekrolitik olması, optik

mikroskop ve SEM'den alınan görüntülerinden de anlaşıldığı üzere kaplama kalınlıkları üniform dağılamamıştır. Elektrolitik kaplamalarda, keskin köşe ve kenarlar, kör delik, gözenek gibi ana malzeme yüzeyindeki farklılıklar, numunelerin ebatları, anota olan mesafe farklılığı homojen akım yoğunluğu dağılımını engellemektedir. Böylece kaplama kalınlıkları üniform olamamaktadır. Bu tez çalışmasında numunelerin yüzeylerinin gözenekli yapıda olmalarından dolayı kaplama kalınlıkları üniform olmamıştır.

Elektrolitik kaplanmış toz metal numunelerdeki kaplama oluşumu, elektrolitik kaplanmış üçgen profilli bir vidadaki kaplama oluşumuna benzetilebilir. Bir vidanın dişlerinin üst kısımlarının, anota yakın olması ve akım yoğunlaşmasının etkisiyle düz ve diş dibi bölgelerine göre daha kalın kaplanması ile '4 ve 6'nın kuralı' olarak bilinmektedir [19]. '4 ve 6' kuralı, matematik ile desteklenen bir kural değildir, ancak bilimsel yöntem veya teori kullanmadan tek başına deneyim veya gözlemden türetilen ampirik bir kuraldır. Şekil 8.3'te '4 ve 6'nın kuralı' olarak bilinen elektrolitik kaplama yapılmış bir vidanın yüzeyindeki kaplama kalınlığı farklılaşması görülmektedir. Buna göre diş üstündeki kaplama oluşum hızı, düz yerdekinin ve diş dibindekinin 6 katı hızdadır ve bu da diş açıklık dairesi çapının 4 kat yükselmesi anlamına gelmektedir. Genel kuralına göre ana malzemedeki *x* çapındaki bir delikte, 2*x* mesafesindeki derinliğe kadar kaplama oluşabilir. Bununla birlikte kör deliğin kaplama derinliği mesafesi *x* kadardır. Bu kurala göre daha büyük derinliklerde kaplama oluşamayacaktır [19, 98]. Nitekim, bu sorun karıştırma hızı ve/veya akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle giderilebilir.



Şekil 8.3. Elektrolitik kaplama yapılan vida için '4 ve 6'nın kuralı [19]

### 8.1.7. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerinde EDS analizi

Numenelerin yüzeylerinden alınan EDS alan analiz sonuçları Resim 8.14 ile Resim 8.22 ve Çizelge 8.8 ile Çizelge 8.16 arasında görülmektedir. Kaplanmış numunelerin kesitlerinden alınan EDS Çizgi sonuçları Resim 8.23 ile Resim 8.30 arasında verilmiştir.



Resim 8.14. INT. numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Cizelge 8.8.	INT. nui	nunesinin	vüzev	vinde	alan	EDS	analiz	sonuc	ları
çızerge 0.0. i		nunesiinii	yuzej	ymuc	aiaii	LDD	ananz	Sonuç	fair

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
Fe	88,53	63,84	2,71
С	8,71	29,21	0,67



Resim 8.15. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Çizelge 8.9. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	3,21	10,44	8,50
Cr	86,67	65,21	0,67



Resim 8.16. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

C' 1 0 10	DIT O DIT O 45 45	· · … ·	1 1 550	1. 1
(17elge X 10)	INT (r-NE () 45 45	numunesinin viizevi	nde alan EDS	analiz sonuclari
Ç120160 0.10.		inalitatiostititi yazeyt		ununz sonuştun

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	3,39	11,03	8,86
Cr	86,41	64,98	0,74



Resim 8.17. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Çizelge 8.11. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	4,06	13,01	8,48
Cr	86,14	63,76	0,78



Resim 8.18. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

(	<sup>~</sup> izeloe	8 1 2	INT	Cr-NF	10.25	45	numunesi	nin	viizev	vinde	alan	FDS	analiz	sonuc	ları
5	<i>y</i> IZCIGC	0.12.	IINI.	CI-IND	.10.25	.45	nununcsi	11111	yuzcy	muc	alall	EDS	ananz	sonuç	riarr

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	4,16	13,30	8,36
Cr	85,98	63,57	0,78



Resim 8.19. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Çizelge 8.13. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	4,44	14,05	8,79
Cr	85,26	62,38	0,85



Resim 8.20. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

	~							
1	Cizolgo 8 14	INT Cr NE 25.2	5 60 numunodi	nin miro	vindo olon	EINC A	moliz con	110 0 000
v	UIZCIEC 0.14. J	IINI.CI-INE.ZJ.Z	J.00 IIUIIIUIIESI		vinue alan	LDS	ananz son	uciali
	· · ·				2			5

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	6,38	19,24	6,39
Cr	83,15	57,90	0,78



Resim 8.21. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Çizelge 8.15. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	5,05	15,72	3,35
Cr	84,94	61,13	0,34



Resim 8.22. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analizi

Çizelge 8.16. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin yüzeyinde alan EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
С	6,69	19,96	5,25
Cr	82,83	57,07	0,64



Resim 8.23. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.24. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.25. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.26. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.27. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.28. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.29. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi



Resim 8.30. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kesitten EDS çizgi analizi

# 8.1.8. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin XRD analizleri

Toz metal numunelerinin mikro yapılarındaki bileşenler ve düzlemlerini ve kristal yapılarını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır.

# Kaplanmamış numunenin XRD analizi

Kaplanmamış numunenin mikro yapısındaki demirin varlığını gösteren XRD grafikleri Şekil 8.4'te verilmiştir. Demirin yüksek şiddetli (110) pikine (200) ve (211) pikleri eşlik etmişlerdir. Numunenin 2θ kırınım değerleri 06-696 numaralı kart ile demir pikleri uyum içersindedir.



Şekil 8.4. INT. numunesine ait XRD grafiği

#### Kaplanmış numunelerin XRD analizleri

Cr-NE kaplamış numunelerin mikro yapılarındaki elmas ve krom bileşikleri ve düzlemleri XRD garfikleri, Şekil 8.5'te verilmiştir. Cr-NE kaplamaların 2θ kırınım değerleri 06-675 numaralı kart ile elmas pikleri ve 06-694 numaralı kart ile krom pikleri örtüşmektedir.



Şekil 8.5. Kaplanmış numunelerin XRD grafiği

XRD grafikleri elektrolitik Cr-NE kaplamanın tek fazlı bir matristeki katı bir çözeltiden oluştuğunu anlatmaktadır (Bkz. Saf Cr XRD grafikleri). Grafiklerde, nano elmas parçacıkları (111) piklerinde görülmüştür. Bu pikler kaplamalardaki nano elmas partiküllerin krom içine yerleştiğini göstermektedir. Saf krom kaplanmış numunenin pikleri (110), (200) ve (211) düzlemlerinde görülmektedir. Saf krom kaplanmış numunelerde Cr (200) kırınım piki kromnano elmas kaplanmış numunelere göre daha şiddetlidir. Kristallografik oryantasyonun bu modifikasyonu başta mikrosertlik olmak üzere kaplamanın mekanik özelliklerinin belirlenmesinde etkin rol oynamaktadır [23, 25, 101]. Saf krom kaplamaya göre Cr-NE kompozit kaplamadaki kromun (211) kırınım pikleri daha şiddetli ve daha geniştir. Nano elmas parçacıkların konsantrasyonları düştükçe (200) piki şiddet ve keskinlik kazanmıştır. Cr-NE kaplamadaki (211) piklerinin şiddetlenmesi, krom içerisine elmas nano parçacıklarının dağılmasıyla dokuyu (200) moddan polikristal (211) moduna modifiye ettiğini gösteren dağınık (211) yönelimi ile bağlantılı olabilir. Cr-NE kaplanmış numunelerin (200) ve (211) piklerinin meydana geldikleri 20 kırınım açıları, saf krom pikine göre farklılık göstermiştir. Bu Bragg açısındaki farklılık nano kompozit kaplama işleminin doku deformasyonun değişmesi ile ilişkilendirilebilir. Grafiklerde krom ve elmas piklerinin dışışnda herhangi bir pike rastlanmamış olması, nano kompozit kaplama işleminin fiziksel olduğunu kanıtlamıştır.

Cr-NE kaplanmış numunelerin XRD kırınım açları (2θ) ve FWHM değerleri Origin programı yardımıyla (211) pikinden hesaplanmıştır. Numunelerin kristal tane boyutları Scherrer eşitliğinden (Bkz. Eş. 7.4) hesaplanarak Çizelge 8.17'de verilmiştir. Numunedeki FWHM (β) değeri arttıkça kristal boyutunda düşüş görülmüştür.

Numuno	FWHM (B)	20	Cr krista	l boyutu
Inumune	г үүнм (р)	20	nm	Å
INT.Cr-NE.0.25.45	1,15298	81,89195	15,92115	1,592115
INT.Cr-NE.0.45.45	1,15317	81,89200	15,91854	1,591854
INT.Cr-NE.5.25.45	1,19675	81,90403	15,34026	1,534026
INT.Cr-NE.10.25.45	1,25359	81,84961	14,63867	1,463867
INT.Cr-NE.25.25.45	1,25935	81,88450	14,57556	1,457556
INT.Cr-NE.25.25.60	1,27888	81,82841	14,34689	1,434689
INT.Cr-NE.25.45.45	1,45755	81,78951	12,58451	1,258451
INT.Cr-NE.40.25.45	1,37159	81,98165	13,39267	1,339267

Çizelge 8.17. Kromun kristal tane boyut hesaplamaları

Saf Cr ve Cr-NE kaplamanın XRD grafikleri, krom kristal boyutlarının, saf krom kaplamaya göre NE parçacıklarının krom içerisine dahil edilmesi ile azaldığını göstermektedir. Nano elmas parçacıklarının kaplama banyosuna eklenmesiyle, çekirdekleşme alanı artar ve kompozit kaplamalardaki kromun kristal büyümesi kaplama işleminde kısıtlanır.

## 8.1.9. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin AFM analizleri

Numunelerin yüzey morfolojilerinin detaylı inceleme amacı ile kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin atomik kuvvet mikroskopu ile  $1x1 \ \mu m^2$  lik bir alandan R<sub>a</sub> yüzey pürüzlülük, RMS yüzey pürüzlülük dağılımı, R<sub>Ku</sub> Kurtosis ve R<sub>Sk</sub> Skewness değerleri hesaplanmış ve yüzeylerin 3 boyutlu topografyaları çekilmiştir. Numunelere ait 3 boyutlu yüzey

topografyaları Resim 8.31 ile Resim 8.39 arasında göülmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{Sk}$  ve  $R_{Ku}$  değerleri Çizelge 8.18'te verilmiştir.

Numune	R <sub>a</sub> ,(nm)	$R_q$ ,(nm)	R <sub>Sk</sub>	R <sub>Ku</sub>
INT.	5,04201	6,622317	0,3859152	4,206506
INT.Cr-NE.0.25.45	2,879405	3,682541	0,2852227	4,010196
INT.Cr-NE.0.45.45	2,866403	3,813977	-0,4017654	4,108934
INT.Cr-NE.5.25.45	4,471018	5,843366	0,6757478	4,945079
INT.Cr-NE.10.25.45	4,46587	5,806671	-0,1191019	3,463183
INT.Cr-NE.25.25.45	2,233953	2,933202	0,4107327	4,385371
INT.Cr-NE.25.25.60	0,6844472	0,8980826	0,03034114	4,860471
INT.Cr-NE.25.45.45	2,125082	2,654299	0,076913	2,855505
INT.Cr-NE.40.25.45	2,548089	3,412842	-0,142347	4,692082

Çizelge 8.18. Numunelerin AFM analiz sonuçları



Resim 8.31. INT. numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.32. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.33. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.34. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.35. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.36. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.37. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.38. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin AFM görüntüleri



Resim 8.39. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin AFM görüntüleri

Çizelge 8.18'den göründüğü üzere kaplanmış numunelerede en düşük  $R_a$  değeri INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 0,6844472 nm olarak ve en yüksek INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde 4,471018 nm olarak, en düşük  $R_q$  değeri INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 0,8980826 nm olarak ve en yüksek INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde 5,843366 nm olarak gözlenmiştir. Cr-NE kaplanmış numunelerde 5 ve 10 g.l<sup>-1</sup> nano elmas partikül konsantrasyonları dışında tüm numunelerin yüzey pürüzlülük ve pürüzlülük dağılım değerleri saf krom kaplamaya göre düşüktür.

# 8.1.10. Kaplanmamış ve kaplanmış toz metal numunelerin sertlik testi

Bu tez çalışmasında kaplanmamış numunelerin makro ve mikro sertlik testi yapılmıştır. Kaplanmış numunelerin mikro sertlik testi yapılmıştır.

## Kaplanmamış numunelerin makro sertlik ölçümü

Toz metal numunelerin ortalama HRB makro sertlik sonuçları Çizelge 8.19'da görülmektedir.

Numune		Ölçüm numarası										
kodu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	HRB	
INT.	59,5	58,1	56,5	56,8	54,4	56,6	52,4	57,2	55,4	56,9	56,38	

Çizelge 8.19. Toz metal numunelerin makro sertlik değeri

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mikro sertlik değerleri 15 sn süresince 50 g yük altında (HV 0,05) 10 farklı yerden ölçüm alınarak hesaplanmıştır. Numunelerin Vickers mikro sertlik sonuçları Çizelge 8.20'de görülmektedir. Mikro sertlik sonuçları grafik halinde Şekil 8.6'de verilmiştir.

					Ölçüm 1	numarası					Ort.
Numune	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	HV 0,05
INT.	149,9	171,9	162,1	135,0	163,4	121,0	135,0	129,5	155,8	146,7	147,00
INT.Cr-NE. 0.25.45	428,6	506,2	438,3	485,4	512,3	496,9	531,0	518,6	472,4	477,3	486,70
INT.Cr-NE. 0.45.45	502.8	528.1	442.3	430.2	541.2	479.6	467.3	509.1	465.7	491.5	485.78
INT.Cr-NE. 5.25.45	503,6	476,4	532,5	483,5	538,8	543,2	529,7	518,9	482,6	476,1	508,53
INT.Cr-NE. 10.25.45	499,9	525,6	486,3	499,7	512,8	560,5	531,2	492,5	528,7	527,8	516,50
INT.Cr-NE. 25.25.45	569,8	592,9	650,3	522,1	532,4	568,9	671,1	545,2	632,9	522,2	580,78
INT.Cr-NE. 25.25.60	575,2	635,9	602,3	637,5	591,2	579,8	610,8	630,1	626,8	632,6	612,22
INT.Cr-NE. 25.45.45	583,5	480,4	575,6	583,9	514,1	606,3	667,4	586,7	592,6	618,2	580,87
INT.Cr-NE. 40.25.45	656,8	612,4	652,2	680,1	672	560,9	578,3	610,5	592,6	589,7	620,55

Çizelge 8.20. Numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri



Şekil 8.6. Numunelerin yüzey mikro sertlik değerleri

Çizelge 8.20 ve Şekil 8.6'den görüldüğü gibi kaplanmış numunelerde, nano elmas parçacıklarının krom içinde dağılımı sağlanarak sertlik geliştirilmiştir. En düşük mikro sertlik değeri INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde ve en yüksek mikro sertlik değeri INT. Cr-NE.40.25.45 numunesine aittir. 40 g.1<sup>-1</sup> konsanrasyonunda nano elmas parçacıklarının kaplamaya katılmasıyla, mikro sertlik değeri saf krom kaplamaya göre 1,27 kat ve kaplamasız numuneye göre 4,22 kat artmıştır. Artan nano elmas parçacık konsantrasyonu ve kaplama süresi ile mikro sertlik değeri artmıştır. Bu literatürdeki yaptıkları çalışmalar ile uyum sağlamaktadır [7, 9, 11, 23, 24, 25, 29]. Aynı nano elmas partikül konsantrasyon oranı ve aynı kaplama süreli numunelerde, kaplama banyosundaki akım şiddetinin mikro sertlik değerinde etken bir faktör olmadığı görülmüştür. Bu Gidikova ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma ile uyumludur [26].

Metal ve alaşımları güçlendirilmeye yönelik mekanizmalar aşağıdaki gibi tanımlanabilir: a) Gerilme sertleştirmesi b) Tane sınırı güçlendirme ve tane boyutu azaltma c) Dispersiyon sertleştirmesi d) Katı çözelti sertleştirmesi e) Kristal yönlendirme (f) Yaşlandırma. Ancak, nano kompozit kaplamalarda, sertlik, b, c ve e mekanizmaları ile kazanılır. Gerilme sertleştirmesinde, komşu tanelerde deformasyonun uyumluluğu ve dolayısıyla yüksek gerinim sertleşme oranı için, 5 bağımsız kayma sisteminin çalışmasını içeren çoklu kayma gereklidir. Tane boyutunu azaltarak sertleştirme işleminde, Hall-Petch denklemine göre sertleştirmeye katkıda bulunan tane küçültme kuvveti aşağıdaki gibi açıklanabilir;

$$HV = 3\sigma_{v}$$
(8.1)

$$\sigma_{\rm v} = \sigma_0 + k d^{\frac{1}{2}} \tag{8.2}$$

Denklemde;  $\sigma_y$  akma gerilmesi,  $\sigma_o$  sürtünme gerilmesi, k malzemeye özgü sabit ve d ortalama tane çapıdır. Şekil 8.7 Hall-Petch etkisini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 8.7. Hall-Petch etkisinin şematik görüntüsü

Tane sınırının güçlendirilmesinde, tane sınırları kristal kusurları yayılımını engelleyen sabitleme noktaları gibi davranır. Birbiri yanındaki tanelerin kafes yapısı yönlendirme bakımından farklı olduğundan, kristal kusurlarının yön değiştirmesi ve yan taneye hareket etmesi için daha fazla enerji gerekir. Bu kusurların hareketi engellendiğinde plastisitenin başlangıcı engellenecek ve böylece malzemenin akma direnci artacaktır. Orowan mekanizması ile dispersiyon sertleştirme aşağıdaki gibi açıklanabilir;

$$r = \frac{D - d}{2}$$
(8.3)

$$\sigma_{y} = \frac{Gb}{r}$$
(8.4)

$$\tau_0 = \frac{Gb}{2r} \tag{8.5}$$

Denklemde; G matrisin kayma modülü, b dislokasyon Burger vektörü,  $\tau_0$  mikro yapı engelleri (Cr-ND) içindeki bloklar arasındaki yer değiştirmeyi hareket ettirmek için gereken kayma gerilmesi, D iki parçacıkların merkezleri arasındaki mesafe ve d, ortalama parçacık çapıdır. Saf krom için, G=115 GPa ve b=0,2884 nm olarak alınır [28]. Şekil 8.8'de Orowan dispersiyon sertleştirme mekanizmasına göre geniş ayrılmaış nano parçacıklar arasında dislokasyonun geçiş aşamaslarının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 8.8. Orowan dispersiyon sertleştirme mekanizmasının şematik görüntüsü [83]

Şekil 8.8'den görüldüğü üzere ikinci çizgi eğilmeye başlamış, 3. çizgide kritik eğilme oluşmuştur. Dislokasyon, eğri yarıçapında azalma olmadan, zıt işaretli dislokasyonla karşılaşana kadar ileriye doğru taşınabilir. 4. çizgide zıt yönlerdeki dislokasyonlar birbirleriyle karşılaşır ve birbirlerini yok ederler. Daha sonra orijinal dislokasyon hareketine devam etmek için serbest kalır [19, 28].

Cr-NE kompozit kaplamaların sertliklerindeki artış, Cr matrisinde üniform dağılmış nano elmas parçacıklarının, krom tanelerinin büyümesini ve matrisin bir yükleme esnasındaki plastik deformasyonun ve tane boyutu büyümesini engelleyebileceği dispersiyon sertleştirme etkileri ile açıklanabilir. Kompozit kaplamalarda nano elmas partikül oranı arttıkça, bu etkiler daha da güçlenir, böylece nano elmas partikül içeriğinin artmasıyla birlikte Cr-NE kompozit kaplamaların mikro sertlik değerleri artar. Nanokompozit kaplamalar için, dispersiyon sertleştirmeden gelen katkı, kaplamalardaki nano elmas parçacıklarının düzgün ve üniform dağılımına bağlı olarak daha fazladır. Nano parçacıklar, ince boyutlara sahiptirler. Kaplamaya nano elmas parçacıklarının katılması, ikinci fazın bariyer görevi görerek sertleşme mekanizmasını harekete geçirir. Bu da malzeme mikroyapısında dislokasyon hareketinin yapı içine dağıtılan sert nano elmas parçacıklar tarafından engellenmesiyle kaplamada sertlik artışına sebebiyet verir ve plastik deformasyonu daha zor olacağı anlamına gelmektedir.

#### 8.1.11. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin aşınma testi

Kaplanmamış, kaplanmış numunelerin ve aşındırıcı malzemenin aşınma testleri süresince kütle kayıpları, ortalama yüzey pürüzlülük, yüzey pürüzlülük dağılım ve aşınma oranı değerleri (Bkz. Eş. 7.9) hesaplanmıştır.

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ve aşındırıcı malzemenin kütle kayıpları Çizelge 8.21 ile Çizelge 8.22 ve Şekil 8.9 ile Şekil 8.10 arasında gösterilmiştir. Numunelerin aşınma oranları Çizelge 8.23 ve Şekil 8.11'te verilmiştir. Aşınma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük ve pürüzlülük dağılım değerleri Çizlge 8.24 ile Çizelge 8.25 ve Şekil 8.12 ile Şekil 8.14 arasında verilmiştir.

(	Cizelge 8.21	. Kaplanmamı	ş ve kar	olanmış	numunelerin	kütle	kayıpları
	, 0	1	, I	•			

Δm (mg)	INT.	INT. Cr-NE. 0.25.45	INT. Cr-NE. 0.45.45	INT. Cr-NE. 5.25.45	INT. Cr-NE. 10.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.60	INT. Cr-NE. 25.45.45	INT. Cr-NE. 40.25.45
10 m	13,3	5,8	5,7	5,2	4,6	3,3	2,9	3,1	2,7
40 m	31,7	9,4	9,6	8,4	8,3	5,9	5,8	6,1	5,2
90 m	59,2	17,5	17,8	13,1	12,5	10,4	10,1	10,1	9,8



Şekil 8.9. Kaplanmamış numunenin kütle kayıpları



Şekil 8.10. Kaplanmış numunelerin kütle kayıpları

Çizelge ve Şekilden göründüğü gibi Cr-NE kaplanmış numunelerde en düşük kütle kaybı INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinde 17,7 mg ve en yüksek kütle kaybı INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde 26,7 mg olarak gözlenmiştir. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinde 32,7 mg, INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinde 33,1 mg kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durumda 40 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonunda kaplanan numunenin saf krom kaplı numuneye göre 1,84 kat aşınmaya dirençli olduğu tesbit edilmiştir. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinde 19,6 mg, INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinde 19,3 mg ve INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 18,8 mg

kütle kaybı gözlenmiştir. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin saf krom kaplı numuneye göre 1,71 kat aşınmaya dayanıklı olduğu tesbit edilmiştir.

Artan nano elmas konsantrasyonu ile kütle kaybı azalmıştır. Nano elmas kaplı numunelerin grafiklerine bakıldığında deney süresince kütle kaybının lineer bir şekilde artığı gözlenmiştir. Saf krom kaplanmış numunelerde 40 metreden sonra bu grafiğin eğiminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum Cr-NE kaplanmış numunelerin saf krom kaplanmış numunlere göre daha sabit sürtünme katsayısı sergiledikleriyle ilişkilendirilebilir. Aynı nano elmas konsantrasyonda kaplamada artan akım yoğunluğunun numunenin aşınma davranışını az da olsa olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu durum numunelerin çok yakın sertlik değerlerinde olmalarından kaynaklanabilir. Artan kaplama süresi ile numunenin kaplama kalınlığı artmış, dolayısıyla aşınma ve sürtünmeye karşı direnci artmıştır.

Çizelge 8.22. Aşındırıcı mazlzemenin kütle kayıpları

ΔM (mg)	INT.	INT. Cr-NE. 0.25.45	INT. Cr-NE. 0.45.45	INT. Cr-NE. 5.25.45	INT. Cr-NE. 10.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.60	INT. Cr-NE. 25.45.45	INT. Cr-NE. 40.25.45
10 m	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40 m	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0,2
90 m	0	0	0	0	0	0,1	0,2	0,1	0,3

Çizelge 8.22'den görüldüğü gibi aşındırıcı malzemenin yüksek sertlik değerlikli olmasından dolayı pek fazla kütle kaybı olmamıştır. Aşındırıcının en yüksek kütle kaybı INT.Cr-NE.40.45.45 numunesiyle sürtünmede gözlenmiştir. Bu durum aşınan numunelerin artan nano elmas partikül oranıyla kazandıkları sertlik ve aşınma direnci ile ilişkilendirebilir.

Çizelge 8.23. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin toplam aşınma oranları

Wr (mm <sup>3</sup> /m) X10 <sup>-8</sup>	INT.	INT. Cr-NE. 0.25.45	INT. Cr-NE. 0.45.45	INT. Cr-NE. 5.25.45	INT. Cr-NE. 10.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.60	INT. Cr-NE. 25.45.45	INT. Cr-NE. 40.25.45
10 m	1,7008	0,7372	0,7502	0,6719	0,5924	0,4278	0,3772	0,4027	0,3517
40 m	1,0134	0,3104	0,3037	0,2714	0,2672	0,1912	0,1886	0,1981	0,1693
90 m	0,8411	0,2558	0,2515	0,1881	0,1789	0,1498	0,1460	0,1458	0,1418



Şekil 8.11. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin aşınma oranları

Çizelge 8.23 ve şekil 8.11'den görüldüğü gibi kaplanmış numunlerde en düşük aşınma oranı INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinde ve en yüksek aşınma oranı INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinde gözlenmiştir. 25 A/dm<sup>2</sup> ve 45 dakika kaplanan numunelerde artan NE partikül oranıyla, aşınma oranları saf krom kaplamaya göre sırasıyla 1,36 , 1,43 , 1,70 , 1,80 kat azalmıştır. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinde ise saf kroma göre aşınma oranı 1,72 kat düşmüştür.

$\alpha$ 1 0 0 1	17 1	1 5	1	1	• ••	··· ·· ì	••••	1 ~ 1	
$\mathbf{I}$ 170000 X $1/1$	K anianmamic	Ve kan	lonmic n	umuneler	10 $0.7$	$n_{11}r_{11}z_1$	שוווני	degeri	or
CIZCIEC 0.2T	Nathannanns	ve kab.	iannins n	unnuncier.		Duruza	ulun	ucech	
3		F				r ····			

Ra (µm)	INT.	INT. Cr-NE. 0.25.45	INT. Cr-NE. 0.45.45	INT. Cr-NE. 5.25.45	INT. Cr-NE. 10.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.60	INT. Cr-NE. 25.45.45	INT. Cr-NE. 40.25.45
0 m	1,57	1,56	1,54	1,51	1,36	1,19	0,78	1,15	0,92
10 m	1,82	1,43	1,50	1,38	1,22	1,10	0,64	1,04	0,87
40 m	1,90	1,34	1,36	1,16	1,06	0,99	0,59	0,92	0,84
90 m	1,98	1,12	1,16	0,82	0,73	0,84	0,56	0,86	0,80



Şekil 8.12. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

Çizelge 8.24 ve şekil 8.12'den görüldüğü gibi aşınma öncesi kaplanmış numunlerde en düşük yüzey pürüzlülük değeri INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 0,78 µm ve en yüksek yüzey pürüzlülük değeri INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinde 1,56 µm olarak, aşınma test sonrası bu değerler en düşük INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 0,56 µm ve en yüksek INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinde 1,16 µm olarak gözlenmiştir. Kaplanmış numunelerde kayma mesafesinin artmasıyla yüzey pürüzlülük değerleinde düşüş gözlenmiştir. Artan nano elmas konsantrasyonu ile grafiklerin eğimide azalmıştır. Bu durum nano parçacıkların krom kaplama tabakasında homojen dağılımı ve boşlukları doldurmasından dolayı sergiledikleri sabit sürtünme katsayısı ve nano elmas partiküllerin bariyer ve katı yağlayıcı görevini yapmaları ile ilişkilendirilebilir. 25 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrayonuna kadar, artan NE oranıyla yüzey pürüzlülük değerleri düşmüştür. Bu oranın üstünde yüzey pürüzlülük değerl artmaya başlamıştır. Bu durum kaplamada oluşan muhtemel topaklanma veya heterojen dağılım ile açıklanabilir. AFM sonuçları bu hipotezi desteklemektedir.

Kaplanmamış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri artan kayma mesafesiyle artmıştır. Bu durum kaplanmamış numunenin aşınma türünün abrasif olmasının yanısıra adhesif olmasıyla ilişkilendirilebilir. Aşınma sonrası çekilen SEM resimleri bunu kanıtlamaktadır (Bkz. Resim 8.42).

Birbiri üzerinde kayan yüzeylerden biri diğerinden daha sert ise, sert yüzeyin pürüzleri daha yumuşak yüzey içine nüfuz eder veya sürülür/çizilir ve kesme kuvveti aşılırsa yüzey üzerinde oluklar üretir. İki pürüzlü yüzeyin birbiri üzerinde kayması, yüzeylerin mikro veya

makro mekanik kilitlemesi ile sonuçlanabilir. Kayma sırasında kilitlenme, yüzeylerin birisinin çizilmesine neden olur (Hareketi sürdürmek için çizilmenin yer değiştirmesi, belirli bir sürtünme kuvveti gerekmektedir). Oluşan oluklar, sadece sürtünme kuvvetini arttırmakla kalmaz, aşınma parçacıkları da oluşturur; bu da sürtünme ve aşınmayı arttırır. İki pürüzlü yüzey ve / veya sıkışmış metal ve seramik çifti durumunda, deformasyon terimi oluk açma veya çatlama için gerekli gücü oluşturur ve yüzeylerde adezyonun baskın olduğu görülür. Sürtünme sırasında yalnızca en yüksek pürüzlülük yumuşak yüzey ile temas halindedir. Bu nedenle, yük destek alanı normal yükü destekleyen Aı, aşağıda verilen denklemden elde edilmektedir. Sürtünme kuvveti, çizilmiş (oluklu) alan (AP) tarafından desteklenir. Şekil 8.13'te bir silindirik sert aşındırıcı ile yumuşak numunenin aşınma ilerlemesi şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde W aşındırıcının numuneye uyguladığı kuvveti, P gerilim ve F sürtünme kuvveti, R aşındırıcını yarıçapı, d aşındırıcının yumuşak yüzeyin üzerinde oluşturduğu oyuk/çizik derinliği, A<sub>l</sub> ve A<sub>P</sub> oluşan oyuğun alanıdır.



Şekil 8.13. Silindirik sert aşındırıcı ile yumuşak numunenin aşınma ilerlemesinin şematik görüntüsü [103]

$$A_{l} = \frac{1}{2} \pi R^{2}$$
(8.6)

$$A_{p} = \frac{1}{2} (2Rd) = R^{2} \tan\theta$$
(8.7)

$$W=PA_{t}$$
(8.8)

 $F=PA_{p}$ (8.9)

$$\mu_{\rm P} = \frac{F}{W} = \frac{A_{\rm P}}{A_{\rm P}} \tag{8.10}$$

$$\mu_{\rm P} = \left[\frac{1}{2({\rm R}/{\rm d})-1}\right]^{1/2} \tag{8.11}$$

$$\mu = \mu_a + \mu_p \tag{8.12}$$

Eşitlik 8.12'den göründüğü gibi, kaplanmamış numunelerde adezyon aşınması sürtünme katsayısının artmasına neden olmaktadır.

R <sub>q</sub> (µm)	INT.	INT. Cr-NE. 0.25.45	INT. Cr-NE. 0.45.45	INT. Cr-NE. 5.25.45	INT. Cr-NE. 10.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.45	INT. Cr-NE. 25.25.60	INT. Cr-NE. 25.45.45	INT. Cr-NE. 40.25.45
0 m	1,16	1,56	1,61	1,29	1,05	1,06	0,75	1,01	0,98
10 m	2,05	1,48	1,50	1,23	0,92	1,01	0,72	0,96	0,93
40 m	2,11	1,32	1,27	0,98	0,85	0,92	0,69	0,87	0,88
90 m	2,19	1,25	1,24	0,76	0,80	0,86	0,63	0,78	0,73

Çizelge 8.25. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük dağılım değerleri



Şekil 8.14. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük dağılım değerleri

Çizelge ve şekilden görüldüğü gibi aşınma deney öncesi en düşük yüzey pürüzlülük dağılım değeri INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 0,75  $\mu$ m ve en yüksek INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinde 1,61  $\mu$ m olarak, aşınma deney sonrası bu değerler en düşük INT.Cr-NE.25.45.60 numunesinde 0,63  $\mu$ m ve en yüksek INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinde 1,25  $\mu$ m olarak gözlenmiştir. Aşınma öncesi saf krom kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük dağılım değerleri Cr-NE kaplanmış numunelere göre daha yüksektir. Bu durum saf krom

kaplamada oluşan çatlak ve gözeneklerin Cr-NE kaplanmış numunelere göre büyük ve daha fazla olması ile ilişkilendirilebilir. Bunu SEM resimleri desteklemektedir (Bkz. Resim. ). 25 g/l nano elams parçacıkların konsantrasyonuna kadar, artan NE oranıyla yüzey pürüzlülük dağılım değerleri düşmüştür. Bu durum nano elmas oranı düşük olan numunelerde, aşınmada kütle kaybının daha yüksek olmasından şiddet kazanmıştır. Bu oranın üstünde yüzey pürüzlülük değeri artmaya başlamıştır. Bu durum kaplamada oluşan muhtemel topaklanmaya bağlanabilir. AFM sonuçları bu teoriyi desteklemektedir.

Aşınma hacmi eğrilerinin üç temsili tipi Şekil 8.15'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 8.15. Aşınma tiplerinin eğrileri

Tip I, bütün aşınma boyunca sürekli sabit aşınma hacmi gösterir. Tip II, başlangıçta yüksekten düşük aşınmaya ve daha sonra sabit aşınma hacmi ile ilerler. Bu tür aşınma metallerde oldukça sık görülür (Chiou ve ark., 1985). Tip III, düşük aşınmadan yüksek bir aşınmaya kadar şiddetli geçişi gösterir. Yorulma ve çatlama bu tip aşınma için örnek verilebilir. Bu tür aşınma seramik malzemeler ve yüzeysel işlem görülmüş parçalarda yaygındır (Cho ve ark., 1989). Şiddetli aşınma öncesi kayma miktarı, çatlamanın başlatıldığı periyottur ve yüzeyin kalitesi, malzeme özellikleri ve sürtünme koşullarına bağlıdır. Öte yandan, aşınma yüzeylerinde pürüzlülük eğrilerinin üç temsili tipi Şekil 8.15 b'de gösterilmektedir. Tip I'de, yüzeydeki pürüzlülüğü belli bir değere kadar artar daha sonra sabit bir değerde kalır. Tip III, yüzey pürüzlülüğünün ilk çalıştırmada azaldığı ve daha sonra sabit aşınmayı göstermektedir. Bu tip genellikle yüzey kaplamalarında, lepleme ve yüzey parlatma işlemlerinde gözlemlenir [102]. Numunelerin aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri Resim 8.40 ile Resim 8.48 arasında görülmektedir.



Resim 8.40. INT. numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.41. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.42. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.43. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.44. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.45. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.46. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.47. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X



Resim 8.48. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin aşınma sonrası SEM görüntüsü; a) 100X b) 1000X

SEM görüntüleri Cr kaplamanın aşınma izi, belirgin ve derin aşındırıcı çizgi, sığırık, sürtünme ve kayma yönüne paralel yüzeyde oluşan bazı aşınma kalıntıları görülmektedir. Oysaki, Cr-NE kompozit kaplamaların aşınmış yüzeyleri üzerindeki oyukların daha yüzeyselleşmiş ve büyük ölçüde azaldığı görülmüştür.

Nano elmas partiküllerin krom kaplama içersinde üniform dağılıması veya aglomerasyonu, Cr-NE nanokompozit kaplamanın aşınma direncini arttırmasına katkıda bulunduğu görülmüştür. Mikro sertlik değerinde artış ile birlikte Cr-NE nanokompozit kaplamaların asınma oranındaki azalma, Cr kaplamayla karsılaştırıldığında anlaşılmıştır. Ayrıca, nano elmas partiküllerin kaplamaya dağılmaları, Cr tane kristal tanesi boyutunu düşürür ve parçacıklar ve kaplamalar arasındaki bütünlüğü arttırmak için Cr matrisinin boşluklarını doldurur. Bu etkenler nispeten pürüzsüz ve daha kompakt yüzey ve daha düşük sürtünme katsayısı üretir. Sürtünme ve aşınma esnasında, Cr-NE kaplamalar daha büyük temas gerilimine dayanabilir ve sert fazlı NE parçacıklarının desteğinden dolayı kolayca bastırmaz. Cr matrisinin tane boyutunun küçülmesiyle yük taşıma kabiliyeti ve plastik deformasyon direnci artar. Kaplama kalınlığı sert fazlı NE parçacıklarının desteklemesiyle kolayca azalmaz ve Cr matrisinin tane küçülmesiyle yük taşıma kabiliyeti ve plastik deformasyon direnci artar. Elmas nanoparçacıklarının dispersiyon sertleştirme etkisi, aşınma testi sırasında tane hareketlerini ve tane sınır göçünü engeller. Aynı zamanda, katılan elmas nanoparçacıkları sürtünme işlemi sırasında krom matrisin dışına çıkarak, matristen aktarılan yükleri taşırlar ve sonuç olarak kayma esnasında üretilen ısının neden olduğu yüksek sıcaklıktaki termal plastik deformasyon ve sürtünme aşınması miktarı azaltılır. Aşınma nedeniyle matrisden kopan nano partiküller katı yağlayıcılar gibi davranırlar. Bu sebeplerden dolayı Cr-NE kaplamalı nanokompozitlerin, saf Cr kaplamalara göre daha düşük sürtünme katsayısı ve daha iyi aşınma direnci sergilemektedirler. Bu, kompozit kaplamaların tribolojik performansının artmasına neden olur.



Şekil 8.16. Cr-NE kaplamanın aşınma deneyideki şematik görüntüsü

Cr-NE kompozit kaplamanın kütle kaybı saf Cr kaplamadan daha düşüktür. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre, numunelerde oluşan kütle kaybı, malzeme sertliği ile ters orantılıdır. Bu durum, niteliksel olarak Archard denklemiyle açıklanabilir. Archard aşınma denklemi kayma aşınmasını tanımlamak için kullanılan basit bir modeldir ve sertlik temasının teorisine dayanmaktadır. Archard denklemi, aşınmaya bağlı olarak çıkarılan parçacıkların hacminin, sürtünme kuvvetleri tarafından yapılan iş ile orantılı olduğunu tanımlamaktadır.

$$Q = \frac{KWL}{H}$$
(8.13)

Denklemde;

- Q: üretilen aşınma yerinin veya kopan parçacıkların toplam hacmidir
- K: boyutsuz sabit
- W: toplam normal yük
- L: kayma mesafesi
- H: en yumuşak temas yüzeylerinin sertliğidir.

Archard'ın teorisi, ideal kayma koşulları ile sınırlıdır. Bu teoride, çatlak çekirdeğinin oluşum süreçleri ve daha sonraki ilerlemesi, tokluk ve kaplama kalınlığı ihmal edilmektedir. Krom kaplamaların aşınma davranışı, sert, kırılgan özelliklerin ve bu kaplamaların çatlak morfolojisinin bir sonucudur. Bu nedenle, bu kaplamanın düşük aşınma direnci, yüksek kalıntı gerilmeler ve kromun kırılgan doğasından kaynaklanabilir. Bu kaplama filmlerinde çok sayıda mikro çatlak varlığı aşınma sırasında çatlakların daha kolay büyümesine ve daha yüksek aşınma kayıplarına neden olmaktadır.

# 8.1.12. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

Tafel ekstrapolasyonu ölçümü %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmış ve bu eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ , V), korozyon akım yoğunluğu ( $I_{kor}$ , A/cm<sup>2</sup>), potansiyel direnci  $R_p$  (Ohm), anodik ve katodik Tafel sabitleri ( $\beta_a$ , $\beta_k$ ) ve korozyon hızı ( $r_{kor}$ , mm/yıl) değerleri IviumSoft program ile hesaplanmıştır.

#### Kaplanmamış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümü

Kaplanmamış toz metal numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.17'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.26'da verilmiştir.



Şekil 8.17. INT. numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.26. INT. numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K, hızı (mm/yıl)
-0,6779	5,61E-06	2696	0,013	0,012	0,065

# Kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümü

Nano elmas parçacık takviyeli krom kaplanmış toz metal numunelerinin korozyon testleri %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır.

INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

25 (A/dm<sup>2</sup>) akım yoğunluğunda, saf krom kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.18'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.27'de verilmiştir.



Şekil 8.18. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.27. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor,}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ,(ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı (mm/yıl)
-0,5723	1,89E-06	1,07E+04	0,015	0,015	1,93E-02

INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

45 (A/dm<sup>2</sup>) akım yoğunluğunda, saf krom kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.19'da görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.28'te verilmiştir.



Şekil 8.19. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,5625	1,66E-06	1,32E+04	0,013	0,014	1,68E-02

Çizelge 8.28. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

5 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonunda kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.20'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.29'da verilmiştir.



Şekil 8.20. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.29. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,5410	6,16E-07	2,48E+04	0,023	0,023	7,15E-03

INT.Cr-NE.10.25.45 numunelerinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

10 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonunda kaplanmış numunenin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.21'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.30'da verilmiştir.



Şekil 8.21. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.30. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

Ekor, (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,5325	5,27E-07	2,94E+04	0,013	0,013	6,11E-03

INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin%3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

25 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonu ve 45 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.22'de görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.31'de verilmiştir.



Şekil 8.22. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi
$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,4980	4,25E-07	6,23E+04	0,027	0,021	4,27E-03

Çizelge 8.31. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

25 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonu ve 25 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.23'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.32'de verilmiştir.



Şekil 8.23. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.32. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,5155	4,60E-07	5,23E+04	0,010	0,012	4,70E-03

INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

25 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonunda kaplanmış numunelerinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.24'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.33'te verilmiştir.



Şekil 8.24. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

Çizelge 8.33. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,4580	1,12E-07	8,43E+04	0,019	0,018	1,30E-03

INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ölçümü

40 g.l<sup>-1</sup> nano elmas konsantrasyonunda kaplanmış numunesinin Tafel ekstrapolasyon eğrisi Şekil 8.25'te görülmektedir. Korozyon testi sonuçları Çizelge 8.34'te verilmiştir.



Şekil 8.25. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrisi

$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor,}$ (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_k$ (V/dec)	K. hızı, (mm/yıl)
-0,4886	2,18E-07	8,03E+04	0,014	0,015	2,52E-03

Çizelge 8.34. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon test sonuçları

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümlerinin karşılaştırması

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon ölçümlerinin sonuçları Çizelge 8.35'te verilmiştir. Nano elmas partiküllerin kaplama banyosundaki konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve kaplama süresinin korozyon direncinedeki etkisi Şekil 8.26 ile Şekil 8.27 aralığında görülmektedir. Numunelerin korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), korozyon akım yoğunluğu ( $I_{kor}$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve korozyon hızı grafikleri Şekil 8.28 ve Şekil 8.29'da gösterilmiştir.

Numune	$E_{kor}$ , (V)	$I_{kor}$ , (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> , (ohm)	K. hızı, (mm/yıl)
INT.	-0,6779	5,61E-06	2696	0,065
INT.Cr-NE.0.25.45	-0,5723	1,89E-06	1,07E+04	1,93E-02
INT.Cr-NE.0.45.45	-0,5625	1,66E-06	1,32E+04	1,68E-02
INT.Cr-NE.5.25.45	-0,5410	6,16E-07	2,48E+04	7,15E-03
INT.Cr-NE.10.25.45	-0,5325	5,27E-07	2,94E+04	6,11E-03
INT.Cr-NE.25.25.45	-0,5155	4,60E-07	5,23E+04	4,70E-03
INT.Cr-NE.25.25.60	-0,4580	1,12E-07	8,43E+04	1,30E-03
INT.Cr-NE.25.45.45	-0,4980	4,25E-07	6,23E+04	4,27E-03
INT.Cr-NE.40.25.45	-0,4886	2,18E-07	8,03E+04	2,52E-03

Çizelge 8.35. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon ölçümlerinin karşılaştırması



Şekil 8.26. Kaplama banyosundaki NE parçacıklarının konsantrasyonunun korozyon üzerindeki etkisi



Şekil 8.27. Kaplama banyosundaki akım yoğunluğunun korozyon üzerindeki etkisi



Şekil 8.28. Kaplama süresinin korozyon üzerindeki etkisi



Şekil 8.29. Numunelerin korozyon potansiyel ve korozyon akım yoğunluklarının grafiği



Şekil 8.30. Numunelerin polarizasyon direnci ve korozyon hızlarının grafiği

Şekil ve çizelgelerdende görüldüğü gibi numunelerde korozyona karşı en yüksek dirençli numune INT.Cr-NE.25.25.60 ve en düşük INT.Cr-NE.0.25.45 numunesi olduğu gözlenmiştir. Krom kaplama banyosuna artan NE parçacıklarının konsantrasyonu, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile kaplamaların mutlak korozyon potansiyeli değerlerinin azaldığı ve pozitif değerlere kaydığı görülmüştür. Bu kayma NE parçacıklarının kaplamaya dahil edilmesiyle katottaki aktif yüzey alanında ve nano partiküllerin iyonik transportta azalmasına bağlanabilir. Ayrıca, INT.Cr-NE.5.25.45 numunesi dışında tüm numunelerde korozyon akım yoğunluğu azalmış ve aynı zamanda polarizasyon direnci (R<sub>P</sub>) artarak korozyon hızında bir azalma görülmüştür. NE parçacıklarının Cr matrisine dahil edilmesi korozyon hızınını azaltır, böylece %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon direncini arttırır. Kaplamadaki akım yoğunluğunun artması, elmas parçacıklarının daha fazla ve hızlı bir sekilde katot üzerinde birikmesine neden olmaktadır. Banyoda artan kaplama süresi ise numunenin daha kalın bir kaplama tabakasına sahip olmasına neden olmaktadır. Bütün bunlara ek olarak, NE parçacıkları, aşağıda belirtilen mekanizmalara göre daha iyi korozyon performansı ortaya koymaktadır. Birincisi, bu NE parçacıkları gözeneklere dolarak krom matrisinin mikroyapısını değiştirir ve korozif ortamın elektrot yüzeyine difüzyonuna karşı bir inert fiziksel bariyer görevini yapar. İkincisi, NE parçacıklarının krom tabakasında dağılması, NE parçacıklarının krom ile karşılaştırıldığında NE'ın daha yüksek standart potansiyeline sahip olması nedeniyle NE parçacıklarının katot ve kromun anot olarak olarak işlevi gören birçok korozyon mikro hücresinin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Bu korozyon mikro hücreleri anodik polarizasyon kolaylaştırır. Bu nedenle, NE parçacıklarının varlığında, lokalize korozyon önlenir ve çoğunlukla homojen uniform korozyon oluşur. Üçüncü olarak, yüzey tanecik boyutunu azaltarak, korozif koşullara karşı daha az gözenekli, daha az kusurlu ve pürüzsüz bir yüzey oluştur.

# 8.1.13. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri sabit akımda gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait Nyquist diyagramları ve karşılaştırmalar Şekil 8.31'de verilmiştir.



Şekil 8.31. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin Nyquist diyagramları

Cr-ND ve Cr kaplamaları için eşit devreler gösterilmiştir. R<sub>s</sub> çözelti direncini, R<sub>ct</sub> elektrotla temas halinde iyonize edilecek metal atomları tarafından sağlanan yük transfer direncini, CPE sabit faz elemanını simgelemektedir. (Bkz. 5.4.7)



Şekil 8.32. Kaplanmış numuneler için eşdeğer devre

Şekil 8.32'den görüldüğü üzere kaplanmış numunelerde korozyona en yüksek dirençli INT.Cr-NE.25.25.60 numunesi ve en düşük dirençli INT.Cr-NE.0.25.45 numunesi olmuştur. EIS sonuçları korozyon hızının yük transfer direnci (R<sub>ct</sub>) ile kontrol edildiğini göstermektedir. Cr-ND kaplaması hem saf Cr hem de kaplanmamış numunelerle karşılaştırıldığında daha büyük Nyquist yarıçapına (R<sub>ct</sub> değerleri) sahiptir; bu da Cr-ND kaplamaların saf Cr kaplama ve kaplanmamış numunelere göre daha iyi korozyon direnci davranışını sergilediğini göstermektedir. Artan nano elmas konsantrasyonu, akım ve kaplama süresiyle numunelerin Nyquist yarı çaplarında artış gözlenmiştir. Artan nano elmas oranı, akım yoğunluğu ve kaplama süresi numunelerin korozyon performanslarını iyi yönde etkileşmitir.

# 8.1.14. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümleri oda sıcaklığında, -1,8 V ile 0,2 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrileri, pasifleşme durumları, çukurcuk korozyonları ve koruma potansiyelleri incelenmiştir.

### Kaplanmamış numunenin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

Kaplanmamış toz metal numunenin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 8.33'te verilmiştir.



Şekil 8.33. INT. numunesinin dönüşmlü polarizasyon eğrileri

Şekil 8.33'ten görülüdüğü üzere kaplanmamış numunede, dönüşümlü polarizasyon eğrisinde tarama sırasında -1,2 ile -0,2 V değerleri aralığında geniş düz bir plato oluşmuş ve akım değeri yaklaşık 0 mA civarında olmuştur. Bu bilgi bize ilgili aralıkta indirgenme reaksiyonun olmadığını ve numunenin pasifleştiğini anlatmaktadır. -0,2V sonrasında anodik akımda keskin bir artış gözlenmiştir, bu ani artışın nedeni gerçekleşen indirgenme reaksiyonu ile bağlanılabilir. Tarama yönünün değiştiği kopma potansiyelinde, tarama çukurcuk oluşma tarafına dönerek koruma potansiyele kadar ilerlemiştir. Anodik yönlü geri tarama esnasında -0,8 V civarında görülen pik oksidasyon/pasivizasyon (re-pasivation) piki olarak adlandırılır. Bu pikin oluşumu ise; elektrot yüzeyinde oluşan pasif Fe(OH)<sub>2</sub> tabakasının bir kısmının Fe(OH)<sub>3</sub> dönüşmesine yani pasivizasyonun bozulması ve pasif filmin bozulması ile ilişkilendirilebilir. Koruma potansiyelinin çukurcuk potansiyelinden küçük olması gözeneklerin ve deliklerin büyüdüğünü anlatmaktadır. Birinci ve ikinci dönüşümlü polarizasyon eğrileri birbirine yakın olmuşlardır.

### Kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümü

Saf krom ve krom-nano elmas kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrileri Şekil 8.34 ile Şekil 8.41 arasında verilmiştir.



Şekil 8.34. INT.Cr-NE.0.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.35. INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.36. INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.37. INT.Cr-NE.10.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.38. INT.Cr-NE.25.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.39. INT.Cr-NE.25.25.60 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.40. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri



Şekil 8.41. INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrileri

Kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden görüldüğü üzere, numunelerin dönüşümlü voltmetre eğrilerinde en düşük akım piki INT.Cr-NE.25.25.60 numunesine ve en yüksek INT.Cr-NE.0.25.45 numunesine aittir. Kaplamaların pasifleşme voltaj aralığı ve çukurcuk koruma potansiyel değerleri birbirine benzedikleri gözlenmiştir. Dönüşümlü polarizasyon eğrisinde tarama sırasında -1,4 V ile -0,1 V değerleri aralığında pasifleşme ve -0,1 V sonrasında anodik akımda bir artış gözlenmiştir. Anodik geri tarama eğrilerinde oluşan pikler kaplanmış toz metal numunelerin üzerinde oluşan krom oksit tabakası ile ilişkilendirilebilir. INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinde, pik akım değerinden sonra eğrinin yönü anodik taramanın sağına dönerek çukurcuk korozyonuna karşı direnç göstermiştir. Geri taramda potansiyelin azalmasıyla, tarama çukurcuk oluşma tarafına dönerek koruma potansiyele kadar ilerlemiştir.

# Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon ölçümlerinin karşılaştırması

Kaplanmamış, saf krom ve krom-nano elmas kaplanmış numunelerin %3,5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması Şekil 8.42 ile Şekil 8.48 arasında verilmiştir.



Şekil 8.42. Kaplanmamış, Cr ve Cr-NE kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması



Şekil 8.43. Nano elmas parçacık konsantrasyonun dönüşümlü polarizasyon eğrilerindeki etkisi



Şekil 8.44. Değişen nano elmas parçacık konsantrasyonun 45 A/dm<sup>2</sup> akımında kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması



Şekil 8.45. Değişen kaplama süresinin sabit nano elmas parçacık konsantrasyonunda kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması



Şekil 8.46. Değişen akım yoğunluğunun sabit nano elmas parçacık konsantrasyonunda kaplanmış numunelerin dönüşümlü polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması

Kaplanmamış numunelerde demirin iletken olması ve gözenekli bir yapı oluşturması ve korumasız olması Cl<sup>-</sup> gibi saldırgan iyonların filmden içeri girmesine ve korozyonu arttırıcı etki yapmasına neden olmuştur.

Kaplanmış numunelerde ileri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki fark kaplanmamış numunelere göre daha küçüktür. Bu da kaplanmış numunelerde kaplanmamış numunelere göre çukurcuk oluşum eğiliminin daha az olduğunun göstergesidir. Kaplanmış numunelerin pasifleşme platosu kaplanmamış numunelere göre daha geniştir. Bu da kaplama, çıplak malzemeye göre korozyona karşı daha soy davranışının göstergesidir. Kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere göre pik akım değerleri ve anodik tarama eğrisinin eğimi daha düşüktür.

Sabit akım yoğunluğu ve kaplama süresinde, numunelerde artan nano partiküllerin konsanrtasyonu ile pik akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Artan kaplama süresi numunenin akım pik değerinde düşüş ve çukurcuk korozyonuna karşı daha dirençli olmasına sebep olmuştur. Artan akım yoğunluğu ile numunenin akım pik değerinde düşüş gözlenmiştir. Kaplanmış numunelerin çukurcuk korozyon davranışlarında, kaplama şartlarının yanısıra yüzeyde var olan gözenekler ve oyuklar büyük bir rol oynamaktadır. Artan nano parçacık konsantrasyounu, akım yoğunluğu ve kaplama süresi yüzeyin kristal ve tane boyutunu düşürerek kaplamada daha düzgün bir yüzeyin oluşmasına neden olmaktadır. Bu sonuçları Tafel ekstrapolasyon ve Elektrokimyasal Empedans ölçümleri, SEM ve XRD analizleri desteklemektedir.

Kaplanmamış, saf krom ve Cr-NE kaplanmış numunelerin çukurcuk korozyon deney sonrası SEM-EDS analizleri Resim 8.49 ile Resim 8.51 ve Çizelge 8.36 ile Çizelge 8.38 aralığında verilmiştir. Resimlerden görüldüğü üzere korozyona uğramış bölgelerde çukurcuklar bulunmaktadır. Bu da bize meydana gelen korozyon türünün oyuklu korozyon olduğunu göstermektedir. EDS analiz sonuçlarına göre, numunelerin yüzeylerinin polarizasyon derecesinin artması ile çukurcuk ağızlarındaki Cl<sup>-</sup> oranı (lokal tuz birikimi) da artmıştır.



Resim 8.49. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT. numunesinin SEM-EDS analizi

Çizelge 8.36. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT. numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
Na	10,34	7,96	2,14
Cl	14,11	7,05	1,37



Resim 8.50. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin SEM-EDS analizi

Çizelge 8.37. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.0.45.45 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
Na	1,54	1,01	6,26
Cl	1,65	0,70	4,10



Resim 8.51. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin SEM-EDS analizi

Çizelge 8.38. Çukurcuk korozyon deneyi sonrası INT.Cr-NE.25.45.45 numunesinin EDS analiz sonuçları

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
Na	0,19	0,10	52,12
Cl	0,28	0,10	22,43

# 9. ZİNCİR-SPROCKET (ZİNCİR-DİŞLİ ÇARKLAR)

#### 9.1. Tanıtım

Eksenleri birbirine paralel, aralarındaki mesafenin orta uzaklıkta olduğu bir milden diğer mile zincirler vasıtasıyla ve kayma olmadan hareket ve güç iletmek için kullanılan dişli çarklara zincir dişli çark denir. Zincir dişli avantajlarından biri ise mesafe uzamasına rağmen güç aktarma sistemlerinin bir parçası olarak zincir dişli sorunsuz çalışabilmeleridir. Zincir dişli kullanılarak yüksek tork elde edilebilir. Zincir dişliler yapısından dolayı genelde düşük devir gerektiren dişli mekanizmalarda kullanılmaktadır. Yüksek devirli kullanımlarda dişlide gürültü oluşmaktadır. Zincir dişliler yağlama gereksinimi bakımından diğer dişli çeşitlerine göre avantajlar sağlamanın yanısıra, açık hava koşullarında çalışabilmektedir. Zincir dişli de boşluk kalan tarafta sarkma olmaktadır ve verimli çalışabilmeleri için zincir dişlilerin gergin bir çalışma düzeninde olmaları gerekmektedir. Şekil 9.1 zincir dişli sistemini göstermektedir.



Şekil 9.1. Zincir dişli sistemi

Zincirler standart parçalardır ve piyasadan hazır olarak alınır. Zincir dişli çarklar ise amaca uygun seçilmiş zincirlere göre biçimlendirilerek üretilir. Şekil 9.2 ve Şekil 9.3'te zincir şekline göre zincir ve dişli çark çeşitleri görülmektedir.



Şekil 9.2. Zincir şekline göre zincir dişli çark çeşitleri



Şekil 9.3. Hareket ve güç iletiminde kullanılan zincir örnekleri

# 9.2. Dişli-Çark Çeşitleri

- Kullanıldığı yerlere göre: Güç (transmisyon) zincir dişliler, kuvvet-yük (kaldırma, taşıma) zincir dişlileri.
- Diş profiline göre: ince profilli (Bkz. Şekil 9.4 (a)), kalın profilli (Bkz. Şekil 9.4 (b)), seyrek profilli (Bkz. Şekil 9.4 (c)), trapez profilli (Bkz. Şekil 9.4 (d))
- Diş sırasına göre: tek sıralı, çok sıralı (Bkz. Şekil 9.4 (e))
- Gövde yapısına göre: tek parçalı çok parçalı (Bkz. Şekil 9.4(f))
- Zincir tipine göre: makaralı (roleli), eklemli (sessiz), baklalı olmak üzere gruplandırılır.



Şekil 9.4. Dişli-Çark çeşidleri; a) ince profilli, b) kalın profilli, c) seyrek profilli, d) trapez profilli, e) tek sıralı, çok sıralı, f) tek parçalı çok parçalı.

Zincir dişli çarklarının üstünlükleri;

- Zincir dişli çarklar sessiz çalışırlar.
- Mil eksenleri arası mesafe orta uzaklıktadır.
- Kayma olmadan hareket ve güç iletirler.
- Çevresel hızları 20 m/sn'ye kadar çıkabilir.
- Aynı anda değişik millere hareket ve güç iletilebilir.

#### 9.3. Sprocket

Sprocket, PSA grubuna (Pegeout & Citroen) ait 1.2 litre benzinli motorunun yağ pompasında zincir vasıtasıyla çalışan, Peugeot 208 ve Citroen C-ELYSEE araçlarında kullanılmaktadır. Bu parçanın imalatı Toz Metal A.Ş.'de toz metalurji yöntemi ile yapılmaktadır. Bu parçanın aşınma direncinin artıması için montaj öncesi dişlere 1 milimetre derinliğe kadar indüksiyon sertleştirme işlemi uygulanmaktadır. Resim 9.1 sprocket parçasını göstermektedir. Bu parçanın teknik resmi Ek-1'de verilmiştir.



Resim 9.1. a) Kaplanmamış Sprocket, b) İndüksiyon ile sertleştirilmiş Sprocket

Birbiri üzerinde hareket ederek kuvvet/tork ileten parçalar arasında sürtünme ve buna bağlı olarakta aşınma ve ısı açığa çıkar: buda güç kaybına neden olur. Aşınma ve açığa çıkan ısıyı dolayısıyla güç kaybını azaltmak için bu tip parçaların temas alanlarının arasına yağlayıcı maddeler konur. Bu makina tasarımında çok rastlanan durumlardan birisidir. Sıvı sürtünme halinde birbirine göre izafi hareket yapan yüzeyler, bir yağ filmi tabakası tarafından tamamen birbirinden ayrılır. Sürtünme, yağ molekülleri arasında gerçekleşir. Cismin hareketine karşı koyan kuvvet yağ tabakaları arasındaki kayma gerilmesine bağlıdır. Yağ tabakasındaki basınç dış yükü dengeleyecek bir değere ulaştığı takdirde yüzeyler tamamen birbirinden ayrılır.

Sıvı yağlamada gözlemlenen yağlama rejimlerinin özeti harici pompalama olmaksızın (kendinden hareketli) Stribeck eğrisi ile tanımlanabilir. Bu eğri bir sıvı yağlamalı yük taşıyan sistem için, sürtünme katsayısını mutlak viskozite, dönme hızı, yük ve yük alanının fonksiyonu olarak gösterir (ηN/P). Hidrodinamik (HD) yağlama, Elastohidrodinamik yağlama (EHL), karışık ve sınır yağlama rejimleri ηN/P değerlerinin düşmesiyle meydana gelir. Bağıntıda η viskozite, N devir sayısı ve P basınçı simgelemektedir. Hidrodinamik yağlamada yağ film kalınlığı genellikle 5-500 µm arasında olup, yüzey pürüz yüksekliğinden çok fazladır, katı cisim teması gerçekleşmez. HD yağlama durumunda, yakınsak şekli olan bir yatak olarak ilk başılarken uzunlamasına ve hareket yönünde, harici pompalama olmaksızın yükü desteklemek için yeterli bir hidrodinamik basınç yaratan yüzeylerin arasına ince bir viskoz tabaka içeri girer ve daha sonra hareket ile yüklere maruz kalır. Elastohidrodinamik (EHL), HD yağlama sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. EHL yağlamada yağ film kalınlığı daha ince olup 0,5-5 µm arasındadır. Yük yağ tarafından taşınmaktadır.

Ancak bazı yerel noktalarda pürüzlerin teması vardır [103]. Şekil 9.5 Stribeck eğrisine göre yağlama rejimleri ve Şekil 9.6'da yağ filmleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 9.5. Stribeck eğrisine göre yağlama rejimleri [103]



Şekil 9.6. Stribeck eğrisine göre yağ filmlerinin şematiği

Temas genellikle uyan (confirming) temas ve uymayan (non-confirming) temas olarak sınıflandırılabilir. Uyan temas halinde, iki yüzeyin eğrilikleri birbirine uyarak yüzey etkileşim alanı büyüktür, tipik olarak makine elemanlarının boyutlarıyla karşılaştırılabilir. Yataklar, piston eteği, halka / silindir astar sistemleri ve birçok bağlantı ve conta buna tür temas için örnek verilebilir. Uymayan temas, eğrilikleri uyuşmayan iki yüzeyden oluşur. Bir EHL rejimi, uymayan (non-confirming), ağır yüklerde yağlanmış temaslar (Sert EHL) veya düşük elastik modüllü ve yüksek geometrik uyumluluğa sahip (confirming) temaslarda

(yumuşak EHL) gerçekleşir. Ağır yüklü temaslarda, yüksek basınçlar, sürekli temasta olan yüzeylerin geometrisini deformasyona sokarak yağlayıcı filminin viskozitesininin değişmesine yol açar. Sınır yağlamada katı yüzeyler, monomoleküler veya multimoleküler filmler ile birbirine yakınlaşırlar. Bu basınçlara yağlayıcılara çok yüksek olabilir, bu nedenle katı-sıvı faz dönüşümü gerçekleşebilir. Dişli-dişli ve zincir-dişli gibi uymayan temaslarda yağlama EHL ile gerçekleşir. Temaslar çizgi veya nokta olabilir [103].

#### 9.4. Deneysel Çalışmalar

#### 9.4.1. Malzeme, Presleme, Sinterleme

İmalatı Toz Metal A.Ş.'de yapılan sprocket'in, kullanılan tozun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri, presleme ve sinterleme şarları, bu tez çalışmasında kullanılan toz metal numuneler ile aynıdır (Bkz. Çizelge 7.1 ve 7.2) (Bkz. 7.2 ve 7.3). Toz Metalurji yöntemi ile üretilen kaplanmamış, kaplanmış ve indüksiyon ile sertleştirilmiş Sprocket'lere ait kodlama çizelge 9.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.1. Deney numunelerinin kodları

Toz Kodu	Kaplanmamış Toz Metal Numune Kodu	İndüksiyon ile Sertleştirilmiş Toz Metal Numune Kodu	Nano Elmas Takviye Konsantrasyonu	Nano Elmas Takviyeli Krom Kaplanmış Toz Metal Numune Kodu
			0	SPR.Cr-NE.0.25.45
		SPR.IND.	5	SPR.Cr-NE.5.25.45
69.02.55	SPR.		25	SPR.Cr-NE.25.25.45
			25	SPR.Cr-NE.25.25.60
			40	SPR.Cr-NE.40.25.45

Numune kodları aşağıda açıklanmıştır;

SPR.: 69.02.55 Intralube tozundan üretilen Sprocket

- 0, 5,25, 40: Nano elmas takviye konsantrasyon oranı (g. $l^{-1}$ )
- 25: Cr-NE. kaplama banyosunun akım yoğunluğu (A/dm<sup>2</sup>)
- 45, 60: Cr-NE. kaplama süresi (dak.)

SPR.Cr-NE.: Nano elmas takviyeli krom kaplanmış Sprocket

#### 9.4.2. Karakterizasyon çalışmaları

Sprocket numunelerin karakterizasyon çalışmalarında yoğunluk ölçümü, yüzey pürüzlülük ölçümü, makro sertlik ölçümü, mikro sertlik ölçümü, SEM analizleri ve aşınma testleri yapılmıştır.

## Yoğunluk ölçümü ve toplam gözeneklilik oranı

Sprocket numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile hesaplanmıştır (Bkz. Eş. 7.1). Sprocket'in toplam gözenekliliği, (Eş. 7.2) denklemi ve teorik yoğunluğu (Eş. 7.3) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Kaplanmamış sprocketler için teorik yoğunluk 7,820 g/cm<sup>3</sup> olarak, kaplanmış sprocketler için teorik yoğunluklar, nano elmas patiküllerin çok az olmasından dolayı göz ardı edilmiş, numunerlerin kaplama kazanım oranlarından ve kromun yoğunluğu esas alınarak hesaplanmıştır. Çizelge 9.2'de numunelere ait yoğunluk gösterilmiştir.

Numune	Numunenin Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Numunenin Toplam G.O.(%)
SPR.	6,816	12,83
SPR.IND.	7,035	10,03
SPR.Cr-NE.0.25.45	6,914	11,75
SPR.Cr-NE.5.25.45	6,889	11,67
SPR.Cr-NE.25.25.45	6,946	11,52
SPR.Cr-NE.25.25.60	6,979	11,30
SPR.Cr-NE.40.25.45	6,981	11,38

Çizelge 9.2. Numunelerin yoğunluk ve toplam gözeneklilik oranı hesabı

### Makro ve Mikro sertlik ölçümü

Kaplanmamış, indüksiyon ile sertleştirilmiş ve kaplanmış Sprocket numunelerin sinterleme sonrası makro ve mikro sertlik deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, yapılmıştır. Makro sertlik testleri, 1/16" bilya uç ve 10 kg ön yükleme, 100 kg yük uygulanarak yapılmıştır. Mikro sertlik testleri, Sprocketlere 50 g yük, 15 saniye süresince uygulanmıştır. Makro ve mikro sertlik değerleri her numuneden alınan on ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Sprocket'lerin makro sertlik sonuçları Çizelge 9.3'te görülmektedir.

		Ölçüm numarası									
Numune kodu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	sprock et'in Makro Sertlik Değeri (HRB)
SPR.	46,4	52,6	58,3	54,3	55,1	48,6	49,8	56,4	55,8	58,4	53,57
SPR. IND.	73,3	73,1	70,7	72,6	73,5	73,6	66,9	70,8	71,2	70,6	71,63

Çizelge 9.3. Sprocket'lerin makro sertlik değeri

Kaplanmış, kaplanmamış ve indüksiyon ile sertleştirlimiş Sprocket'lerin Vickers mikro sertlik sonuçları Çizelge 9.4 ve Şekil 9.7'de görülmektedir.

Norman					Ölçüm n	umarası					Ort.
Numune	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	0,05
SPR.	156,3	162,4	142,1	154,7	147,6	133,6	138,5	144,8	129,9	146,2	145,61
SPR.IND.	413,1	393,5	524,9	395,6	546,1	553,7	313,4	344,7	491,8	432,7	440,95
SPR.Cr-NE. 0.25.45	435,9	462,7	512,4	469,6	535,8	483,9	525,4	498,2	474,1	501,3	489,93
SPR.Cr-NE. 5.25.45	532,6	552,1	480,3	502,8	492,7	522,1	506,4	465,0	483,7	478,2	501,59
SPR.Cr-NE. 25.25.45	631,0	608,3	565,8	584,4	602,5	612,8	576,5	589,0	562,1	563,7	589,61
SPR.Cr-NE. 25.25.60	546,2	630,8	642,5	720,1	528,3	620,8	593,1	567,4	625,3	603,4	607,79
SPR.Cr-NE. 40.25.45	545,6	581,9	594,0	618,7	632,3	625,8	598,0	604,6	615,4	638,2	615,45

Çizelge 9.4. Sprocket'lerin yüzey mikro sertlik değerleri



Şekil 9.7. Sprocketlerin mikro sertlik değerleri

Cr-NE kaplanmış Sprocketlerde, artan nano elmas partikül miktarı ve kaplama süresiyle numunelerin yüzey serlik değerleri artmıştır. Kaplanmış sprocketlerde, en yüksek mikro sertlik değeri SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinde 615,45 HV ve en düşük mikro sertlik değeri SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinde 489,93 HV olarak ölçülmüştür. Bu durumda saf krom ve krom-nano elmas kaplamaların, ısıl işlem görmüş ve kaplanmamış Sprocketlere göre daha sert yüzeylere sahip oldukları anlaşılmıştır.

## Yüzey pürüzlülük ve yüzey pürüzlülük dağılım ölçümü

Sprocket'lerin yüzey pürüzlülük ve yüzey pürüzlülük dağılım ölçümü, numunenin her yüzeyinin 10 farklı yerinden 0,80 mm standart mesafe üzerinden alınıp, bu 10 değerin ortalaması alınmıştır. Çizlge 9.5 yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 9.5. Sprocket'lerin Yüzey Pürüzlülük Ölçüm sonuçları

Numune	SPR.	SPR. IND.	SPR. Cr-NE. 0.25.45	SPR. Cr-NE. 5.25.45	SPR. Cr-NE. 25.25.45	SPR. Cr-NE. 25.25.60	SPR. Cr-NE. 40.25.45
Ort. R <sub>a</sub> (µm)	1,76	1,72	1,75	1,70	1,69	1,65	1,67
Ort. $R_q$ (µm)	1,22	1,54	1,81	1,58	1,43	1,34	1,56

Sprocket'lerin elmas nano parçacık takviyeli elektrolitik krom kaplama işlemi

Sprocket numunelerin elektrolitik kaplama süresince Çizelge 9.6'daki parametreler uygulanmıştır. Resim 9.2'de kaplanmış sprocket görülmektedir.

Nano elmas takviyeli elektrolitik krom kaplama banyosu kompozisyonu						
CrO <sub>3</sub>	220 g/l					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,2 g/l					
Nano elmas (NDDS) oranı	0, 5, 25, 40 g/l					
Çalışma Şartları						
Akım	25 A/dm <sup>2</sup>					
Sıcaklık	50 °C					
Süre	45, 60 dak.					
Anot (silindirik şekilli)	Kurşun					
Anot sayısı	1					
Anot Katot arası mesafe	20 - 30 mm					
pН	5,5 - 5,8					
Manyetik Karıştırma Hızı	100 rpm					
Nano elmas tipi ve üreticisi	DND-B, NPO Altai, Bissk (Rusya Federasyonu)					
Nano elmas (NDDS) boyutu	Ortalama 6 nm					

Çizelge 9.6. Kaplama Banyosunun kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları



Resim 9.2. Kaplanmış sprocket

## Kaplanmış, kaplanmamış ve indüksiyon ile sertleştirilmiş sprocket'lerin aşınma testi

Kaplanmış, kaplanmamış ve indüksiyon ile sertleştirilmiş sprocket'lerin gerçek şartlar altında aşınmasını simgelemek için Fen-İş Makina friması tarafından aşınma cihazı tasarlanıp, imal edilmiştir. Dönme harekti 0,75 kw gücünde bir electromotordan alınmıştır. Cihazın tribolojik sisteminde, aşınmayı artırmak amacıyla bir manyetik fren vasıtasıyla tork uygulamıştır. Aşınma deneyleri, Gazi Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda, yağlı ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneyler 0, 1 ve 2 N.m tork altında, 500, 1000 ve 1500 rpm sprocketin dönme hızlarında, 2, 4 ve 6 saatlık sürelerde yapılmıştır. Deney esnasında termal ısıtıcı ile yağın sıcaklığı 50 °C 'da sabit tutulmuştur. Dönme hızlarının dönüşüm oranı eşitlik 9.1'den ve elektromotordan sprockete uygulanan tork eşitlik 9.2'den hesaplanmıştır.

$$\omega_1 \mathbf{d}_1 = \omega_2 \mathbf{d}_2 \tag{9.1}$$

$$P = \frac{T \times \omega}{5255} \tag{9.2}$$

#### Eşitlikte;

P: elektromotorun gücü (hp),ω: Sprocketin dönme hızı (rpm),T: tork (N.m)' dir.

Deney öncesi sprocket ve zincirin ağırlığı hassas terazide ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonunda, sprocket ve zincire, aseton içinde 10 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Temizleme sonrası sprocket ve zincir kurutulmuş, ağırlık ölçümleri hassas terazide alınmıştır. Bu işlem her numune, dönme hızı, tork ve süre için tekrarlanmıştır. Aşınma oranları eşitlik 4.2'den hesaplanmıştır. Resim 9.3'te kullanılan aşınma cihazı ve Resim 9.4'te cihazda zincir ve Sprocket görülmektedir.



Resim 9.3. Bu tez çalışmasında kullanılan aşınma cihazı



Resim 9.4. Aşınma cihazında Sprocket ve zincir

# Kaplanmamış Sprocket ve zincirin aşınma sonuçları

Kaplanmamış Sprocket ve zincirin aşınma deneyleri sonrası kütle kayıp sonuçları Çizelge 9.7 ve Çizelge 9.8'de görülmektedir. Kütle kayıp sonuçları grafik halinde Şekil 9.8 ve Şekil 9.9'da verilmiştir.

	2. saat				4. saat		6. saat			
SPR.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	
500 rpm	15,3	16,6	21,0	13,4	16,7	21,4	15,5	17,7	24,0	
1000 rpm	15,4	18,0	22,4	15,1	19,1	22,1	18,0	19,3	25,3	
1500 rpm	15,7	22,5	23,8	15,7	19,0	22,6	18,3	21,9	25,7	

Çizelge 9.7. SPR. numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.8. SPR. numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.8. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	0,1	0,1	0,5	0,1	0,4	0,8	0,2	0,4	1,1
1000 rpm	0,1	0,2	0,7	0,1	0,5	0,9	0,3	0,6	1,1
1500 rpm	0,1	0,4	0,8	0,2	0,7	1,1	0,3	0,9	1,3



Şekil 9.9. SPR. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 15,3 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 23,8 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme 0 ve 1 N.m tork uygulanırken 500 rpm dönme hızında 0,1 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 0,8 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 13,4 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 22,6 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 ve 1000 rpm dönme hızlarında 0,1 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,1 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 15,5 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 25,7 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 0,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,3 mg olarak gözlenmiştir.

### Kaplanmış Sprocket'lerin ve zincirin aşınma sonuçları

Farklı şartlar altında kaplanmış Sprocketler ve zincirin aşınma deneyleri sonrası kütle kayıp ve aşınma oranı sonuçları Çizelge 9.9 ile Çizelge 9.18 aralığında görülmektedir. Kütle kayıp sonuçları grafik halinde Şekil 9.10 ile Şekil 9.19 aralığında verilmiştir.

SPR.	SPR. 2. saat				4. saat		6. saat			
Cr-NE.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	
0.25.45	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	
500 rpm	1,4	1,5	1,6	1,4	1,4	1,5	1,3	1,4	1,7	
1000 rpm	1,4	1,5	1,9	1,4	1,6	1,7	1,4	1,5	1,8	
1500 rpm	1,6	1,8	2,0	1,6	1,8	1,9	1,4	1,6	2,0	

Çizelge 9.9. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.10. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.10. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,6	1,8	2,0	1,9	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4
1000 rpm	1,8	1,9	2,2	2,0	2,0	2,3	2,3	2,4	2,5
1500 rpm	2,0	2,1	2,3	2,1	2,3	2,5	2,4	2,5	2,7



Şekil 9.11. SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 1,4 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,0 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,6 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,3 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme 0 ve 1 N.m tork uygulanırken 500 ve 1000 rpm dönme hızlarında 1,4 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,9 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanımaksızın 500 rpm dönme hızında 1,9 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,5 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,3 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,0 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,7 mg olarak gözlenmiştir.

SPR.	2. saat			4. saat			6. saat		
Cr-NE.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
5.25.45	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,0	1,3	1,5	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3	1,5
1000 rpm	1,2	1,4	1,7	1,6	1,7	1,7	1,5	1,6	1,7
1500 rpm	1,5	1,7	1,9	1,7	1,9	2,0	1,6	1,7	1,9

Çizelge 9.11. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.12. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.12. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,5	1,8	2,0	1,6	2,1	2,2	2,0	2,2	2,5
1000 rpm	1,7	1,9	2,2	1,9	2,2	2,2	2,1	2,3	2,6
1500 rpm	2,1	2,2	2,4	2,3	2,3	2,6	2,2	2,5	2,9



Şekil 9.13. SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı
İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 1,0 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,9 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,5 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,4 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,2 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,0 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,6 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,6 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,9 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,0 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,9 mg olarak gözlenmiştir.

SPR.	2. saat			4. saat			6. saat		
Cr-NE.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
25.25.45	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	0,6	0,7	1,0	0,8	1,0	1,1	1,3	1,6	1,7
1000 rpm	0,8	0,9	1,2	1,1	1,2	1,4	1,4	1,8	1,9
1500 rpm	1,3	1,4	1,8	1,6	1,7	1,8	1,5	1,9	2,1

Çizelge 9.13. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.14. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.14. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,8	2,1	2,4	2,0	2,0	2,3	2,2	2,4	2,7
1000 rpm	1,7	2,1	2,5	2,3	2,3	2,5	2,5	2,6	2,8
1500 rpm	1,8	2,2	2,6	2,3	2,5	2,6	2,5	2,8	3,0



Şekil 9.15. SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 0,6 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,8 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 1000 rpm dönme hızında 1,7 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,6 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 0,8 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,8 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme 0 ve 1 N.m tork uygulanırken 500 rpm dönme hızında 1,7 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,6 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,3 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,1 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 3,0 mg olarak gözlenmiştir.

SPR.	2. saat			4. saat			6. saat		
Cr-ND.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
25.25.60	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	0,5	0,6	0,8	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
1000 rpm	0,8	0,9	1,1	1,0	1,0	1,3	1,3	1,5	1,8
1500 rpm	1,2	1,3	1,7	1,4	1,6	1,7	1,3	1,7	1,9

Çizelge 9.15. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.16. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,7	2,0	2,3	2,2	2,1	2,4	2,5	2,6	2,8
1000 rpm	1,7	2,1	2,4	2,4	2,4	2,5	2,4	2,7	2,9
1500 rpm	2,0	2,3	2,7	2,3	2,6	2,7	2,6	3,0	3,1



Şekil 9.17. SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 0,5 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,7 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,7 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,7 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 0,7 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,7 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 1000 rpm dönme hızında 2,1 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,7 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,9 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 1000 rpm dönme hızında 2,4 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 3,1 mg olarak gözlenmiştir.

SPR.	2. saat			4. saat			6. saat		
Cr-ND.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
40.25.45	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,2	1,3	1,5	1,6
1000 rpm	0,5	0,7	0,9	0,8	1,0	1,2	1,3	1,6	1,7
1500 rpm	0,9	1,1	1,5	1,5	1,6	1,7	1,4	1,6	1,8

Çizelge 9.17. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.18. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.18. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

		2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	
500 rpm	1,5	1,8	2,1	2,0	2,2	2,4	2,2	2,5	2,8	
1000 rpm	1,8	2,0	2,5	2,3	2,5	2,7	2,4	2,9	3,0	
1500 rpm	2,1	2,5	2,6	2,4	2,8	2,8	2,7	3,1	3,3	



Şekil 9.19. SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 0,3 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,5 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,5 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,6 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 0,8 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,7 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,0 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,8 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,3 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,8 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,2 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 3,3 mg olarak gözlenmiştir.

#### İndüksiyon ile sertleştirlimiş Sprocket ve zincirin aşınma sonuçları

İndüksiyon ile sertleştirlimiş Sprocket'in ve zincirin aşınma deneyleri sonrası kütle kayıp ve aşınma oranı sonuçları Çizelge 9.13 ile Çizelge 9.18 aralığında görülmektedir. Kütle kayıp sonuçları grafik halinde Şekil 9.19 ile Şekil 9.24 aralığında verilmiştir.

	2. saat			4. saat			6. saat		
SPR.IND.	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,2	1,4	1,6	1,3	1,4	1,6	1,1	1,3	1,5
1000 rpm	1,4	1,5	1,6	1,4	1,6	1,8	1,2	1,3	1,4
1500 rpm	1,8	1,9	2,1	1,6	1,8	2,0	1,4	1,5	1,8

Çizelge 9.19. SPR. IND. Numunesinin kütle kaybı



Şekil 9.20. SPR. IND. numunesinin kütle kaybı

Çizelge 9.20. SPR. IND. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

	2. saat			4. saat			6. saat		
Zincir	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2	T=0	T=1	T=2
	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m	N.m
500 rpm	1,8	2,0	2,1	2,0	2,0	2,3	2,1	2,2	2,3
1000 rpm	1,8	2,0	2,4	2,2	2,3	2,3	2,2	2,3	2,6
1500 rpm	1,9	2,2	2,5	2,3	2,5	2,6	2,3	2,5	2,7



Şekil 9.21. SPR. IND. numunesiyle aşınmış zincirin kütle kaybı

İki saatlik aşınma deneyi sonunda, kaplanmamış Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmksızın 500 rpm dönme hızında 1,2 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,1 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,8 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,5 mg olarak gözlenmiştir.

Dört saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,3 mg ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,0 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme 0 ve 1 N.m tork uygulanırken 500 rpm dönme hızında 2,0 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,6 mg olarak gözlenmiştir.

Altı saatlik aşınma deneyi sonunda, Sprocket'te en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 1,1 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 1,8 mg olarak gözlenmiştir. Zincirde ise en düşük kütle kaybı sisteme tork uygulanmaksızın 500 rpm dönme hızında 2,1 mg, ve en yüksek kütle kaybı sisteme 2 N.m tork uygulanırken 1500 rpm dönme hızında 2,7 mg olarak gözlenmiştir.

#### Kaplanmamış, kaplanmış ve indüksiyon ile sertleştirilmiş Sprocket'lerin karşılaştırması

Aşınma testleri sonucu SPR. numunesinde 520,8 mg, SPR.IND. numunesinde 41,4 mg, SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinde 43,4 mg, SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinde 41,7 mg, SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinde 36,8 mg, SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinde 33,4 mg ve SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinde 31,6 mg toplam kütle kayıpları ölçülmüştür. Bu durumda SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin, kaplanmamış, ısıl işlem görmüş ve saf krom kaplanmış Sprocketlere göre sırasıyla 16,48 , 1,31 ve 1,37 kat, SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin, kaplanmamış, ısıl işlem görmüş ve saf krom kaplanmış 15,59 , 1,23 ve 1,29 kat, SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin, kaplanmamış, ısıl işlem görmüş ve saf krom kaplanmış Sprocketlere göre sırasıyla 15,59 , 1,23 ve 1,29 kat, SPR.Cr-NE.25.25.45 numunesinin, kaplanmamış, ısıl işlem görmüş ve saf krom kaplanmış Sprocketlere göre sırasıyla 14,15 , 1,12 ve 1,17 kat, SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinin, kaplanmamış, ısıl işlem görmüş ve saf krom kaplanmış 12,48 , 0,99 ve 1,04 kat aşınmaya dayanıklı oldukları gözlenmiştir.

Saf krom kaplanmış Sprocketin indüksiyon ile sertleştirilmiş numuneye göre daha yüksek sertlik değerine sahip olmasına ragmen daha fazla kütle kaybının olması, saf krom kaplamanın yapısının pürüzlü ve çatlaklardan oluşması ve bu çatlakların yağlı ortamda korozif aşınmaya ve dolayısıyla çatlakların, gözeneklerin büyümesine ve bazı yerlerde kaplamaların atması ile ilişkilendirilebilir.

Artan nano elmas konsantrasyonu ve kaplama süresiyle, Sprocketlerin yağlı ortamda aşınmaya dirençleride artmıştır. Cr-NE kaplanmış Sprocketlerde, manyetik frenin uyguladığı T=2 N.m ve T=1 N.m kütle kayıpları torksuz çalışmaya yakın çıkmış ve düşük eğimli bir plato göstermiştir. Bu durum nano elmas partiküllerin yüksek kuvvet ve torkları taşıyabilme özelliği ile bağlanabilir. Ayrıca, nano elmas partikülleri krom matrisin içine katılması, saf krom kaplamadaki varolan çatlakların oluşumu ve büyümesine engel olmuştur. Artan negatif tork ve dönme hızılarıyla, Sprocketlerdeki kütle kayıplarında da artış gözlenmiştir.

Hidrodinamik yağlamada durma-çalışma sırasında adezyon aşınması görülür ve yağ ile etkileşimden dolayı korozyon aşınması da görülebilmektedir. Korozyon aşınmasını önlemenin yolu yağa katılan katkılar ile yüzeyde soy (inert) tabaka oluşturmaktır. Demir esaslı yataklarda fosfor içeren katkılar kullanılmaktadır. Yüksek yüklere maruz temas noktalarında aşınma yorulma aşınması olarak gerçekleşir. EHL (Elastohidrodinamik) yağlamada adezyon aşınması ve korozyon aşınması oluşabilir. İyi tasarlanmış yüksek yüklere maruz yataklarda genellikle yorulma aşınması görülür. SEM'den alınan resimler bunu desteklemektedir. Bir yağlı kayma sisteminde oluşabilecek aşınma çeşidleri şematik olarak Şekil 9.22'de gösterilmiştir.



Şekil 9.22. Yağlı kayma sisteminde oluşabilecek aşınma çeşitlerinin şematiği

Numunelerde kütle kayıpları, temas bölgelerinde adhesif, Abrazif, korozif veya yorulmalı aşınmalardan, yüzlerden kopan parçacıklar, deformasyon ve çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Bu deformasyonlar, kopmalar ve çatlaklar, mekanik-kimyasal aşınma olarak gerilim-gerinimler ve korozif ortamlar tarafından üretilir. Ayrıca, aşınmada çeşitli sistem parametrelerinin değişimine karşı kütle, şekil, rijitlik, malzeme özellikleri, çalışma şartları ve ortamı büyük etkendir. Aşınmanın böyle çok parametrelere duyarlı olması nedeniyle, uygulamadaki aşınma oranının nicel tahmini hala gerçeklikten uzaktır. Aşınma sonrası numunelerin dişlerinden alınan SEM görüntüleri Resim 9.5 ile Resim 9.11 arasında verilmiştir.



Resim 9.5. Aşınmış SPR. numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.6. Aşınmış SPR.IND. numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.7. Aşınmış SPR.Cr-NE.0.25.45 numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.8. Aşınmış SPR.Cr-NE.5.25.45. numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.9. Aşınmış SPR.Cr-NE.25.25.45. numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.10. Aşınmış SPR.Cr-NE.25.25.60 numunesinin SEM görüntüleri



Resim 9.11. Aşınmış SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinin SEM görüntüleri

Aşınma zincirin roller çaplarını küçülterek, zincirin pitch sayısını (zincirlerin aralıkları) ve dolayısıyla zincirin uzunluğunun arttırır. Bunun esas nedeni, metalin gerilmesi değil, dönen pimler ve burçların aşınmasıdır. Modern zincirlerde (bisiklet zincirleri hariç), bir zincir kopana kadar aşınması normal değildir; çünkü yıpranmış bir zincir, sprocketin dişlerinde hızlı aşınmaya yol açamanın yanısıra tüm dişlinin kopmasına veya kırılmasına sebep olabilir. Yalnızca bisiklet gibi çok hafif uygulamalarda durumlarda zincir dişliler üzerinden atlar. Sprocketlerde, dişlerin sürülen yüzeylerine karakteristik bir kanca şekli getiren bir sürtünme/aşınma hareketine maruz kalırlar, bu etki yanlış bir şekilde gerilmiş bir zincirle daha da kötüleşir. Aşınmış Sprocket ve zincir, düzgün bir güç iletimi sağlayamaz ve bu da otomobil motorlarında ateşleme zamanlamasındaki değişimi, düşük debili yağlama, gürültü veya titreşim ve güç kaybına sebep olur. Aşınmış Sprocketler üzerindeki yeni bir zincir uzun süre dayanmayacağından, bu durumda sprocket ve zincir değiştirilmesi gerekmektedir.

Çekme testi, zincirin dayanımının ölçümü için en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. Çekme mukavemeti, bir zincirin kırılmadan önce bir kerelik yük altında ne kadar dayanabileceğini gösterir. Ancak yorulma sürekli değişen tork ve dönme hızlarında dönen Sprocketlerde daha büyük önem taşımaktadır. Bir zincirin yorulma dayanıklılığında kritik faktörler, zinciri imalinde kullanılan çelik kalitesidir, zincir bileşenlerin ısıl işlem görmesi, bağlantı plakalarının pitch deliklerinin imalat kalitesi, bağlantı plakalarının kalınlığını ve bağlantı plakalarının tasarımıdır.

## **10. SONUÇ VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında, gözenekli toz metal numunelerin üzerine farklı elektrolitik kaplama parametreler ile nano elmas parçacık takviyeli krom kaplama yapılmış ve bu nano kompozit kaplamaların sertlik, aşınma ve korozyon davranışları incelenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Yüzeylerdeki kaplama kalınlıklarında değişim gözlenmiştir. Kaplama esnasındaki akımın eşit dağıtılamaması ve ana malzemenin gözenekli yapılı olması homojen kaplama için engel olmuştur.
- 2- Artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi, numunelerin kaplama kalınlıklarının artmasına neden olmuştur. INT.Cr-NE.5.25.45 ve INT.Cr-NE.10.25.45 numuneleri dışında, numunelerde kaplama banyosunda artan nano elmas konsantrasyonuyla kaplama kalınlığını artmıştır. 5 ve 10 g/l NE konsantrasyonlaındaki numunelerin bu durumdan müstesna olması kaplamanın diğer parametrelerinin bu oranlar için doğru olmamaları ile ilişkilendirilebilir.
- 3- Cr-NE kaplanmış numunelerde INT.Cr-NE.40.25.45 en yüksek sertliğe sahipken, en düşük sertlik INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde gözlenmiştir. Bu durumda yüzeyin sertlik değeri saf krom kaplamaya göre sırasıyla 1,27 ve 1,04 kat artmıştır. Kaplanmış sprocketlerde en yüksek sertlik SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinde ve en düşük sertlik SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinde gözlenmiştir. Bu durumda yüzeyin sertlik değeri saf krom kaplama ve sertleştirilmiş sprocketlere göre sırasıyla en yüksek 1,25 ve 1,15 ve en düşük 1,02 ve 1,11 kat artmıştır. Kaplama banyosunda artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve süre yüzeylerin sertliklerinin artmasına neden olmuştur.
- 4- Kuru sürtünme-aşınma testinde, Cr-NE kaplanmış numunelerde en düşük kütle kaybı INT.Cr-NE.40.25.45 numunesinde oluşurken, en yüksek kütle kaybı INT.Cr-NE.5.25.45 numunesinde gözlenmiştir. Bu durumda numunelerin aşınma dirençleri saf krom kaplamaya göre sırasıyla 1,84 ve 1,22 kat artmıştır. Yağlı sürtünme-aşınma testinde kaplanmış sprocketlerde en düşük kütle kaybı SPR.Cr-NE.40.25.45 numunesinde ve en yüksek kütle kaybı SPR.Cr-NE.5.25.45 numunesinde gözlenmiştir. Bu durumda numunelerin aşınma dirençlerinin saf krom kaplama ve sertleştirilmiş sprocketlere göre sırasıyla en yüksek 1,37 ve 1,31 ve en düşük 1,04 ve 0,99 kat artmıştır. Kaplama banyosunda artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve süre kütle kayıplarının azalmasına ve dolayısıyla aşınma dirençlerinin artmasına neden olmuştur.

- 5- Numunelerin kuru sürtünme-aşınma testinde yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri, kaplanmış numunelerde aşınma türünün abrasif ve kaplanmamış numunede abrasifadhesif olduğunu göstermiştir. Sprocketlerin yağlı sürtünme-aşınma testinde yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri, aşınmaların Adhezife ve korozif olduğunu göstermiştir.
- 6- Cr-NE kaplamış numunelerde korozyona karşı en yüksek INT.Cr-NE.25.25.60 numunesi ve en düşük INT.Cr-NE.5.25.45 numunesi direnç göstermiştir. 40 g/l NE konsantrasyonu dışında, artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle numunelerin korozyon dirençleride artmıştır. Bu durumun esas nedeni 40 g/l NE konsantrasyonunda kaplanmış numunenin muhtemel aglomerasyon ve yüzey pürüzlülüğünün artmasıdır.
- 7- Cr-NE kaplanmış numunelerin yüzeylerine yapılan alan EDS analizleri, kaplama banyosunda artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve süre ile yüzeylerde elmas oranın attığını göstermiştir. Kaplanmış numunelerin kesitten yapılan EDS çizgi analizlerinde, kaplamada elmas ve kromun varlğını kanıtlamıştır.
- 8- X-ışını kırınım analizleri, elektrolitik kaplama işleminin, ön alaşımlı toz metal altlığının üzerinde başarılı bir mono faz nanokompozit kaplama gerçekleştiğini ve kaplama banyosunda artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve süre ile kaplamalardaki kromun kristallerinin küçüldüğünü göstermiştir.
- 9- SEM'den alınan görüntülere göre, Cr-NE kaplanmış numunelerinin yüzeylerinin daha düzgün olduğu ve daha az çatlaktan ve küçük tanelerden oluştuğu anlaşılmıştır.
- 10- Numunelerin yüzelerine yapılan AFM analizleri, kaplama banyosunda artan NE konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve süresi ile yüzeylerin düzgünleştiğini ve pürüzlülük dağılım değerlerinin düştüğünü göstermiştir.

Sonraki çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır:

- SEM analizlerinde, elmas partikülleri görülememiştir. Bu patiküllerin homojen dağılım veya agolomerasyon durumlarını incelemek için transmisyon elektron mikroskopu (TEM) kullanılabilir.
- 2- EDS analizlerinin karbon elementi için düşük hassasiyetli ve hata payının yüksek olmasından, numunelerin yüzeylerindeki elementlerin ağırlık yüzdeleri X-Ray fotoelektron spektroskpi mikroskopu (XPS) ve ya elektron mikro prob analizi (EMPA) ile anlaşılabilir.

- 3- Numunelerin yüzeylerinin gözenekli yapısı, numunelerin metalurjik ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi için, numunelerin gözenekleri kaplama öncesi polimer malzemeler ile doldurulabilir ve ya kaplama öncesi numunelerin yüzeylerine zımpara atılabilir.
- 4- Toz metalin karbon oranının çok düşük olması, numunelerin sertlik ve aşınma davranışlarını olumsuz etkilemiştir. Bu sorunu gidermek için, sinterleme işlemi yüksek karbonlu atomosferde numunelerin yüzeylerine ince bir karbon tabakası oluşmak için yapılabilir. Ayrıca, sinterleme sıcaklıkları ayarlanarak numunelerde faz yapı değişiklikleri yapılabilir. Bu işlemler, önemli ölçüde adezyon aşınmasını engelleyecektir.
- 5- Nano kompozit kaplamaların temel dezavantajı, nano elmas parçacıklarının (kümeler) yığınının haline gelmesi ve bu topakların yüksek mukavemetine sahip olmaması ve periyodik yüklerin etkisi altında parçalanması ve bu da stres artışına ve kaplamanın bozulmasına neden olmaktadır. Belirtilen dezavantajı ortadan kaldırmak için, mekanik alaşımlama ile parçalanan nanopartikül aglomeralarının ve bu parçacıkların sert özelliklerinin kullanılması önerilmektedir.
- 6- Nano kompozit kaplama işlemi daha fazla nano partiküllerin matrisin içine yerleşmesi ve daha fazla yapışması amacıyla pulse kaplama yöntemi uygulanabilir ve ya uniform bir kaplama elde edilmesi için akımsız kaplama yönteminden yararlanabilir.
- 7- Elmas nanopartiküllerin zeta (ζ) potansiyeli, mikro elektroforetik ilke kullanılarak araştırılabilir, bu değer NE parçacıklarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CrO<sub>3</sub> içindeki ζ-potansiyelinin pH bağımlılığını, partiküllerin krom kaplama banyosunda daha aktifleşmelerine neden olur.
- 8- Kaplama işleminde yüksek sıcaklık nano partiküllerin kinetic enerjilerini artırarak, daha fazla termodinamik hareket etme kabiliyeti kazandırır. Bu çalışmada nano kompozit kaplama işlemi sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Bu kaplamalarda sıcaklığın etkileri araştırılabilir.
- 9- Nano kompozit malzeme Sol-gel veya infiltirasyon gibi uygulaması daha basit ve elverişli ve çevre dostu olan yöntemler ile yapılabilir.
- 10- Mekanik parçaların erimiş tuz gibi korozif maddelerin saldırısına uğramsı muhtemeldir. Bu malzemeler, büyüyen gözenekler ve mikro çatlaklar gibi kusurlar yoluyla oksit tabakası oluşturur ve alaşım arayüzüne ulaşır. Böyle durumları engellemek için numunelerin yüksek sıcaklıklardaki korozyon davranışları araştırılabilir.

#### KAYNAKLAR

- 1. Eyre, T. S., (1991). *Friction and Wear Control in Industry, Surface Engineering*, USA: John Wiley & Sons.
- İnternet: Türkiye Korozyon Derneği, Korozyon ve Önemi, URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fhero.korozyondernegi. org.tr%2Farchives%2url=2017-02-18 /, Son Erişim Tarihi: 18.02.2016.
- 3. Van Stapen, M., (1994). *How to Find the Right Coating for the Right Application*, One Day Seminar, New York, 213-247.
- 4. Pulickel, M. A., (2003). *Nanocomposite Science and Technology*, USA: Wiley-VCH Publication.
- Alp, A., Arıkan, M. M., Aslanoğlu, Z., Çelik, E., Elkoca, O., Erdem, G., Karakaş Y., Kılıç, Y., Koç, A. M., Mahmutoğlu, M. Z., Özbek, İ., Savaş, G., Soykan, H.Ş., Üstel, F., (2006). Çelik Yüzeylerin Kaplanması, *Erdemir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Ereğli, 32 (1-2).
- 6. Heidari, G., Tavakoli, H., Mousavi Khoie, S.M., (2010). Nano SiC-Nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(8), 1183-1188.
- Uyanık, M., (2012). SiC Nanopartikül İlavesi Asitli Çinko Kaplama Banyolarda Yapılan Kaplamaların Malzemenin Korozyon Direnci ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 21-30.
- 8. Peters, S. T., (1998). *Introduction, Basics and Road Map, HandBook of Composites,* UK: Chapman & Hall, an imprint of Thomson Science.
- 9. Surender, M., Balasubamaniam, R., Basu, B., (2004). Electrochemical Behavior of Electrodeposited Ni-WC Composite Coating, *Journal of Surface & Coatings Technology*, 187 (1), 1195-1203.
- Wilelage, B., Steinhauser, S., Henker, A., (1998). Manufacture and Properties of Composite Coatings: An Introduction, *Journal of Thermal Spray Technology*, 8 (4), 512-516.
- 11. Lee, H., Lee, H., Jeon, J., (2006). Codeposition of micro and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Journal of Surface & Coatings Technology*, 201 (8), 4711-4717.
- 12. Zhou, Y. B., Qian, B. Y., Zhang, H. J., (2009). Al Particles size effect on the Microstructure of the Codeposited Ni-Al Composite Coatings, *Journal of Thin Solid Films*, 517 (11), 3287-3291.

- 13. Burzynska, L., Rundik, E., Koza, J., Blaz, L., Szymanski, W., (2007). Electrodeposition and Heat Treatment of Nickel/Silicon Carbide Composites, *Journal of Surface & Coatings Technology*, 202 (12), 2545-2556.
- 14. Akbulut, H., Alp, A., Arslan, S., İnam, E., Gül, H., (2008). *Elektrolitik Kaplama ile Üretilen Nikel Matriksli Seramik Nano Parçacık Takviyeli Kompozitler*, Proje Çalışması, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sakarya, 33-45,62-67.
- Internet: Yüksek Teknoloji Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme A.Ş., URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.nanotekno.com% 2Ftr%2FProducts.aspx%3FProductID%3D5&date=2015-10-21, Son Erişim Tarihi: 21.10.2015
- 16. Kaya, B., (2007). *Nano Kompozit Kaplama*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 35-62.
- 17. Riedel, W., (1991). Electroless Nickel Plating, *ASM International Metals*, USA: Wiley Publications.
- 18. Mallory, G. O., Hajdu, J. B., (1990). *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- 19. Bilgili, Z., (2015). Elmas Nanoparçacık Takviyeli Krom Kaplanmış Gözenekli Toz Metal Parçaların Korozyon Davranışlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-72.
- 20. Erdoğan, A., (2015). Elmas Nanoparçacık Takviyeli Krom Kaplanmış Gözenekli Toz Metal Parçaların Aşınma Davranışlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-30.
- Isakov, V. P., Lyamkin, A. I., Nikitin, D. N., Shalimova, A. S., Solntsev, A. V., 2009. Structure and Properties of Chromium–Nanodiamond Composite Electrochemical Coatings, *Journal of Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 46(10), 2070-2051.
- 22. Tikhonov, K., Burkat, G., Dolmatov, V. Y., Orlova, E. (2007). Use of diamond stock in chromium plating, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80(7), 1082-1086.
- 23. Mazaheri, H., Allahkaram, S., (2012). Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni–P–nano diamond composite coatings, *Journal of Applied Surface Science*, 258, 4574–4580.
- 24. Hui, X., Zhi, Y., Meng-Ke, L., Yan-Li, S., Yi Huanga, Hu-Lin, L., (2004). Synthesis and properties of electroless Ni–P–Nanometer Diamond composite coatings, *Journal of Surface & Coatings Technology*, 191, 161–165.
- 25. Kung-Hsu, H., Han-Tao, W., Hung-Hua, S., Ming-Der, G., (2014). Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni–W/diamond composite coatings, *Journal of Applied Surface Science*, 308, 372–379.

- 26. Gidikova, N., Cias, A., Petkov, V., Madej, M., Sułowski, M., Valov, R., (2014). Wear resistant chromium coatings modified with diamond nanoparticles, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(4), 1513-1516.
- 27. Alemdağ, Y., (2000). Sıcaklık ve Akım Yoğunluğunun Sert ve Dekoratif Amaçlı Krom Kaplamaların Yapı ve Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1-38.
- 28. Juneghani, M. A., Farzam, M., and Zohdirad, H., (2013). Wear and corrosion resistance and electroplating characteristics of electrodeposited Cr–SiC nanocomposite coatings, *Journal of Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(7), 1993-2001.
- 29. Etaat, M., Emamy, M., Ghambari, M., Fadaei, E., (2009). Surface treatment and nickel plating of iron powder metallurgy parts for corrosion protection, *Journal of Materials & Design*, 30(9), 3560-3565.
- 30. Koçanaoğulları, S., (2010). Demir Esaslı Toz Metalurji ile Üretilmiş Parçalarda Alüminyum Kaplamanın Yüzey Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 1-71.
- 31. Kandavel, T. K., Chandramouli, R., Karthikeyan, P., (2012). Influence of alloying elements and density on aqueous corrosion behaviour of some sintered low alloy steels, *Journal of Materials & Design*, 40, 336-342.
- 32. Lekka, M., Kouloumbi, N., Gajo, M., Bonora, P. L., (2005). Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings, *Journal of Electrochimica Acta*, 50(23), 4551-4556.
- 33. Akın, G., (2006). *Toz Metalurjisi Yöntemiyle Alüminyum Matrisli Bor Karbür Takviyeli Kompozitlerin Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-33.
- 34. Torralba, J.M., Costa C.E., Velasco F., (2003). P/M Aluminum Matrix Composites: An Overview, *Journal of Materials Processing Technology*, 133, 203-206.
- 35. German, R. M., (2006). A-Z of Powder Metallurgy, USA: Elsevier Science Prints.
- 36. German, R. M., (2007). *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Ankara: Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınevi.
- 37. Spencer, A., Torralba J.M., (2005). P/M Aluminum Matrix Composites: An Overview, *Journal of Metarials Processing Technology*, 156, 305-817.
- 38. Yalçın, Ö.F., (2015). *Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin Gözeneklik, Mikrosertlik ve Isıl Genleşme Katsayısına Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1-43.
- 39. Karataş, Ç., (1997). Metal Tozu Üretim Teknikleri ve Tozların Özellikleri, Makine Tasarım Teorisi ve Modern İmalat Yöntemleri Konferansı, Ankara, 389- 396.

- 40. Orhan, A., Kaya, G.A., Çalıgülü, U., (2007). Al Matrisli B4C Takviyeli kompozitlerin Sıcak Presleme Yöntemiyle Üretimi, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 8-13.
- 41. Bronsveld, P.M., Bruinsma, P., Hosson, J.T., (1991). Mechanical Alloying, *Materials Science and Engineering*, A135, 77-81.
- 42. İnternet: Sakarya Üniversitesi, Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme, http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Friad.pk.edu.pl%2F%7Emnyk iel%2Fiim%2FKTM%2FMP%2FDOWNLOAD%2Fpdf%2FCHAPT09.PDF&date=2 016-06-07, Son Erişim Tarihi: 07.06.2016.
- 43. İnternet: Powder Metal Properties, Powder Metallurgy Review, URL: URL:http://www.webcitation.org/query?url=http://www.ipmd.net/Introduction\_to\_powder\_metallurgy/Properties\_of\_PM\_Materials/ date=2016-06-07, Son Erişim Tarihi: 07.06.2016.
- 44. Roll, K. H., (1984). *Metal Handbook*, Powder Metallurgy, USA: ASM International Publication, Ninth Edition, Vol.7, 186-189.
- 45. Dunkley, J. J., (1998). *Metal Handbook,* Atomization, Powder Metallurgy, UK: ASM International Publication, 111-112.
- 46. Internet: Low Alloys Ferrous Materials, Powder Metallurgy Review Url: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ipmd.net%2FIntroduct ion\_to\_powder\_metallurgy%2FMaterials&date=2015-12-17, Son Erişim Tarihi: 17.12.2015.
- 47. Fontanesi, C., Giovanardi, R., Cannio, M., Soragni, E., (2008). Chromium Electrodeposition from Cr(VI) Low Concentration Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(4), 425-436.
- 48. Šalak, A., Selecká, M., Danninger, H., (2005). *Machinability of powder metallurgy steels*, UK: Cambridge Int. Science Publishing, 1-352.
- 49. Dowson, G., Whittaker, D., (2008). *Introduction to Powder Metallurgy*, UK: EPMA Press, 511-538.
- 50. Thümmler, F., Obracker, R., (1993). *Introduction to Powder Metallurgy*, UK: Cambridge University Press.
- 51. Anonymous, F., (1994). Nonferrous materials, *Journal of Mechanical Design*, 66(12), 646-665.
- 52. Jenkins, I., Wood, J. V., (1991). *Powder metallurgy: An Overview*, USA: The Institute of Metals Press.
- 53. Price, P.E., Kohler, S.P., (2004). *ASM Metals Handbook,* Cold Isostatic Pressing of Metal Powders, USA: ASM International Publication, Ninth Edition, Vol.7, 444-451.

- 54. Price, P.E., Kohler, S.P., (2004). *ASM Metals Handbook*, Hot Isostatic Pressing of Metal Powders, USA: ASM International Publication, Ninth Edition, Vol.7, 419-444.
- 55. Hirschhorn, J. S., (1969). *Introduction to Powder Metallurgy*, USA: Elsevier Science Publication.
- 56. Tanaka, H., (2012). Strongly connected ex situ MgB2 polycrystalline bulks fabricated by solid-state self-sintering, *Journal of Superconduction Science and Tech*nology, 115-122.
- 57. Liu, J., (1999). Densification and shape retention in supersolidus liquid phase sintering, *Journal of Acta Materials*, 47(18) 4615 4626.
- 58. Dlapka, M., Danninger, H., Gierl, C., Lindqvist, B., (2010). Defining the pores in PM components, *Metal Powder Report*, 65(2), 30-33.
- 59. Sağlam, D., (2009). *Dökme Demirlerin Aşınma Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4, 38, 41-45, 59.
- 60. Karaoğlu, Y., (2006). *Bir Aşınma Test Cihazının Tasarımı ve İmalatı*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 10-23.
- 61. Bhushan, B., (2013). *Principles and Applications to Tribology*, Second Edition, USA: John Wiley & Sons Publications.
- 62. Tomruk, S., (2010). Toz Metalurjisi ile Üretilmiş AA2014 Alüminyum Alaşımının Mikroyapısal Karakterizasyonu ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35-37.
- 63. Karabaşoğlu, M., (2008). *Aşınma Deney Cihazı Tasarımı ve İmalatı*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 10, 14, 16-18, 29-38.
- 64. Özdin, K., (2006). Alüminyum Esaslı SiC Takviyeli Kompozitlerin Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-22.
- 65. Khonsari, M. M., Booser, E. R., (2008). *Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication*, Second Edition, USA: John Wiley & Sons Publications.
- 66. Soydaş, S., (2006). Üniversal Aşınma Test Cihazı Tasarımı ve İmalatı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 28, 30-32.
- 67. Yılmazer, T., (2012). İyonitrürleme Yoluyla Sertleştirilmiş SAE 4140 Çeliğinin Aşınma Dayanımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 60-62.
- 68. Mutlu, H., (2009). Al-SiC Kompozitlerin Termomekaniksel İşlem Sonrası Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 66-70.

- 69. Yılmaz, M., (1996). *Alüminyum Alaşımlarının Aşınma Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 87-95.
- 70. Ertan, G., (1999). *İş Makinelerinde Aşınma Ömrü Kriterlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 81-93.
- 71. Üneri, S., (1998). Korozyon ve Önlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 129-241.
- Arı, N., (2008). Elektrokimyasal Polarizasyon Yoluyla Yumuşak Çelik Yüzeyinde Biriktirilen Polianilinin Korozyon Özelliklerinin Farklı Kaplama Parametrelerine Göre İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 53-72.
- 73. Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Asan, A., Yıldırım, F., Mamaş, S., Koç, A., (2004). Teknolojik Öneme Sahip Metalleri İletken Polimerle Kaplayarak Korozyondan Koruma, *DPT Araştırma Projesi*, Ankara, 22-25.
- 74. Fonata, M. G., (1987). *Corrosion Engineering*, Third Edition, USA: McGraw-Hill Publication.
- 75. McCafferty, E., (2010). *Introduction to Corrosion Science*, UK: Springer New York Dordrecht Heidelberg London.
- 76. Winston, R. R., Herbert, H. U., (2008). *Corrosion and Corrosion Control; An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Fourth Edition, USA: John Wiley and Sons Publications.
- 77. Uruchwitu, J. C., Dawson, J. L., (1987). *Study of the inhibition of the acid corrosion of steel by auger electron spectroscopy, Corrosion*, USA: John Wiley and Sons, 43-49.
- 78. İnternet: GAMRY, Application Note URL: http://www.webcitation.org/query?url=http://www.gamry.com/App\_Notes/EIS\_Prime r/EIS\_Primer.htm.pdf& date=2016-03-11, Son Erişim Tarihi:11.03.2016.
- 79. Schweitzer, P. A., (2010). Corrosion; Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, USA: CRC Press Taylor & Francis Group.
- 80. Kanani, N., (2004). *Electroplating: Basic Principles Processes and Practice (1),* The Netherlands: Elsevier, 1-213.
- 81. Lou, H.H., Huang, Y., (2006). *Electroplating; Encyclopedia of Chemical Processing*, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 1-10.
- 82. Paunovic, M., Schlesinger, M., Synder, D.L., (2010). Fundemental Considerations; Modern Electroplating, USA: John Wiley & Sons, 1-32.
- 83. Vaezi, M.R., Sadrnezhaad, S.K., Nikzad, L., (2007). Electrodeposition of Ni-SiC Nano-Composite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Resistance and

Electroplating Characteristics, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicoche. Eng. Aspects, 315 (1-3), 176-182.

- 84. Özkara, Ü., (2005). Elektrolitik Nikel Kaplamanın Demir Esaslı TM Parçaların Yorulma Ömürlerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-95.
- 85. Ghorbani, M., (2006). *Metal Coating*, Second Edition, Iran: Sharif University Publications.
- 86. Sohrabi, A., Dolati, A., Ghorbani, M., Monfared, A., Stroeve, P., (2010). Nanomechanical Properties of Functionally Graded Composite Coatings: Electrodeposited Nickel Dispersions Containing Silicon Micro and Nanoparticles, *Journal of Metarials Processing Technology*, 121 (3), 497-505.
- Garcia, I., Conde, A., Langelaan, G., Franaer, J., Celis, J.P., (2003). Improved Corrosion Resistance Through Microstructural Modifications Induced by Codepositing SiC-Particles with electrolytic Nickel, Corrosion Science, *Journal of Metarials Processing Technology*, 45 (6), 1173-1189.
- 88. Sohi, M.H., Kashi, A.A., Hadavi, S.M.M., (2003). Comparative Tribological Study of Hard and Crack-Free Electrodeposited Chromium Coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, 138, 219-222.
- 89. Snyder, D.L., (1994). Decorative Chromium Plating, *Journal of Surface Engineering*, 219-226.
- 90. Langan, J., (1992). Alternative for Tank Chromium Using (Brush) Plating. SIFCO Selective Plating, *DALIC Process Instruction Manual*, , 1137-1149.
- Fedrizzi, L., Rossi, S., Bellei, F., Deflorian, F., (2002). Wear–Corrosion Mechanism of Hard Chromium Coatings, *Journal of Metarials Processing Technology*, 253, 1173-1181.
- 92. İnternet: Metal Coating; Technology and Applications URL: URL:http://www.webcitation.org/query?url=http://www.newmoa.org/prevention/p2tec h/trichromium pdf&date=2016-05-08, Son Erişim Tarihi:08.05.2016.
- 93. Song, Y., (2000). Study of Pulse Plating and Reaction Mechanism of Trivalent Chromium Deposition Process, Phd Thesis, University of Clarkson Graduate and Applied Sciences Schools, New York.
- 94. Saravanan, G., Mohan, S., (2010). Structure, Current Efficiency, and Corrosion Properties of Brush Elecetrodeposited (BED) Cr from Cr(III) Dimethyl Formamide (DMF)-Bath, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1-6.
- 95. Hovestad, A., Jansen, J.J.L., (2005). *Electroplating of Metal Matrix Composites by Codeposition of Suspended Particles*, Modern Aspects of Electrochemistry, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 6-526.

- Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., (2006). Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit, *Journal of Surface and Coatings Technology*, 201, 371-383.
- 97. Mandich, N., Dennis, J., (2001). Codeposition of nanodiamonds with chromium, *Metal Finishing*, 99(6), 117-119.
- 98. Davis, J. R., (2001). *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, USA: ASM International Publications, 11-229.
- 99. Uygur, I., (2007). Fe-Cu-C Çeliklerine Mangan İlavenin Mekanik Özelliklere Etkisi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(3), 325-330.
- 100. Toyserkani, H., (2009). Fundamentals of Materials Science, Iran: Isfahan University Publications.
- 101. Yılmaz, G., (2013). *Elektrokimyasal Yöntemle Nikel-TiO<sub>2</sub> Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 102. Kato, K., Adachi, K., (2004). *Wear Mechanism*, Third Edition, Japan: Tohoku University, 335-369.
- 103. Bharat, B., (2012). *Introduction to Tribology*, Second Edition, USA: John Wiley & Sons Ltd. Publication.

EKLER



EK-1. Bu tez çalışmasında kullanılan Sprocket'in teknik resmi

# ÖZGEÇMİŞ

#### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı	: ZOGHIPOUR, Nima	
Uyruğu	: İRAN	0
Doğum tarihi ve yeri	: 21.03.1987, Tabriz	
Medeni hali	: Bekar	
Telefon	: 0 (506) 163 29 62	
e-mail	: nima.zoghipour@gmail.com	



## Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Makina Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Tabriz Azad Üniversitesi /Makina Mühendisliği	2010
Lise	Shahed	2005

## İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2012	HADİD SAYAN	Makine Mühendisi
2012-2013	MAFSAL SAZAN-E AZAR	Makine Mühendisi

#### Yabancı Dil

Azerbaycan Türkçesi - Farsca - İngilizce

#### Yayınlar

- Zoghipour, N., Salamci, E., Unal, R., Gidikova, N., Valov, R., Petkov, V., (2017). Synthesis, characterization and tribological studies of Chromium-Nano diamond composite coating, Journal of Third International Iron and Steel Symposium (UDCS'17), 291-296.



GAZİ GELECEKTİR...