

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FIRÇA KAPLAMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLEN SERT KROM
KAPLAMANIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep AYDIN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

ARALIK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FIRÇA KAPLAMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLEN SERT KROM
KAPLAMANIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep AYDIN
(506111221)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

ARALIK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111221 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Zeynep AYDIN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FİRÇA KAPLAMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLEN SERT KROM KAPLAMANIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Yrd. Doç. Dr. Erdem ATAR Gebze İleri teknoloji Enstitüsü	

Teslim Tarihi : 10 Aralık 2013
Savunma Tarihi : 21 Ocak 2014

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım çalışmalarda ve araştırmalarda bütün bilgi ve deneyimini benimle paylaşan, ve bana her konuda destek olan tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana yol gösteren ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya ve Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımını esirgemeyen, deneyimlerini benimle paylaşan Yük. Müh. Gürol ALDIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Mekanik Metalurji Laboratuvarında çalışan tüm araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, maddi manevi her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme çok teşekkür ederim.

Ocak 2014

Zeynep Aydın
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROLİTİK KAPLAMA.....	3
2.1 Hücre Elemanları	3
2.1.1 Dış devre	4
2.1.2 Katot.....	4
2.1.3 Elektrolit.....	4
2.1.4 Anot.....	4
2.2 Yüzey Hazırlama.....	5
2.2.1 Kimyasal temizleme.....	5
2.2.1.1 Çözücü yağ alma	5
2.2.1.2 Alkali ile temizleme	6
2.2.1.3 Asit ile temizleme	6
2.2.2 Mekanik Temizleme	6
2.3 Birikme Mekanizması ve Kinetiği	6
2.3.1 Anot-katot reaksiyonları.....	6
2.3.2 Elektrot potansiteli	7
2.3.2.1 Denge elektrot potansiyeli	8
2.3.3 Faraday kanunu	9
2.3.4 Akım verimi	10
2.3.5 Akım yoğunluğu	11
2.3.6 Akım dağılımı	11
2.3.7 Doğru akımlı elektrolitik kaplama	11
2.3.8 Darbe akımlı elektrolitik kaplama.....	12
2.4 Büyüme Mekanizması.....	12
3. ELEKTROLİTİK KAPLAMADA KROM UYGULAMALARI	15
3.1 Krom Kaplama Çeşitleri	15
3.1.1 Dekoratif krom kaplama	15
3.1.2 Sert krom kaplama	16
3.1.3 Diğer krom kaplama çeşitleri	17
3.2 Krom Kaplama Elektrolitleri.....	17
3.2.1 Altı değerlikli krom elektroliti	17
3.2.2 Üç değerlikli krom elektroliti.....	20
3.3.3 Üç değerlikli krom ile altı değerlikli krom kaplamaların karşılaştırılması	23

4. FIRÇA KAPLAMA.....	25
4.1 Fırça Kaplama Prosesi.....	25
4.1.1 Kullanılan malzemeler ve ekipmanlar.....	27
4.1.1.1 Güç kaynağı.....	27
4.1.1.2 Solüsyon.....	27
4.1.1.3 Kaplama aleti.....	28
4.1.2 Kaplama kalitesi.....	30
4.1.2.1 Adezyon.....	30
4.1.2.2 Metalografik yapı.....	30
4.1.2.3 Sertlik.....	30
4.1.2.4 Korozyon direnci.....	31
4.1.2.5 Hidrojen gevrekliği.....	31
4.2 Fırça Kaplama Prosesinin Avantajları.....	31
4.3 Fırça Kaplama Prosesinin Uygulandığı Metaller ve Kullanım Alanları.....	32
5. MALZEME VE YÖNTEM.....	35
5.1 Fırça Kaplama İşlemi.....	36
5.2 Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
5.2.1 Yüzey ve kesit incelemeleri.....	37
5.2.2 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri.....	37
5.2.3 X-ışınları analizi.....	37
5.2.4 Nano sertlik ölçümleri.....	37
5.2.5 Aşınma testleri.....	37
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	39
6.1 XRD Analizleri.....	39
6.2 Akım Verimliliği Çalışmaları.....	40
6.3 Yüzey İncelemeleri.....	42
6.4 Kesit İncelemeleri.....	44
6.5 Nano Sertlik Ölçümleri.....	47
6.6 Aşınma Testleri.....	49
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

DC	: Doğru Akım
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
3D	: Üç Boyutlu
M	: Metal
DMF	: Dimetil Formamid
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
AC	: Alternatif akım
dk	: Dakika
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
LDC	: Liquid Development Company

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Fırça kaplama ile üretilen üç değerlikli kromun, tank kaplama ile üretilen altı değerlikli kromun ve sert nikelin özellikleri.....	31
Çizelge 4.2 : Fırça kaplama prosesinin uygulama alanları, kullanım amacı ve kaplanan metal	33
Çizelge 5.1 : Sert krom kaplama için kullanılan voltaj, süre ve solüsyonun çıkış sıcaklığı.	36
Çizelge 6.1 : Farklı voltajlarda üretilen kaplamaların, kaplama sırasında akan yük miktarları, kaplamaların gerçek ağırlığı, teorik ağırlığı ve kaplama verimi değerleri	41
Çizelge 6.2 : Farklı kaplama koşullarında üretilen kaplamaların kaplama kalınlığı ve nano sertlik değerleri.	48
Çizelge 6.3 : Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin, oda sıcaklığı ve 500°C’de ortalama iz genişliği, ortalama iz derinliği, aşınma alanları ve hacim kayıpları değerleri.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Doğru akım kullanan elektrolitik tank kaplama hücresinin temel elemanları.....	5
Şekil 2.2 : Metal solüsyon arafazı oluşumu; denge durumu: $n^{\rightarrow} = n^{\leftarrow}$	8
Şekil 2.3 : Tabaka büyümesinin (a,b) ve çekirdeklenme (c) mekanizmasının şematik gösterimi.....	12
Şekil 4.1 : Temel fırça kaplama sistemi.....	26
Şekil 5.1 : Fırça kaplama düzeneği.....	36
Şekil 5.2 : Aşınma izinin genişliğinin ve derinliğinin şematik olarak gösterimi.....	38
Şekil 5.3 : a) Taramalı elektron mikroskobu b) “Nano indanter” sertlik ölçüm cihazı c) Profilometre d) Yüksek sıcaklık aşınma cihazı.....	38
Şekil 6.1 : Farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların XRD paterni.....	40
Şekil 6.2 : Digital multimetre ile kaydedilen akım değerlerinin ekran görüntüsü.....	41
Şekil 6.3 : 10 dk süre ile; a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V değerlerinde krom kaplama işlemine tabi kaplamaların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri.	42
Şekil 6.4 : Fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların parlatmadan önce ve parlatmadan sonra yüzey pürüzlülük değerleri.....	43
Şekil 6.5 : a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 10 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 6.6 : a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 20 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 6.7 : a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 20 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	46
Şekil 6.8 : Farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların kalınlık değerleri.....	47
Şekil 6.9 : Kaplamasız AISI H13 sıcak iş takım çeliği ve farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların nano sertlik değerleri	48
Şekil 6.10 : Farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların kalınlık-nano sertlik ilişkisi.	49
Şekil 6.11 : Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin oda sıcaklığında relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması	51
Şekil 6.12 : Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin 500°C’de relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması	51
Şekil 6.13 : AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.	52
Şekil 6.14 : 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısıdeğerleri	53

Şekil 6.15 : 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.....	53
Şekil 6.16 : 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.....	54
Şekil 6.17 : AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası aşınma izinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.	55
Şekil 6.18 : AISI H13 altlık malzemesinin 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası aşınma izinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü	55
Şekil 6.19 : 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c)bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.....	56
Şekil 6.20 : 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.....	56
Şekil 6.21 : 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c)bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü	57
Şekil 6.22 : 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.....	57
Şekil 6.23 : 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c)bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.	58
Şekil 6.24 : 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.....	58

SEMBOL LİSTESİ

C	: Klomb
μm	: Mikrometre
mN	: Milinewton
A	: Amper
g	: Gram
mg	: Miligram
mV	: Milivolt
μs	: Mikrosaniye
N	: Newton
V	: Voltaj
e^-	: Elektron
n	: Elektron sayısı
q_M^-	: Metalde birim alan başına düşen yük
q_s^+	: Arafazın solüsyon kısmında birim alan başına düşen yük
ϕ_M	: Metal potansiyeli
ϕ_s	: Solüsyon potansiyeli
E	: Denge elektrot potansiyeli
E^0	: Standart elektrot potansiyeli
R	: Gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
F	: Faraday sabiti
a	: Metal iyonlarının aktivitesi
Q	: Devreden geçen elektrik miktarı
w	: Elektroliz ürünü miktarı
Z	: Elektrokimyasal ekivalan
I	: Akım
t	: Zaman
W_{eq}	: Bir ekivalan gram
N_A	: Avagadro sayısı
A_{wt}	: Katotta biriken metalin atomik ağırlığı
R_a	: Pürüzlülük değeri
A-h	: Amper-saat

FIRÇA KAPLAMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLEN SERT KROM KAPLAMANIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Endüstride yüksek sıcaklıklara ve yüklere maruz kalan ve kritik öneme sahip parçalar sertlik, süneklik, yorulma gibi mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin yanında sürtünme ve aşınma direnci, oksidasyona ve korozyona karşı dayanıklılık gibi özelliklerinin de geliştirilmesi amacıyla çeşitli yöntemlerle kaplanmaktadır.

Sert krom kaplama, malzemeye yüksek seviyede sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci kazandırdığından ve düşük sürtünme katsayısına sahip olduğundan dolayı, uzay-havacılık, otomotiv, petro-kimya gibi alanlarda malzeme özelliklerini iyileştirmek için tercih edilen en yaygın kaplama uygulamalarından biridir. Sert krom kaplamanın en yaygın uygulandığı yöntem geleneksel yolla krom kaplamadır. Geleneksel yolla krom kaplama Cr^{+6} iyonlarını içeren solüsyonlar içinde gerçekleştirilen bir elektrolitik metal biriktirme işlemidir.

Solüsyonda insan sağlığına zararlı Cr^{+6} iyonlarının bulunması, taşınması mümkün olmayan büyük parçaların yerinde kaplanamaması geleneksel yolla krom kaplama işlemini sınırlamaktadır. Özellikle 2000'li yıllardan sonra geleneksel yöntemle alternatif olarak çevre dostu Cr^{+3} iyonlarını içeren solüsyonların kullanıldığı fırça kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Fırça kaplama yönteminin prensibi, aşındırıcı fırçanın malzeme yüzeyinde hareketine dayanır. Anot olarak genellikle grafit kullanılır ve anot yüzeyi aşındırıcı, absorban bir sargı ile sarılır. Kaplanacak malzeme katot görevi görür. Kaplama solüsyonu anot-katot ara yüzeyine beslendiğinde ve fırça, malzeme yüzeyine temas ettiğinde sistemden akım geçer. Böylece solüsyondaki metal iyonları indirgenir ve malzeme yüzeyinde birikir.

Bu çalışmada AISI H13 sıcak iş takım çeliği üzerine farklı voltaj ve sürelerde fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplanmıştır. Krom kaplama işleminden önce, kaplama-altlık arayüzey uyumluluğunun sağlanması için fırça kaplama yöntemi ile nikel kaplanmıştır. Kaplama işlemi, proses elemanlarının senkronize çalışacağı bir fırça kaplama düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Güç kaynağı olarak doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Anot olarak grafit kullanılmış ve grafitin yüzeyi aşındırıcı, absorban kırmızı sünger ile sarılmıştır. Solüsyonun anot-katot ara yüzeyine beslenmesi peristaltik pompalar ile sağlanmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan ön çalışmalarda, solüsyonun işlem sıcaklığının kaplama üzerinde önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Solüsyonun işlem sıcaklığı belli bir değerden yüksek olduğunda solüsyon içerisindeki metal iyonlarının altlık üzerinde değil, solüsyon içerisinde indirgendiği görülmüş ve bunun sonucu olarak yanmış kaplama elde edilmiştir. Bu nedenle kaplama işlemini gerçekleştirebilmek için, her bir voltaj için aynı sıcaklık değerini verecek solüsyonun işlem sıcaklığı optimize edilmiştir. Sıcaklık optimizasyon işlemlerinden sonra, farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların akım verimliliği, yüzey incelemesi, kesit incelemeleri,

X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri, kaplama kalınlığı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, nano sertlik ölçümleri ve oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık aşınma testleri yapılmıştır.

Deney sonuçları değerlendirildiğinde; farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların yüzeylerinin çatlaksız, yoğun, gözeneksiz, ince taneli ve parlak görünümde olduğu gözlemlenmiştir. Sert krom kaplanmış numunelerin kesit incelemeleri sonucu, krom tabakası ile nikel tabakası ara yüzeyinin oldukça belirgin olduğu, arayüzeyde hiçbir süreksizlik bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca krom tabakasında çatlakların bulunduğu ve bu çatlakların ara yüzeyde sonlandığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak kromun çok fazla kalıntı gerilmelere sahip olması düşünülmüştür. Farklı voltaj ve sürelerde yapılan kaplamalarda, uygulanan voltaj ve süre arttıkça kaplama kalınlığının arttığı, voltajın düşük sürelerde kaplama kalınlığı üzerinde pek fazla etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda her numune için güçlü Cr(110) ve zayıf Cr(211) piklerini veren XRD paterni elde edilmiştir. Nano sertlik ölçümleri sonucunda, krom kaplanmış numunelerin nano sertlik değerlerinin, kaplama işlemi yapılmamış AISI H13 sıcak iş takım çeliği altlık malzemesine kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmüş, 900-1290 HV aralığında nano sertlik değerleri elde edilmiştir. Her bir kaplama koşulu için akım verimliliği % 7 olarak bulunmuştur. Krom kaplamaların yüzey pürüzlülüğü parlatmadan önce 0,09-0,11 μm R_a , parlatmadan sonra 0,05-0,07 μm olarak ölçülmüştür. Parlatmadan sonra elde edilen bu pürüzlülük değerleri incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü bakımından ‘hassas bitirme’ kademesine ulaşıldığı görülmüştür. Oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testleri sonucunda, her bir sıcaklık için, sert krom kaplanmış numunelerin, krom kaplanmamış altlık malzemesine göre daha az aşınma alanına ve hacim kaybına sahip olduğu, bunun sonucu olarak da altlık malzemesinin aşınma dayanımını artırdığı sonucuna varılmıştır. Aşınma testinin yapıldığı sıcaklıklar kendi aralarında karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma testi sonrası ölçülen hacim kaybının oda sıcaklığındaki hacim kaybına göre daha az olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, kromun yüksek sıcaklıklarda oksit tabakası oluşturması ve bu oksit tabakasının aşınma direncini artırması sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, üç değerlikli krom solüsyonu kullanılarak, yüzeyinde çatlak içermeyen sert krom biriktirilmiştir. Üretilen bu sert krom kaplamanın, uygun kaplama koşullarında, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta altlık malzemesinin aşınma direncini artırdığı görülmüştür.

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE HARD CHROMIUM LAYER DEPOSITED BY BRUSH PLATING PROCESS

SUMMARY

In the industry, the critically important materials which is exposed to high temperatures and loads are plated by various processes to enhance the surface properties such as hardness, wear resistance and durability against oxidation and corrosion.

Hard chromium plating is one of the most common surface coating treatments that is preferred in the engineering fields such as aerospace, automotive, petro-chemistry to enhance the material properties. It provides high hardness, excellent wear and corrosion resistance along with a low coefficient of friction. Most commonly hard chromium plating is applied in an hexavalent chromium (Cr^{+6}) ion containing electrolyte as the conventional chromium plating process. In this process the material being plated is immersed into the electrolyte containing plating tanks and acts as cathode. As the result of electro-deposition the ions in the electrolyte are reduced and contaminate on the substrate. Conventional chromium plating has been applied for about 130 years. However, because of the environmental issues, a need to find environmental friendly technologies as an alternative for hexavalent chromium appeared in the recent years. Because hexavalent chromium has intense toxicity and carcinogenicity. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) classifies the hexavalent chromium to one of seventeen kinds of high hazardous and toxic substances. For this reason a lot of researchers around the world have carried out many attempts in order to replace this highly toxic electro-deposition technology. Alloy electro-deposition, trivalent chromium (Cr^{+3}) electro-deposition and composite electro-deposition are major technologies applied. Among these technologies, trivalent chromium electro-deposition is considered the most promising and potential process and has been studied for decades of years.

Brush plating process has appeared as an attractive alternative for conventional process owing to the nontoxic effect of Cr^{+3} solutions and possibility to apply on-site chromium plating to huge materials. Another advantage of brush plating process is that it is portable and suitable for maintenance of plated surface. For instance, if a local area of a shipboard is worn or damaged, brush plating setup can be brought there and the desired area can be re-coated with the desired thickness. Brush plating process is fairly practical especially for emergency repairs.

The basic principal of brush plating process is based on the movement of the abrasive brush on the material surface. In this process the sections that not desired to be plated can be masked. By this way only the local parts can be plated. Generally graphite is used as anode and anode surface is covered with an abrasive and absorbent material. The material that will be plated acts as cathode. When the plating solution is supplied to the anode-cathode interface and the brush touches the surface of the material, current passes through the plating solution in the system. By this way the metal ions in the

solution is reduced and deposits on the surface of the substrate. By brush plating, the desired area is plated with desired thickness.

In this study, an attempt has been made to apply hard chromium plating on an AISI H13 hot work tool steel by brush plating process. The chromium solution used in the study was LDC brand trivalent chromium solution that contains chrome alum and formic acid. Before chromium plating, nickel plating was made by brush plating process to get the interface compatibility of the coating and the substrate and to enhance the corrosion resistance of the substrate. The nickel solution was also LDC brand nickel solution containing nickel sulphate and formic acid. Surface preparation of the substrate consisted of grinding by SiC papers from the number of 180 to 2500, rinsing with technical quality ethanol and rinsing with distilled water, respectively. Graphite was used as the anode and the anode was covered by abrasive red sponge (3MTM 07447). The plating process was carried out by a brush plating system which the components of the process were synchronized. The electrical contact of the substrate was supplied by fixing the screw by stud welding onto the substrate surface that was isolated from the solution. The solution was supplied to the anode-cathode interface by the peristaltic pumps. The current needed for the brush plating process was supplied by DC power supply which had input capacitance of 220 V AC/50 Hz and output capacitance of 300 V DC. The beaker which contained the trivalent chromium solution was placed into the case type resistance to heat the solution. In the prestudies, it was determined that the working temperature of the solution had an important effect on the quality of the coating. It was seen that when the working temperature of the solution was higher than a particular value, the metallic ions inside the solution was reduced in the solution, not on the substrate. As a result of this, burnt coating was attained. For this reason, to achieve the plating process, the working temperature of the solution, which would give the same temperature value for each voltage, was optimized. Hard chromium plating was finally applied after the optimization of the process temperature. On the plated surfaces, surface examinations, cross-sectional examinations, X-ray diffraction (XRD) analysis, coating thickness measurements, surface roughness measurements, nano hardness measurements and room temperature and high temperature wear tests were conducted.

Microscopic surface morphology of the deposits were examined by scanning electron microscope (Hitachi TM-1000). Cross-section examinations and measurements of deposit thickness were applied by optical microscope (Leica). Surface roughness of the deposits were measured by profilometer (Veeco Dectac 6000M) with 3 mg load and scanning the surface in the distance of 2000 μm . XRD analysis of the deposits were applied by using the $\text{CuK}\alpha$ tube and scanning the deposit surface between 10° - 90° with the raise of $2^\circ/\text{min}$. Nano hardnesses of the deposits were measured by nano indanter (CSM) on the cross-sections of the deposits. This process was carried out by digging the diamond bit with 25 mN load and 500 mN/minute speed and measuring 5 different areas of the layer. Wear testes were carried out in the dry enviroment, both in room temperature and in 500°C by ball-on-disc type high temperature tribometer (CSM). The counterface was alumina ball with diameter of 5,50 mm. Wear testes were carried out under 2 N load, in the sliding distance of 250 m and creating a circular wear scar with 5,50 mm diameter. After the wear testes, the surface of the alumina balls were investigated by optical microscope. The wear scars were examined by both optical microscope and scanning electron microscope.

When the results of the experiments were evaluated; it was seen that different voltage and time did not remarkably affect on the surface morphology of the chromium

coatings. The coatings were dense, bright, fine grained without porosity. After the cross-section examinations of the chromium deposits, it was seen that the interface of the chromium and nickel layer was fairly clear and there was not any discontinuity at the interface. This is because of good adhesion between chromium and nickel layers. In addition, it was observed that the cross-section of the chromium layer had cracks and these cracks ended at the interface. As a reason of the cracks it was thought that chromium had too much residual stresses and due to these stresses chromium was exposed to a tensile stress by nickel. This caused cracks in the chromium layer. It was determined that for the coatings which was deposited with different voltage and time, the deposit thickness increased with the increasing voltage and time. In addition, it was observed that the voltage did not have a strong effect on the deposit thickness at short processing times. As a result of XRD analysis, the XRD pattern which gave the strong Cr(110) peak and low Cr(221) peak for each sample was attained. As a result of nano hardness measurements, nano hardnesses of the hard chromium plated samples were higher than the nano hardnesses of the substrate and it was seen that the nano hardnesses of each hard chromium plated sample were in the same range (900-1200 HV). The current efficiency of the deposits for each plating condition was % 7. The surface roughness of the chromium deposits were measured 0,09-0,11 μm R_a and superfinishing was achieved upon polishing by yielding R_a value as 0,05-0,07 μm . As a result of the ball on disc type wear tests which was carried out in room temperature and in 500°C, for each temperature, it was observed that hard chromium plated samples had less wear area and volume loss than the substrate which was not chromium plated. As a result of this, it was concluded that hard chromium deposits enhanced the wear resistance of the substrate. When the testing temperatures were of concern, it was seen that the volume loss in high temperature was less than the volume loss in room temperature. For the reason of this, it was concluded that chromium created oxide layer in high temperature and this chromium oxide layer enhanced the wear resistance.

In conclusion, brush plating conducted by utilizing trivalent chromium containing electrolyte provided hard and wear resistant hard chromium coating on AISI H13 hot work tool steel.

1. GİRİŞ

Yüzey işlemleri ve kaplamalar, yüzey sertleştirme işlemleri olarak isimlendirilen mühendislik ve bilim dalları arasındaki uzlaşmadır. Bu işlemler malzemenin kullanım özelliklerini iyileştirmek için geliştirilmiştir. Malzemenin korozyon direncini, aşınma direncini, yorulma mukavemetini, fiziksel özelliklerini, estetik görünümünü ve bunların bileşimi olan özellikleri iyileştirmek için kullanılırlar [1]. Kaplamalar metal ve çevresi arasında bir engel oluşturarak ve/veya içerilerinde bulunan korozyonu engelleyici kimyasallar sayesinde bir taban malzemesini koruyabilirler. Elektrolitik kaplama, taban malzemesi üzerine metal kaplamanın en ucuz ve basit olarak yapıldığı tekniklerden biridir [2]. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metalden ve yüksek safiyette (%99.998) olmalıdır [3].

Sert krom kaplamaların esas amacı sert ve dayanıklı yüzeyler elde edebilmektir. Sert krom kaplamalar çelik, paslanmaz çelik, nikel ve bakır esaslı jet motor elemanlarına yaygın olarak uygulanır. Sert krom kaplamalar, çelik esaslı parçaların korozyon dayanımını iyileştirmek ve herşeyden önce üst yüzey aşınma dayanımını artırmak amacı ile uygulanır. Yeterli derecede korozyon dayanımının elde edilebilmesi en az 50 mikron tabaka kalınlıklarının oluşturulabilmesi ile mümkündür. Ayrıca kuru aşınma koşullarında krom kaplanmış parçalarda Cr ve Fe'nin oluşturacağı bileşiklerin aşınmada önemli rol oynadığı saptanmıştır. [2].

Geleneksel yolla krom kaplama, elektrolitik kaplama banyolarını içeren geniş tanklar ile yapılır. Bu banyolar Cr^{+6} iyonlarını içerirler. Kaplanacak malzeme bu tanklar içerisine daldırılır. Bu kaplama türü küçük boyutlu malzemeleri bütünüyle kaplamak için oldukça pratiktir. Fakat gemi güvertesi gibi büyük yüzeylerin aşınan kısımlarının yerinde onarılması gibi acil durumlar için uygun değildir. Ayrıca geleneksel yolla krom kaplamada daha önceden krom kaplanmış yüzeyler üzerine ve arka arkaya aynı yüzey üzerine iki kez krom kaplanması mümkün değildir. Hatalı veya eksik oluşturulmuş krom kaplamaların kaplama işleminden önce giderilmesi, temizleme ve aşındırma işlemlerini takiben tekrar krom kaplama uygulamasına geçilmelidir.

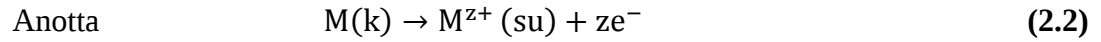
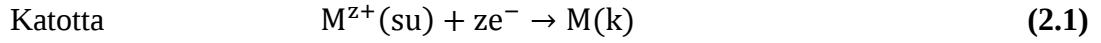
Bu tarz sorunların çözülmesi ve Cr^{+6} iyonlarının zararlı etkisinden korunmak için, Cr^{+3} iyonlarını içeren elektrolit banyolarının kullanıldığı fırça kaplama (brush plating) prosesi, diğer adıyla seçmeli kaplama (selective plating), geleneksel yolla krom kaplamaya alternatif olarak geliştirilmiştir. Fırça kaplamada kaplanmak istenmeyen kısımlar maskelenir. Bu sayede sadece istenilen kısımlar kaplanır. Anot olarak grafit kullanılır ve kaplanacak yüzey katot görevi görür. Bu yöntemin temel prensibi, fırçanın kaplanmak istenen yüzey üzerinde hareket etmesi, akımın sürekli olarak anot ile katot arasından kaplama çözeltisinden geçmesi, bu sayede elektrolit banyosundaki metalik iyonların katot üzerinde birikmesi esasına dayanır [4].

Bu tez çalışmasında endüstride 500 °C sıcaklığına kadar kullanılan AISI H13 sıcak iş takım çeliği üzerine farklı voltaj ve sürelerde fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların mekanik özellikleri incelenmiştir.

2. ELEKTROLİTİK KAPLAMA

Elektrolitik kaplama, metal ve alaşımlarının yüzeyinden akım geçmesi ile yoğun, üniform ve yapışkan bir kaplama elde etmek amacıyla uygulanan bir elektrikle biriktirme prosesidir. Elde edilen kaplama dekoratif ve koruma amaçlı ya da yüzeyin belirli özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanır. Kaplanmak istenen yüzey metal gibi iletken ya da plastik gibi yalıtkan bir malzeme olabilir. Elektrolitik kaplama ürünleri yaygın olarak otomobil, gemi, havacılık, makine, elektronik, mücevherat, savunma ve oyuncak endüstrisi gibi birçok alanda kullanılır [5].

Elektroliz hücresinde, kaplanmak istenen yüzey katot olarak davranır. Katot negatif yüklü elektrottur ve üzerinden elektrik akımı geçer. Parça elektroliz banyosu diye tabir edilen sulu çözelti içerisine daldırılır. Bu banyo içerisinde kaplanmak istenen metal oksit formda ya da kompleks iyon şeklinde bulunur [6]. Anot pozitif yüklü elektrottur. Çözünebilir anot ve inert anot olmak üzere iki çeşit anot kullanılır. Elektroliz sırasında metal iyonları, kaplanmak istenen parça üzerinde birikir ve anot olarak kullanılan metal çözünür.



reaksiyonları gerçekleşir.

Parçalar (i) görünümlerini değiştirmek; (ii) koruyucu bir kaplama sağlamak; (iii) parçaya özel yüzey özellikleri kazandırmak; (iv) parçaya teknik veya mekanik özellikler kazandırmak amacıyla elektrolitik olarak kaplanır [5,6].

2.1 Hücre Elemanları

Elektrolitik kaplama hücre elemanları temel olarak dört kısımdan oluşur. Şekil 2.1’de doğru akım kullanılan elektrolitik kaplama prosesi görülmektedir.

2.1.1 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.

2.1.2 Katot

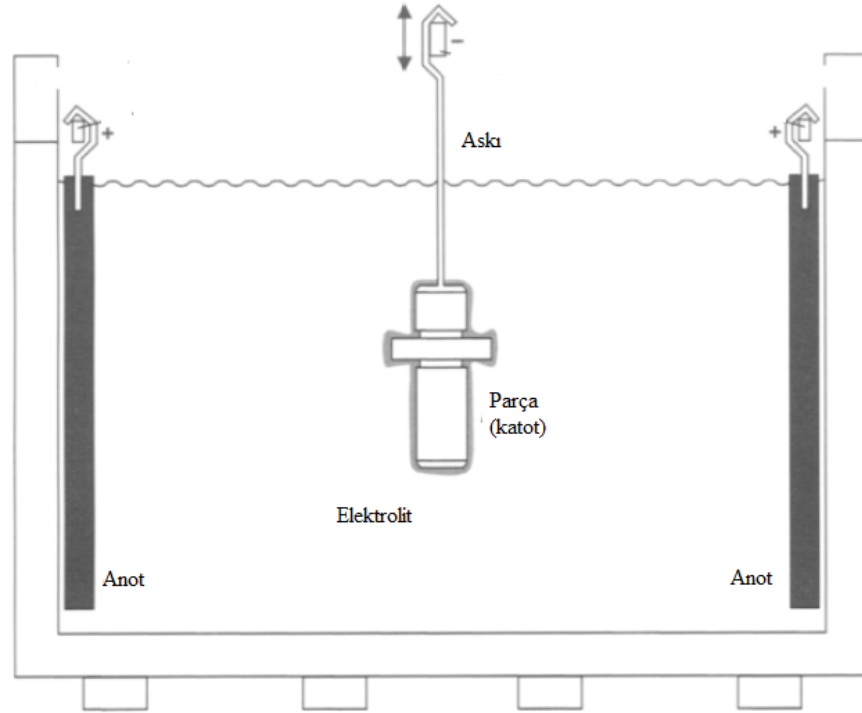
Katot negatif elektrottur. Kaplanmak istenen malzeme katot görevi görür. Parça kaplama solüsyonu içerisine yerleştirilir. Böylece akım kaynağı ile temas kurularak üzerinden akım geçmesi sağlanır.

2.1.3 Elektrolit

Elektrolit, kaplama solüsyonu ya da kaplama banyosu olarak tanımlanır [6]. 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 (destek elektroliti). Bazıları da banyo stabilitesini artırmak (dengeleyici), yüzeyi aktifleştirmek (yüzey aktif madde), 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.

2.1.4 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 [5].



Şekil 2.1 : Doğru akım kullanan elektrolitik tank kaplama hücresinin temel elemanları [7].

2.2. Yüzey Hazırlama

İyi bir kaplama elde edebilmek için kaplanacak malzemenin temizlenmesi gerekir. Bu işlem kaplama işlemi kadar önemlidir. Kirliliğe 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 ayrılabilir [8].

2.2.1 Kimyasal temizleme

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

2.2.1.1 Çözücü (solvent) yağ alma

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

2.2.1.2 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 [5]. Elektrolit olarak kullanılan çözelti Na_2CO_3 , 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 [8].

2.2.1.3 Asit ile temizleme

Asit ile temizlemede, alkali temizleme ile giderilemeyen pas veya oksit tabakaları giderilir. En çok kullanılan asitler sülfürik asit ve hidroklorik asittir. 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.

2.2.2 Mekanik temizleme

Mekanik yolla temizlemede kaplanacak parça çelik telden yapılmış fırça, zımpara taşları ve törpülerle düzeltilir. Yüzeylerin çok kaba olması halinde, düzeltme kum püskürterek veya diğer mekanik aşındırıcılarla yapılır ve sonra özel fırçalarla parlatılır.

Yüzey polisajla temizlenmelidir. Polisaj işlemi manüel, otomatik veya mekanik olarak yapılabilir. Parlatma işlemi, kaplama işlemi için sonraki sonuçlara göre oldukça önemlidir. Cilalama ve parlatmanın asıl amacı, kaplanacak malzemenin yüzeyini yeterli derecede pürüzsüzleştirmektir. Taban yüzeyinin polisajında kenarlar yuvarlatılmalıdır ve yüzeyde dalgalar veya düşük noktalar olmamalıdır [8].

2.3 Birikme Mekanizması ve Kinetiği

2.3.1 Anot-katot reaksiyonları

Metal veya alaşımlarının elektrolitik biriktirilmesi elektrolitteki metal iyonlarının redüksiyonuna dayanır. Katotta katyonlar (artı yüklü iyonlar) bulunur ve bunlar anoda göç ederler.

Sulu ortamda katotta gerçekleşen reaksiyon en basit şekliyle aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Anotta anyonlar (eksi yüklü iyonlar) bulunur ve bunlar katota göç ederler. Kullanılan anot malzemesi çözünür anot veya inert anot olabilir. Çözünür anot için anot reaksiyonu:



şeklinde ifade edilir. Bu durumda elektrot reaksiyonu, metal iyonları sağlayan bir elektrolitik çözünme olarak tanımlanır [5].

2.3.2 Elektrot potansiyeli

Bir metal (M) o metalin iyonlarını (M^{z+}) içeren sulu çözeltiye daldırıldığında metal ve solüsyon arasında metal iyonları değişimi gerçekleşir. Kristal kafesindeki bazı metal iyonları solüsyona, solüsyondaki bazı metal iyonları da kristal kafesine geçer. Başlangıçta bu reaksiyonlardan biri diğerine göre daha hızlı gerçekleşir. Kristal kafesinden ayrılan metal iyonlarının kristal kafesine giren metal iyonlarından daha fazla olduğu bir durum varsayalım. Bu durumda metal üzerinde elektron fazlalığı vardır ve metal negatif yüke, q_M^{-} (metalde birim alan başına düşen yük), sahip olur. Metalin yüklenmesiyle solüsyondaki yüklerde yeniden düzenlenme meydana gelir. Metaldeki negatif yük solüsyondaki pozitif yüklü iyonları kendine çeker ve negatif yüklü iyonları iter. Bunun sonucu olarak metal üzerinde pozitif yüklü iyon fazlalığı oluşur. Böylece ara fazın solüsyon kısmı metal kısmına zıt ve eşdeğerde pozitif yüke, q_s^{+} (arafazın solüsyon kısmında birim alan başına düşen yük), sahip olur. Ara fazın solüsyon kısmındaki bu pozitif yük kristal kafesi terk eden pozitif yüklü iyonların hızını yavaşlatır ve kristal kafese giren iyonların hızını artırır. Belli bir zaman sonra metal ve o metalin solüsyondaki iyonları arasında dinamik denge oluşur. Dinamik dengede aynı sayıda metal iyonları (M^{z+}) kristal kafese girer ($n^{\rightarrow}$) ve kristal kafesi terk eder ($n^{\leftarrow}$). Şekil 2.2’de metal-solüsyon ara fazının oluşumu gösterilmektedir.

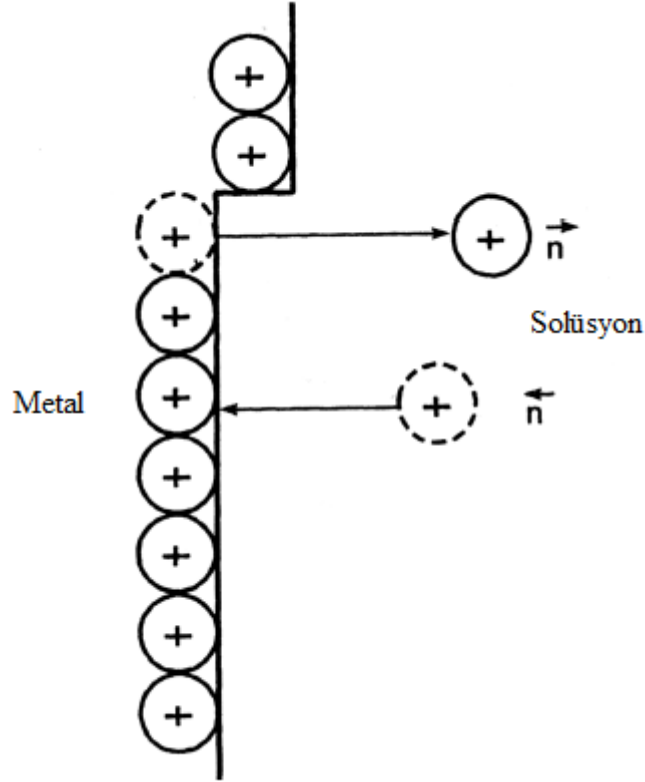
$$n^{\rightarrow} = n^{\leftarrow} \quad (2.5)$$

Dengede ara faz bölgesi nötrdür.

$$q_M = -q_s \quad (2.6)$$

Ara fazın yüklenmesinin sonucunda metal potansiyeli (ϕ_M) ve solüsyon potansiyeli (ϕ_S) arasında farklılık, $\Delta\phi(M, S)$, meydana gelir.

$$\Delta\phi(M, S) = \phi_M - \phi_S \quad (2.7)$$



Şekil 2.2: Metal solüsyon ara fazı oluşumu; denge durumu: $n^{\rightarrow} = n^{\leftarrow}$ [8].

2.3.2.1 Denge elektrot potansiyeli

Denge elektrot potansiyeli, akım geçmiyorken elektrotun referans bir elektrota karşı ölçülen elektrik potansiyelidir. Aynı zamanda açık devre potansiyeli (OCP) olarak da adlandırılır. Metal ve o metalin solüsyondaki iyonları arasındaki denge potansiyeli Nerst eşitliği ile ifade edilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (2.8)$$

E^0 standart elektrot potansiyelidir ve her malzeme için sabittir. R gaz sabitidir (8.3143 J/mol K). T mutlak sıcaklıktır (K). F Faraday sabitidir. n valans değişimidir. a metal iyonlarının aktivitesidir. Aktivite yerine metal iyonu konsantrasyonu da kullanılabilir.

Eğer R ve F değerleri yerine konulur, T 25°C (298K) alınır ve e tabanlı logaritma yerine 10 tabanlı logaritma kullanılırsa Nerst eşitliği aşağıdaki hali alır.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log a \quad (2.7)$$

Yukarıdaki eşitlikte $a=1$ olursa $E=E^0$ olur. Standart potansiyeller daima sifıra eşit olan standart hidrojen elektrotuna göre ifade edilir. Standart potansiyeller sıcaklığın bir fonksiyonudur; genellikle 25°C için tablo haline getirilirler. Standart elektrot potansiyeli ayrıca normal elektrot potansiyeli olarak da adlandırılır [5].

2.3.3 Faraday kanunu

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişme arasında sayısal bir ilişkinin olduğu 1833 de M. Faraday tarafından bulunmuştur. Çeşitli elektroliz tepkimeleri incelenerek iki genelleştirme ortaya çıkarılmıştır. Bunlar Faraday' ın elektroliz kanunları olarak bilinir [9].

1. Elektrik akımı sonucu ortaya çıkan kimyasal değişimin miktarı devreden geçen elektrik miktarı (Q) ile orantılıdır.
2. Aynı elektrik yükü miktarı ile ara yüzeylerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarları, o maddelerin eşdeğer kütleleri ile orantılıdır [6].

Elektroliz ürününün ağırlığına w dersek, Faraday kanunu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$w = ZQ \quad (2.8)$$

Z elektrokimyasal ekivalandır. Q akımın (I,amper) bir ürünü olduğundan ve t (saniye) geçen zaman olduğundan;

$$Q = It \quad (2.9)$$

$$w = ZIt \quad (2.10)$$

eşitliklerini elde ederiz. Faraday kanununa göre elektrotta bir üründen bir ekivalan gram (W_{eq}) üretmek 96,487C gerektirir. 96,487 Faraday sabitidir. Kulomb (C) bir amperlik akımın bir saniyede taşıdığı elektrik yükü olarak tanımlanır. Faraday sabiti ayrıca avagadro sayısı kadar elektronun toplam yükü olarak tanımlanabilir.

$$F = N_A e \quad (2.11)$$

N_A avagadro sayısıdır (6.0225×10^{23} molekül.mol⁻¹) ve e tek bir elektronun yüküdür (1.6021×10^{-19} C):

$$F = (6.0225 \times 10^{23})(1.6021 \times 10^{-19}) = 96,487 \text{ C mol}^{-1} \quad (2.12)$$

Bir ekivalan, W_{eq} , bir elektronun transferine tekabül eden reaksiyonun atomik oranıdır.

$$W_{eq} = \frac{A_{wt}}{n} \quad (2.13)$$

A_{wt} , katotta biriken metalin atomik ağırlığıdır. n , birikme reaksiyonunda bulunan elektron sayısıdır.

Eşitlik 2.8 ve 2.10'a bakarsak; $Q=1$ C ya da $Q=1$ A.s olduğunda;

$$w_{Q=1} = Z \quad (2.14)$$

eşitliğini elde ederiz.

Böylece bir metalin elektrokimyasal ekivalanı, $Z(M)$, o metalin üretilen ağırlığına ya da bir kulomb (bir amper saniye) ile tüketilen ağırlığına eşittir. 2.8 ve 2.14 numaralı eşitliklerin birleşimi sonucu;

$$w = w_{Q=1} Q \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir. Bir ekivelan gram metalin biriktirilmesi için 96,487 C gerektiğinden, bu değer eşitlik 2.8'de yerine konulursa;

$$w_{eq} = 96,487 Z \quad (2.16)$$

ve

$$Z = w_{Q=1} = \frac{w_{eq}}{96,487} = \frac{w_{eq}}{F} \quad (2.17)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 2.13'den yola çıkarak;

$$Z = \frac{A_{wt}}{nF} \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir. Son olarak 2.8 ve 2.18 numaralı eşitliklerin birleşimi sonucu;

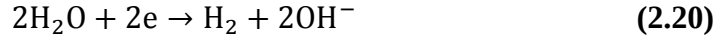
$$w = ZQ = \frac{A_{wt}}{nF} Q \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir [8].

2.3.4 Akım verimi

Bir elektrotta aynı anda iki ya da daha fazla reaksiyon gerçekleştiğinde, devreden geçen elektrik yüklerinin sayısı her bir reaksiyonun toplam ekivelan sayısına karşılık gelir [8]. Normal elektrolitik kaplamada katotta biriktirilen veya anotta çözünen

metalin miktarına, 2.20 numaralı reaksiyon sonucu katotta açığa çıkan hidrojene veya 2.21 numaralı reaksiyon sonucu anotta açığa çıkan oksijene bakılır.



Bu durum elektrik tüketimi ve proses verimliliğinde bir azalma olduğunu gösterir. Dolayısıyla, yüzde akım verimliliği arzu edilen kimyasal değişimin toplam kimyasal değişime oranı olarak tanımlanır.

$$\text{Akım verimi(CE)} = 100 \times \text{Ger/Teo} \quad (2.22)$$

CE yüzde akım verimidir. Ger, gerçekte kaplanan metal miktarı; Teo, Faraday'ın ilk kanununa göre kaplanabilecek metal miktarıdır.

Katot verimi katotta meydana gelen reaksiyon sonucu elde edilen akım verimidir. Anot verimi anotta meydana gelen reaksiyon sonucu elde edilen akım verimidir [6].

2.3.5 Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu elektrotun birim alanı başına düşen akım şiddeti olarak tanımlanır. Elektrolitik kaplama işlemlerinde çok önemli bir değişkendir. Kaplamanın karakterini ve dağılımını etkiler.

2.3.6 Akım dağılımı

Bir elektrodun akım yoğunluğu, elektrot yüzeyinin durumuna bağlıdır. Elektrot yüzeyinin değişik yerlerindeki akım yoğunluğu farklılık gösterir [5]. Akım kenarlarda ve uçlarda yığılma eğilimi gösterir ve solüsyon direnci çok düşük olmadığı sürece karşı elektrotun yakın kısımlarına, uzak kısımlarına nazaran daha kolay iletilir [6]. Prosesleri üniform akım dağılımı ile yürütmek arzu edilir. Bu da akım yoğunluğunun elektrot yüzeyinin her yerinde aynı olması ile mümkündür.

2.3.7 Doğru akımlı elektrolitik kaplama

Doğru akımlı elektrolitik kaplamada akım kaynağı olarak alternatif akımı düşük voltajlı doğru akıma dönüştüren rektifayer ya da batarya tarzı bir güç kaynağı kullanılır.

Elektrolitik kaplama banyosuna daldırılan elektrotlar doğru akım kaynağına bağlanırlar. Kaplanacak malzeme negatif yüke sahip katot olarak davranır. Pozitif

yüklü anot elektrik devresini tamamlar. Bu tarz bir devrede elektronlar güç kaynağından katoda doğru yönelir.

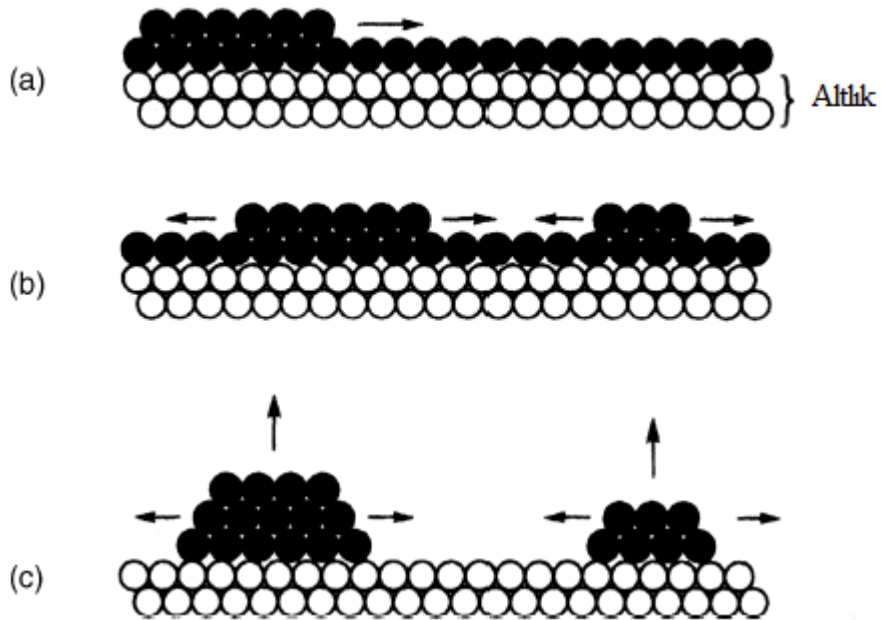
Kaplanacak parçanın geometrik şekli kaplama tabakasının kalınlığını etkiler. Bunun sebebi doğru akımın keskin köşelere, daha zor erişilebilir girintili bölgelere göre daha yoğun olarak iletilmesidir. Diğer bir deyişle akım dağılımı üniform değildir.

2.3.8 Darbe akımlı elektrolitik kaplama

Darbeli akımlar tek kutuplu ya da çift kutuplu olabilir. Çift kutuplu darbe akımı ile metal birikimi katodik darbe periyodunda meydana gelir ve anodik periyotta yeniden çözünme gerçekleşir. Bu tekrarlanan birikme ve kısmi yeniden çözünme kaplamanın morfolojisini ve fiziksel özelliklerini geliştirir [5].

2.4 Büyüme Mekanizması

Koherent bir kaplamanın oluşumunda iki temel mekanizma rol oynar: tabaka büyümesi ve üç boyutlu (3D) kristalit büyümesi (veya çekirdeklenme büyümesi). Şekil 2.3’de bu iki mekanizma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Tabaka büyümesinin (a,b) ve çekirdeklenme mekanizmasının (c) şematik gösterimi [8].

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 [8].

3. ELEKTROLİTİK KAPLAMADA KROM UYGULAMALARI

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 [9].

3.1 Krom Kaplama Çeşitleri

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

3.1.1 Dekoratif krom kaplama

Krom kaplama 1924'den beri ticari olarak uygulanmaktadır [10]. Dekoratif krom kaplamaların kalınlığı genellikle $0.80\ \mu\text{m}$ 'nin altındadır. Yansıtıcı görünümlerinin yanı sıra korozyon direnci, kayganlık ve mukavemet sağlarlar [11].

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 [9].

Çoğu dekoratif krom kaplamalar hegzavalent krom elektrolitleri kullanılarak uygulanır. Son on yıldır trivalent krom elektrolitleri de kullanılmaya başlanmıştır [10].

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 $11-17\ \text{A/dm}^2$ aralığındadır [11,12]. Parlak krom sadece tek bir krom katmanından ibaret değildir. Her zaman bir ya da daha fazla nikel alt katmanına sahiptir. Nikel katmanının kalınlığı $5-50\ \mu\text{m}$ aralığındadır. En üstteki ince krom katmanının kalınlığı ise $0.4\ \mu\text{m}$ civarındadır [13].

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 [11].

3.1.2 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 [10,14].

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 [14-16]. 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 [16].

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 [17].

3.1.3 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 katkıları içeren bir banyo geliştirmiştir [11].

3.2 Krom Kaplama Elektrolitleri

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

3.2.1 Altı değerlikli krom elektroliti

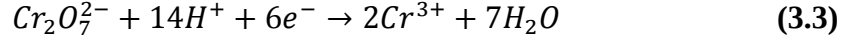
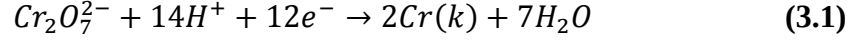
En yaygın ve eski krom kaplama tekniği olan geleneksel krom kaplama prosesi altı değerlikli krom elektroliti ile uygulanır. Bu teknikte kullanılan kaplama banyosu altı değerlikli krom (Cr^{6+}) iyonları ve kataliz olarak sadece sülfat içerir [9]. Altı değerlikli krom kaplama 1923 ve 1924'de Dubpernell ve Fink'in çalışmaları sonucu kullanılmaya başlamıştır. Bu kaplama ile ilgili önemli gelişmeler çift ve organik 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 dağılayarak kaplamadan önce parçanın aktive olmasına yardımcı olur.

Organik katalizli sistemler kaplama hızını artırır ve kaplamanın fiziksel özelliklerini iyileştirir. Patentli organik katkıları uygun konsantrasyonu sürdürmek için kaplama tankına dışarıdan eklenir. Bu yöntem fonksiyonel uygulamalar için oldukça uygundur [11].

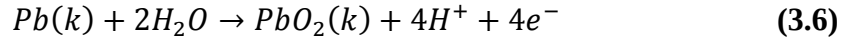
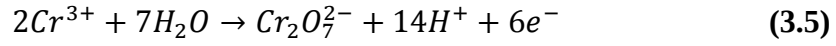
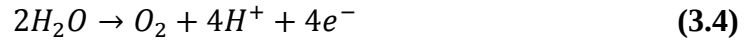
Krom kaplama banyosunun bileşimi 75:1 ve 250:1 oran aralığında değişen kromik asit (CrO_3) ve sülfat (SO_4)'tan oluşur. Banyonun pH'ı sıfırdır ve oldukça asidiktir. Banyo florür ile de katalize edilebilir. Kromik asitte krom +6 değerlikte bulunur. Bu krom daha sonradan Cr^{+3} 'e, sonra kararsız Cr^{+2} 'ye ve son olarak da Cr^0 'a indirgenir. Cr^{+3} indirgeyici madde olarak banyoda gereklidir fakat Cr^{+3} konsantrasyonu kromik asit

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

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



reaksiyonları gerçekleşir. Kurşun anotta;



reaksiyonları gerçekleşir [19].

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 kullanılır.

Seyreltik elektrolitler kromdan önce kaplanan nikel altılığın 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_3/SO_4 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 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 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 kontrol 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 [9].

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 [18]. Katodik akım verimi genellikle artan akım yoğunluğu ile artar. Altı değerlikli krom kaplamanın katodik akım verimi yaklaşık % 12-15'tir. Bu değer flüoborat gibi katkıları içeren banyolarda % 25'e ulaşabilir. Çoğu elektrik akımı hidrojen çıkışının olduğu yan reaksiyonlar tarafından harcanır. Chin, altı değerlikli krom kaplama prosesini 10,000 A/m² ve 700.000 A/m² 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 [19].

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 [11].

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

çatlayabilir hatta kalkabilir. Bu çatlakların özellikleri, akım yoğunluğu, sıcaklık ve banyo bileşimi gibi kaplama koşulları ile kontrol edilebilir [19].

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 düşük akım verimliliğinde gerçekleşir. Bu sebeplerden dolayı krom kaplama proseslerinde altı değerlikli krom elektrolitine alternatif olarak üç değerlikli krom elektroliti geliştirilmiştir.

3.2.2 Üç değerlikli krom elektroliti

Üç değerlikli krom banyoları güvenli 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 [11,12]. 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 [18].

Cr(III) banyolarının yetersizliği, zamanla gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu banyonun kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelmesinden dolayıdır [12]. Basit bir sulu Cr(III) çözeltisinden krom kaplama elde etmek neredeyse imkansızdır. Çünkü bu çözeltiler çok kararlı $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksi içerirler. Yayınlanmış verilere göre, Cr(III) klorür elektrolitinin yavaş birikme hızı Cr(III)'ün çok kararlı oligomerik türlerinin ortaya çıkması ile ilişkilidir. Güçlü $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksini kararsız hale getirmek için bazı kompleks yapıcılar [dimetilformamid (DMF), üre, formik asit, asetat, glisin sodyum sitrat gibi] kullanılabilir [20].

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 [18].

Fakat bu banyoların hiçbiri ticari olarak fazla yeterli değildir. Üç değerlikli krom banyoları ile krom kaplama, endüstride 20 yıldır kullanılmaktadır. 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.

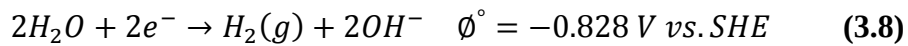
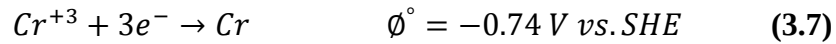
Diğer bir üç değerlikli krom kaplama banyosu 1975 yılında uygulamaya konulmuştur ve üretim koşullarına uyum sağlamıştır. O tarihten itibaren endüstride kullanılmaktadır. Bu elektrolit Cr(III) tuzu ve alifatik karboksilik asit (genellikle krom klörür ve amonyum format) esaslıdır. Ayrıca karbon anodun 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/dm² akım yoğunluğunda, 150 µm kalınlığında ve yaklaşık 950 HV sertliğindeki kaplamanın yaklaşık %30 verimlilikle elde edilebileceğini göstermiştir. Bu kaplamalar yarı parlak görünümündedir. Bu çalışma 1988 yılında rapor edilmesine rağmen hiçbir ticari proste kullanılmamıştır. Bunun nedeninin solüsyonu hazırlama sırasında, kromik asit solüsyonunun alkol ile redüksiyonu gibi zararlı bir tekniğin kullanılması olduğu düşünülmektedir [12].

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:

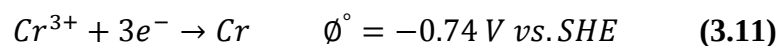
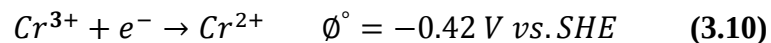


ϕ° , 25°C’de standart indirgenme potansiyeli, K_{sp} çözünürlük çarpımıdır (aktivasyon katsayısının bir olduğu varsayılmaktadır).

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 katoda 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^{3+} ’ün Cr^{2+} ’ye indirgenmesinin krom hidroksit $[Cr(OH)_3]$ veya krom oksit (Cr_2O_3)’den oluşan bir film tarafından kontrol edildiği sonucuna varmışlardır.

Kudryavtsev ve arkadaşları, Cr^{3+} ’ün Cr^{2+} ’ye indirgenmesinin gerekli bir adım olduğu ve bu adımın -0.36 V ve -0.95V potansiyel aralıklarında difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varmışlardır. Cr^{3+} ’ün Cr^{2+} ’ye indirgenmesi için gerekli standart indirgenme potansiyeli -0.42 V’tur. Üç değerlikli krom kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olabileceğini ileri sürmüşlerdir.



Neredeyse bütün üç değerlikli krom banyoları NH_4^+ , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 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 [19].

Krom amonyum klorür solüsyonu fırça kaplama prosesinde kullanılmıştır. Gerogery tuzu, amonyum krom oksalat fırça kaplama prosesinde daha iyi sonuçlar vermiştir.

Üç değerlikli krom kaplamalar 0.8 μm kalınlığın altında mikrogözenekli, bu kalınlığın üzerinde mikro çatlaklıdır. Kaplamanın yapısı ilk anda amorf, 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) [11].

3.3.3 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 [21].

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 [18].

4. FIRÇA KAPLAMA

Bütün fırça kaplama sistemleri geleneksel tank kaplama proseslerinden geliştirilmiştir. Bu portatif proseslerde kullanılan bazı malzemeler hala geleneksel tank kaplama prosesindekilere benzerdir. Fakat bazı ekipmanlar ve solüsyonlar fırça kaplama ve tank kaplama prosesleri arasında birbirlerine alternatif olarak kullanılamaz.

Fırça kaplama prosesinde sıcaklığı ve akım yoğunluğunu kontrol etmek geleneksel tank kaplama prosesine göre daha zor olduğundan, ticari uygulamalar için entegre bir fırça kaplama sistemi ihtiyacı doğmuştur. Bu sistemler kurulmuştur ve hala geliştirilmektedir. Böylece tank kaplama proseslerine aşina olmayan operatörler tarafından da kullanılmaktadırlar. Fırça kaplama sistemleri kapasitelerine göre farklılık gösterir.

Günümüzde fırça kaplama sistemleri elektrolitik kaplama, elektrolitik parlatma, eloksaj, sert kaplama, korozyondan koruma ve dekoratif uygulamalar için kullanılır.

Küçük sistemler, küçük alanda parlak kaplama elde etmek için kullanılır. Daha karmaşık sistemler 500 ampere kadar çıkabilen güç kaynakları kullanır ve geniş alanlarda çok iyi kalitede ve yüksek kalınlıkta kaplamalar elde edilir.

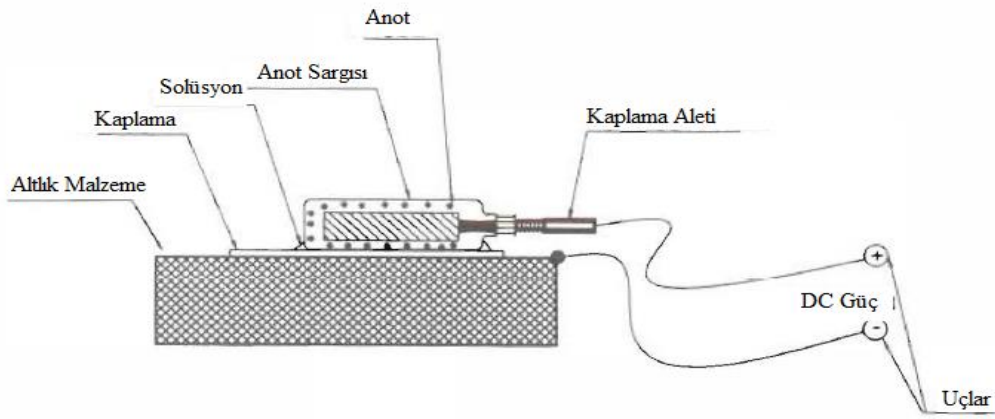
1956'da Kuzey Amerika'da fırça kaplama prosesi için ilk şartname piyasaya çıkarılmıştır. Tank kaplama prosesine alternatif olarak, fırça kaplama prosesinin bu resmi onayı bu prosesin kabulü ve geliştirilmesi için dönüm noktası olmuştur. Hükümet şartnameleri, MIL-STD 865 (hava kuvvetleri) ve NAV-SHIPS 0900-038-6010 1969 ve 1970'de piyasaya sürülmüştür. Şartnameler elektrik motoru, kalıp, gemi, uçak, demiryolu üreticileri tarafından hazırlanmıştır [22,23].

4.1 Fırça Kaplama Prosesi

Fırça kaplama prosesi, tank solüsyonları yerine el ile taşınabilen portatif bir sistem ile uygulanan elektrolitik kaplama işlemidir. Fırça kaplama prosesleri aynı zamanda değme kaplaması (contact plating) ve seçmeli kaplama (selective plating) olarak da adlandırılır. Bu sistemler elektro-kimya ve yüzey işlemler için önemli bir teknolojidir.

Fırça kaplama elektrokimyasal metal kaplama olarak adlandırılır. Bu tanım çok uygundur çünkü fırça kaplama ile elektrokimyasal yolla bir yüzey üzerine metal biriktirme işlemi gerçekleştirilir [24,25].

Fırça kaplama işlemi en basit haliyle şu şekilde tanımlanır: Kaplama aracı solüsyon içerisine daldırılır ve altlık malzeme üzerinde gezdirilerek kaplanmak istenen metal, altlık üzerinde biriktirilir. Kaplama solüsyonu altlık yüzeyine, kaplama aletine bağlı anodu saran gözenekli, absorban bir sargı ile iletilir. Şekil 4.1’de fırça kaplama işleminin temel sistemi görülmektedir [23].



Şekil 4.1: Temel fırça kaplama sistemi [24].

Portatif güç kaynağı proses için gerekli doğru akımı sağlar. Bu güç kaynağının iki ucu vardır. Biri kaplama aletine, diğeri de kaplanmak istenen parçaya bağlıdır.

Kaplama aleti parçaya değdiğinde doğru akım devresi tamamlanır ve elektrolitik kaplama başlar. İyi bir kaplama elde edebilmek için kaplama aleti parça yüzeyinde sürekli hareket ettirilir [23].

Tipik bir fırça kaplama işleminde öncelikle parçanın kaplanmak istenmeyen kısımları maskelenir. Daha sonra iyi yapışkan bir kaplama elde edebilmek için altlık malzemeye yüzey hazırlama işlemleri uygulanır. Son adım da istenilen kalınlığa gelinceye kadar kaplama işlemini sürdürmektir.

Fırça kaplama işlemi kaplama aleti ile altlık arasında bir hareket gerektirir. Bu, kaplama aletini parça üzerinde hareket ettirerek, parçayı hareket ettirip kaplama aletini sabit tutarak, veya ikisini birden hareket ettirerek gerçekleştirilir.

Altlık malzemenin yüzeyinin hazırlanması elektrokimyasal işlemler serisinden oluşur.

Bu işlemler fırça kaplama prosesi sırasında kullanılan aynı malzeme ve aletlerle yapılır. İyi bir kaplama elde etmek için altlık malzemesinin iyi hazırlanması, kaplama aletinin hareketi kadar önemlidir.

Fırça kaplama; bir parçanın belli bir bölgesinde istenilen kalınlıkta kaplama elde edebilmek için, geleneksel tank kaplamanın uygun olmadığı durumlarda (parça tank için çok büyükse, parçanın teslim süresi yeterli değilse), parça hareket ettirilemiyorsa, termal sprey yada kaynak gibi prosesler uygun değilse tercih edilir [22,26].

4.1.1 Kullanılan malzemeler ve ekipmanlar

Fırça kaplama işleminde kullanılan ekipmanlar güç kaynağı, solüsyon, kaplama aleti ve anot sargısından oluşur. Her bir malzemenin uygun seçimi iyi kalite kaplama elde edebilmek için önemlidir [22].

4.1.1.1 Güç kaynağı

Güç kaynağı AC akımı DC akıma dönüştürür. Tank kaplamada kullanılan rektifayerler aynı işlevi yapmasına rağmen, fırça kaplama için tasarlanan güç kaynakları rektifayerden farklı birkaç özelliğe sahiptir.

Fırça kaplama için kullanılan güç kaynağının maksimum çıkış voltajı 25 V olmalıdır. Doğru akımın yönünü değiştirebilmek için burada kullanılan güç kaynaklarının ileri ve ters akım anahtarları olmalıdır.

Burada kullanılan güç kaynakları aynı zamanda uzun ömürlü ve taşınabilirlerdir. Çünkü fırça kaplama ekipmanları genellikle çalışılacak alana taşınır. Bu bir fabrikadan diğerine ya da aynı fabrika içerisinde farklı yerlere olabilir. Güç kaynakları aynı zamanda taşıma sırasında sayaçları korumak için çıkarılabilir kapaklarla donatılır.

Fırça kaplama prosesi için mikro işlemciye sahip güç kaynakları da kullanılır. Güç kaynağı üzerine monteli yazılım programları vardır. Bu sayede operatör iyi bir kaplama elde edebilmek için gerekli olan bütün verileri hızlıca yazılıma girer. Tüm veriler girildikten sonra mikro işlemci voltaj ve akım ayarları gibi proses adımlarını gösterir [22-24].

4.1.1.2 Solüsyon

Fırça kaplama solüsyonları kullanımlarına göre üç gruba ayrılabilir.

İlk grup, altlık malzemesini kaplama işlemine hazırlamak için kullanılan solüsyondur.

Bu solüsyonlar kaplama öncesi altlık malzemesinin yüzeyini hazırlamak için kullanılır. Böylece altlık malzemesi ile kaplanacak metal arasında atomik bir bağ oluşur.

İkinci grup, altlık malzemesi üzerine saf metal ya da metal alaşımları biriktirmek için kullanılan solüsyonlardır [23]. Fırça kaplama ekipmanları üreticileri her bir metal için çok sayıda kaplama solüsyonları önerirler. Bunun nedenlerinden biri istenilen özellikte kaplamaya göre solüsyonun değişebilmesidir. Örneğin bir uygulamada sert, aşınmaya dirençli nikel kaplama gerekirken diğer bir uygulamada darbeye dayanıklı, sünek bir nikel kaplama gerekebilir [26].

Fırça kaplama solüsyonları tank kaplamada kullanılan solüsyonlardan oldukça farklıdır. Fırça kaplama solüsyonları tank kaplama solüsyonlarına göre daha fazla metal içeriğine sahiptir, siyanür gibi zehirli malzemeleri kullanmaz, metal inorganik tuzlarından ziyade metal organik tuzlarını kullanır ve özel kimyasallarla kompleks oluşturmaya daha elverişlidir.

Fırça kaplamada kullanılan solüsyonlar tank kaplama solüsyonlarına göre geniş akım yoğunluğu ve sıcaklık aralıklarında daha iyi kalitede kaplamalar üretir [23]. Fırçanın altlık malzemesi üzerinde hızlı bir şekilde hareket etmesi, oluşan ısı ve fırça kaplama solüsyonunun devir daim yaparak tekrar kullanılması yüksek akım yoğunluklarında meydana gelir [24].

Fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplama proseslerinde üç değerlikli krom solüsyonları kullanılır. LDC-HTC marka krom solüsyonu, daha uzun süre dayanıklı kaplamalar üreten, solüsyon ömrünü uzatan, parçanın aşınabilirliğini iyileştiren ve çevreye zararlı olmayan ilk üç değerlikli krom solüsyonudur.

Üçüncü grup solüsyonlar, selektif anotlama, siyah optik kaplamalar ve elektrolitik parlatma gibi özel amaçlı uygulamalar için geliştirilmiştir [20,22].

4.1.1.3 Kaplama aleti

Fırça kaplama aleti, elektrik giriş kabloları içeren bir kol, anot ve anot sargısından oluşur. Ayrıca kaplama aleti yüksek akım taşıma kapasitesine sahip olmalı ve solüsyonu kirletmemelidir.

Fırça kaplama için sadece çözünmeyen anot kullanılır. Çünkü anodik reaksiyon ürünleri yüksek akım yoğunluklarına maruz kaldığında çözünebilir anot üzerinde

birikme eğilimi gösterir. Reaksiyon ürünleri anot sargısı tarafından kuşatılır. Bu da kaplama akımını uygun olmayan seviyeye düşürür. Bu nedenle çözünebilir anot kullanımı tavsiye edilmez.

Fırça kaplama prosesinde anot olarak genellikle grafit ya da platin kullanılır. Saf grafit ekonomiktir, ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir, kirletici değildir, kolayca işlenir ve elektrokimyasal ataklara karşı dirençlidir [23].

Anot, malzeme yüzeyine asla değmemelidir. Aksi takdirde anot ile kaplanacak parça arasında ark oluşur. Bunun sonucunda yapılan kaplama erir ve kaplanma ile beraber anot da zarar görür [4].

Kaplama sadece kaplama aletinin parçaya değdiği yerlerde oluştuğundan, parça yüzeyinde daha fazla alan kapsayan bir kaplama aleti kullanıldığında kaplama daha hızlı gerçekleşir. Kaplama aletinin doğru seçilmesi aynı zamanda üniform bir kaplama kalınlığı elde edilmesi için önemlidir.

Fırça kaplama prosesinde anot sargısının seçimi de çok önemlidir. Çünkü bu sargının birçok önemli işlevi vardır.

Anot sargısı absorban malzemeden yapılır ve anodun kaplanacak yüzey ile bire bir temas etmesini engeller. Böylece kısa devre oluşmasını önler. Ayrıca doğru akımın çözelti boyunca ilerlemesini sağlar. Böylece elektrolitik temizleme ve elektrolitik kaplama işlemleri gerçekleşir. Anot sargısı solüsyonu absorbe eder ve gerekli yerlere üniform olarak dağıtır [23].

Anot sargısı, anot ile katot arasında ark oluşmasını önlemek için dielektrik malzemeden yapılmalıdır. Ayrıca bu malzeme aşındırıcı da olmalıdır. Aşındırıcı malzeme kullanımı kaplama sırasında kaplanacak parça yüzeyinde meydana gelen gaz kabarcıklarının giderimini sağlar. Bu gaz kabarcıkları malzeme ile solüsyon arasında kalkan oluşturur, kaplama prosesini etkiler. Gaz kabarcıklarının (genellikle hidrojen) uzaklaştırılması daha hızlı, üniform ve etkili bir kaplama yapılmasını sağlar [4].

Fırça kaplama prosesinde anaot ve katot arasında fazla miktarda ısı oluşur. Bu ısı solüsyonun anottan uzaklaşmasına neden olur ve kaplama prosesini bozar. Bu nedenle kaplama sırasında anodun soğutulması gerekir. Küçük boyutlu kaplama aletleri için soğutma kanatçıkları ile hava ile soğutma yapılır. Orta ve büyük boyutlu kaplama aletleri, solüsyonun kaplama aleti boyunca pompalanmasıyla soğutulur. Bu sayede hem anot soğutulur hem de kaplama işlemi sürekli hale getirilmiş olur. Sürekli bir

devir daim olduğundan kaplama aletini solüsyona daldırmaya gerek kalmaz ve kaplama için gerekli zaman kısaltılmış olur. [23,24].

4.1.2 Kaplama kalitesi

4.1.2.1 Adezyon

Fırça kaplama yöntemi ile yapılan kaplamaların adezyonu çelik, dökme demir, paslanmaz çelik, bakır, nikel bazlı malzemeler üzerinde oldukça iyidir. Bunun nedeni, tank kaplama proseslerinde inorganik solüsyonlar kullanılırken fırça kaplama proseslerinde organik solüsyonların kullanılmasıdır. Organik kaplama solüsyonları inorganik solüsyonlara göre daha iletkenidir. Bu nedenle kaplanacak parça daha yüksek akım yoğunluklarına maruz kalır. Buradaki yüksek akım yoğunlukları neredeyse ark kaynağı proseslerindeki eş değerdir ve metal iyonları altlık malzemesinin yüzeyi üzerindeki çok küçük çukurlara ve çatlaklara iyi bir şekilde birikebilir. Bunun aksine tank kaplama proseslerinde bu birikme işlemi zayıf bir şekilde gerçekleşir. Çok sık olmamakla beraber titanyum, tungsten ve tantalum gibi kaplanması zor metaller üzerine de sınırlı bir adezyon sağlanır [4,23].

4.1.2.2 Metalografik yapı

Çoğu fırça kaplama ürünleri yoğun, gözeneksiz ve üniform kristal yapıya sahiptir. Krom, kobalt-tungsten ve sert nikel gibi sert kaplamalar tank kaplama yoluyla üretilen krom gibi mikro çatlaklıdır.

Kadmiyum ve çinko gibi bazı kaplamalar mikro gözeneklidir. Bu mikro gözeneklilik korozyon direncini etkilemez çünkü bu kaplamalar kurban tipi (zamanla malzemesini kaybeden) kaplamalardır. Mikro gözenekli yapı eser miktarda hidrojenin oda koşullarında doğal olarak uçurulmasını sağlar [23,26].

4.1.2.3 Sertlik

Fırça kaplama ürünleri tank kaplama ürünlerine göre daha serttir. Daha yüksek aşınma direncine sahiptir ve kullanım sırasındaki yorulma hasarına daha az duyarlıdır. Solüsyonda siyanür bulunmadığından yorulma hasarı daha az olur [22,24]. Çizelge 4.1’de fırça kaplama ve sert kaplama ürünlerinin özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Fırça kaplama ile üretilen üç değerlikli kromun, tank kaplama ile üretilen altı değerlikli kromun ve sert nikelin özellikleri [27].

	Fırça kaplama üç değerlikli krom	Tank kaplama altı değerlikli krom	Fırça kaplama sert nikel
Sertlik (HV)	900-1200	900-1200	520-580
Taber aşınma indisi	0.7	2.0-2.8	10.0
Sürtünme katsayısı	0.12	0.12	
Isıl işlemin etkisi	Sertlik artar	Sertlik artar	Önemli bir değişiklik görülmez
Kaplama hızı	Ortalama	Çok yavaş	Çok hızlı
Solüsyon pH'ı	6.5-7.0	0-1.5	7.5-8.0

4.1.2.4 Korozyon direnci

Fırça kaplama ürünleri genellikle tank kaplama ürünlerine göre yüzde yetmiş beş daha az gözeneklidir. Kaplamanın bu kadar yoğun olmasından dolayı iyi bir korozyon direnci sağlanır [4].

4.1.2.5 Hidrojen gevrekliği

Fırça kaplama ürünleri ihmal edilebilir miktarda hidrojen gevrekliği gösterirler. Hidrojen içeriğinin az olması kaplamanın solüsyonun kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda gerçekleşmesinden olduğu düşünülmektedir. [24].

4.2 Fırça Kaplama Prosesinin Avantajları

- Bir kaplamanın sadece küçük bir alanı zarar gördüyse kaplamayı tamamen kaldırıp tekrar yapmak yerine sadece zarar görmüş alanın kaplama kaldırılmadan onarılması daha basit bir işlemdir. Tank kaplamadan önce malzemelerin parçaları sökölür ve bazı malzemeler de tank için çok büyüktür. Toplama elektronik parçalar gibi bazı parçalar solüsyon içerisine daldırılmaz çünkü solüsyon bu parçalara zarar verir. Bu gibi durumlarda fırça kaplama prosesi kullanılır.

- Fırça kaplama prosesinde kullanılan malzemeler taşınabilir. Parçaları sökmeden kaplama yapılacak alana taşınabilir.
- Fırça kaplama prosesi çoğu metal ve alaşımlarına uygulanabilir. Tank kaplama prosesine nazaran, refrakter metaller, çelik, dökme demir, alüminyum, bakır, çinko ve krom gibi metallerle çok iyi bir adezyon sağlanır. Adezyon sadece titanyum ve tantalyum gibi metaller üzerinde sınırlayıcı bir faktördür.
- Kumla temizleme, astarlama gibi özel yüzey hazırlama işlemi gerektirmez. Sadece yüzeyin temiz olması gerekir. Bu da genellikle çözücü ile temizleme ile sağlanır [23,24].
- Fırça kaplama, kaplama hızı açısından tank kaplama prosesine göre daha avantajlıdır. Fırça kaplama prosesinde daha yüksek akım yoğunlukları kullanılır.
- Fırça kaplamada parça yüzeyi çok fazla ısıtılmaz. Isıtılan parçanın sıcaklığı 100°C'yi geçmez. Bu nedenle parçada bir bozulma meydana gelmez.
- Kaplamanın kalınlığı kontrol edilebilir. Çoğu zaman hatalı kaplanan parçalar kaplama kaldırılmadan istenilen kalınlığa kadar tekrar kaplanabilir.

4.3 Fırça Kaplama Prosesinin Uygulandığı Metaller ve Kullanım Alanları

Kadmiyum, kobalt, bakır (asidik ve bazik solüsyonlardan), altın, nikel (asidik ve nötr solüsyonlardan), krom, rodyum, gümüş ve kalay gibi metaller fırça kaplama yöntemi ile çok iyi bir şekilde kaplanabilir. Fakat geçmişte fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplamada önemli ölçüde sıkıntılar yaşanmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Patenti'de (1995) bu durum şöyle açıklanmıştır: Fırça kaplama yöntemi ile sert krom ya da daha kalın sert krom kaplamak için girişimlerde bulunulmuştur. Fakat herhangi bir ticari başarı sağlanamamıştır. Ayrıca bu yöntem ile sert krom kaplayamamanın nedeni olarak yeterli bir teori geliştirilememiştir. Çok ince sert krom kaplamalar yapılırken, kalın sert krom kaplamalar elde edilememiştir [4].

Fırça kaplama prosesi birçok alanda uygulanmaktadır. Çizelge 4.2'de fırça kaplama prosesinin uygulama alanları, kullanım amacı ve hangi metal kaplama yapıldığı gösterilmektedir.

Çizelge 4.2: Fırça kaplama prosesinin uygulama alanları, kullanım amacı ve kaplanan metal [28].

<u>UYGULAMA ALANI</u>	<u>KULLANIM AMACI</u>	<u>KAPLAMA</u>
OTOMOTİV		
Markalama ve şekil verme kalıpları	Kalıp yüzeyini yeniden şekillendirmek	Nikel-Tungsten
Enjeksiyon kalıpları	Kalıp yüzeyindeki gözeneklerin onarılması	Bakır, Nikel
Dingiller	Mil yatağı çapının yeniden boyutlandırılması	Nikel-Kobalt
UÇAK		
İniş takımı	Korozyondan koruma	Kadmiyum, Krom
Uçak parçaları	Şaft ve kovan çaplarının yeniden boyutlandırılması	Nikel
ELEKTRONİK		
Diyotlar	Lehimlenebilirlik	Kalay
Sevketme ekipmanları	Elektrik iletkenliği	Kurşun
Alüminyum elektrik panoları	Elektrik iletkenliği	Kalay
DEMİRYOLU		
Aks mili	Mil yataklarının onarılması	Nikel
Vagon kabinleri	Elektriksel topraklama	Kalay
Vagon parçaları	Korozyondan koruma	Kadmiyum
KİMYASAL & PETROL		
Pompa	Kaynak yeri ve mil yatağının onarımı	Bakır, Nikel
Karıştırıcı mili	Kaynak yeri ve mil yatağının onarımı	Nikel
Pervane	Sert kaplamalı pervane kanatları	Nikel-Kobalt
KALIPLAR		
Ekstrüzyon kalıpları	Aşınmış yüzey	Krom, Nikel
Üflemler film kalıpları	Düşük sürtünme sayısına sahip kaplama	Yarı Parlak Nikel
Enjeksiyon kalıpları	Tekrar kullanmak için bozulan yerlerin onarımı	Nikel
NÜKLEER		
Yakıtlama cihazı başı	Olukların yeniden krom kaplanması	Üç değerlikli sert krom

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada LDC (Liquid Development Company) marka Cr(III) potasyum sülfat, formik asit içeren üç değerlikli krom solüsyonu kullanılarak AISI H13 sıcak iş takım çeliği üzerine fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplanmıştır. Altlık malzemeleri iki farklı boyutta hazırlanmıştır. Kesit, akım verimliliği incelemeleri ve sertlik ölçümleri için 2.55 mm çapında ve 5.5 mm kalınlığında numuneler, aşınma testleri için ise 11.80 mm çapında ve 7.85 mm kalınlığında numuneler kesilmiştir. Krom kaplama işleminden önce hem malzemenin korozyon dayanımını artırmak hem de kaplama altlık arayüzey uyumluluğunun sağlaması için LDC marka nikel sülfat, formik asit içeren nikel solüsyonu kullanılarak fırça kaplama yöntemi ile 20-25 µm kalınlığında nikel kaplanmıştır. Altlık malzemesi olarak kullanılan AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin yüzey hazırlama işlemleri 120'den 2500 numaraya kadar SiC zımpara kağıtları ile zımparalama, teknik kalite etil alkol ile temizleme ve saf su ile yıkama işlemlerinden oluşur. Sert krom kaplamadan önce kaplanan nikelin yüzeyi 3 µm boyutundaki elmas ile parlatılmıştır. Anot malzemesi olarak grafit kullanılmıştır ve bu anot 3M™ 07447 marka aşındırıcı kırmızı sünger ile sarılmıştır. Kaplama işlemi, proses elemanlarının senkronize çalışacağı bir düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemenin elektrik kontağı, solüsyondan izole yüzeyine saplama kaynağı ile cıvata sabitlenerek sağlanmıştır. Solüsyonun anot – katot arayüzeyine beslemesi Verderflex marka peristaltik pompalar ile sağlanmıştır. 2 adet peristaltik pompa sisteme zıt yönlü entegre edilerek solüsyonun sirküle olması sağlanmıştır. Solüsyonu ısıtmak için, beher, kılıf tip rezistans içerisine yerleştirilmiştir. Rezistans, sıcaklık kontrol ünitesi ile anahtarlanmaktadır.

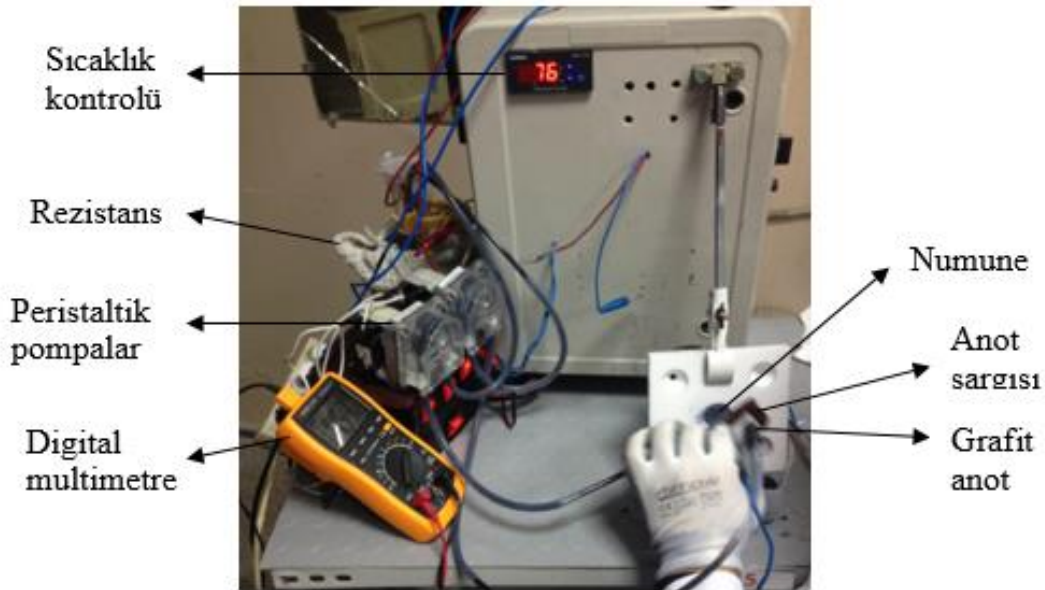
Fırça kaplama yöntemi ile sert krom kaplama işlemleri farklı voltaj ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Solüsyonun çıkış sıcaklığı, farklı voltajlarda numune yüzeyinde yaklaşık olarak aynı sıcaklık değerini verecek şekilde ayarlanmıştır. Çizelge 5.1'de sert krom kaplama için kullanılan voltaj, süre ve solüsyonun çıkış sıcaklığı gösterilmektedir. Kromdan önce yapılan nikel kaplama işlemi ise 18 V değerinde 3 dk süre ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1: Sert krom kaplama için kullanılan voltaj, süre ve solüsyonun çıkış sıcaklığı.

İşlem	Voltaj	Süre	Solüsyonun çıkış sıcaklığı
Kesit, akım verimliliği incelemeleri, sertlik ölçümleri	6 V	10dk	73°C
		20dk	
		30dk	
	7.5 V	10dk	71°C
		20dk	
		30dk	
Aşınma testleri	9 V	10dk	70°C
		20dk	
		30dk	
	6 V	60dk	76°C
	7.5 V	40dk	75°C
	9 V	30dk	73°C

5.1 Fırça Kaplama İşlemi

Fırça kaplama işlemi için gerekli akım, 220 V AC /50 Hz giriş kapasitesine 300 V DC çıkış kapasitesine sahip UPScom OT-TRDC model DC güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektriksel sinyaller Victor 86d marka digital multimetre ile kaydedilmiştir. Şekil 5.1’de kendi tasarladığımız fırça kaplama düzeneği ve yardımcı elemanlar görülmektedir.



Şekil 5.1: Fırça kaplama düzeneği.

5.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Sert krom kaplamadan sonra numuneler üzerinde yapısal ve mekaniksel karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu karakterizasyon çalışmaları, yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, X-ışınları analizi, sertlik ölçümleri ve oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık aşınma testlerinden oluşmaktadır.

5.2.1 Yüzey ve kesit incelemeleri

Yüzey incelemeleri mikro ölçekte HITACHI TM-1000 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Kesit incelemeleri ve kaplama kalınlığı ölçümleri ise Leica marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

5.2.2 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğü Veeco Dectac 6000M marka profilometrede 3 mg yük ile numune yüzeyinde 2000 µm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.3 X-ışınları analizi

X-ışınları analizi (GBC, MMA 027) 28.5 mA , 35 kW güç değerlerinde CuK α tüp kullanılarak 10°-90° arasında 2°/dak.'lık artışlar ile numune yüzeyinde tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

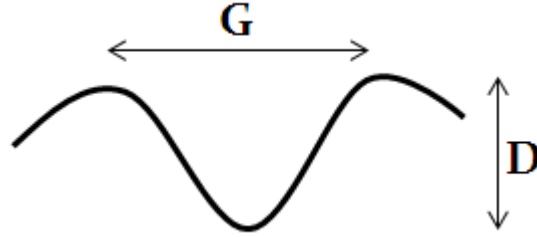
5.2.4 Nano sertlik ölçümleri

Nano sertlik ölçümleri CSM marka “nano indanter” sertlik cihazı ile numunelerin kesitleri üzerine uygulanmıştır. Bu işlem kaplama tabakası üzerine 25 mN yük ile 500 mN/dakika hızla elmas uç batırılarak tabaka üzerinden 5 ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.5 Aşınma testleri

Aşınma testleri CSM marka yüksek sıcaklık aşınma cihazı ile kuru ortamda oda sıcaklığında ve 500°C'de gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı malzeme olarak 5,50 mm çapında Al₂O₃ bilya kullanılmıştır. Aşınma testleri 2 N yük altında, 5 cm/s kayma hızı ile toplam kayma mesafesi 250 m olacak şekilde, 5,50 mm çaplı dairesel bir iz oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonrasında aşındırıcı bilyaların yüzeyleri Leica marka optik mikroskopta incelenmiştir. Numune yüzeylerinde oluşan

aşınma izleri ise hem optik mikroskop ile hem de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin aşınma izi genişliği (G) ve aşınma izi derinliği (D) Veeco marka profilometrede ölçülmüştür. Şekil 5.2’de aşınma izi profili şematik olarak gösterilmektedir.

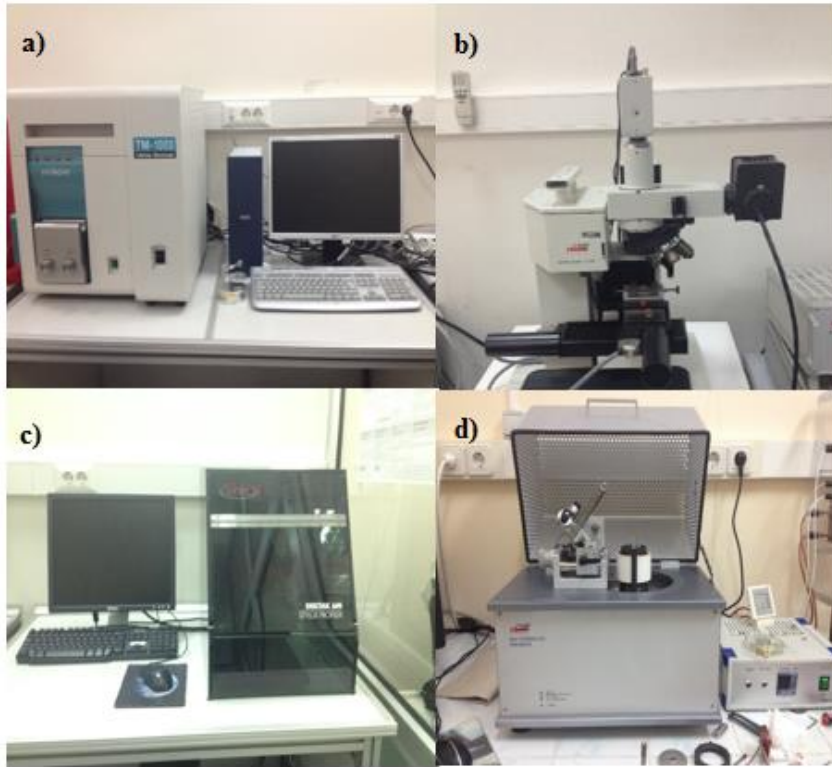


Şekil 5.2: Aşınma izinin genişliğinin ve derinliğinin şematik olarak gösterimi.

$$A = \frac{\pi G D}{4} \quad (5.1)$$

$$V = \frac{\pi G D}{4} \times 2\pi R \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.1 ile aşınma alanı (A), Eşitlik 5.2 ile hacim kaybı (V) hesaplanmıştır. Buradaki R aşınma izinin çapıdır. Şekil 5.3’de karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazların görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.3: a) Taramalı elektron mikroskobu b) “Nano indanter” sertlik ölçüm cihazı c) Profilometre d) Yüksek sıcaklık aşınma cihazı.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

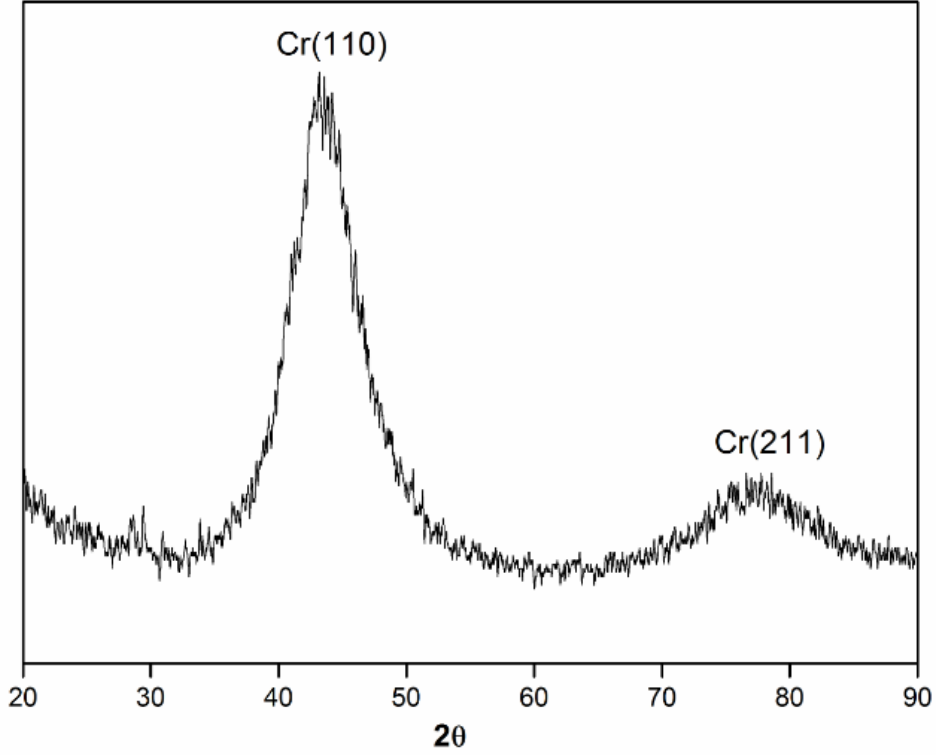
Literatürde fırça kaplama yöntemi ile yüzey kaplama işlemlerine ait çalışmalar bulunmaktadır. Fakat bu yöntem ile üç değerlikli sert krom kaplama ile fazla çalışma bulunmamaktadır. Krom kaplama ile ilgili yapılan çalışmalar sadece uygulanan akım yoğunluğunun kalınlığa etkisini inceleyen çalışmalardır. Üç değerlikli sert kromun yüksek sıcaklık aşınma davranışı gibi mekanik özelliklerini inceleyen çalışmalar bulunmamaktadır. Bunun nedeni, üç değerlikli kromun hidroksit olarak çökmesi ve üç değerlikli krom solüsyonları ile sert kaplama elde etmenin zor olmasıdır.

Bu çalışmada fırça kaplama yöntemi ile LDC marka üç değerlikli krom solüsyonu kullanılarak AISI H13 sıcak iş takım çeliği altlık üzerine sert krom kaplanmıştır. Kaplama işlemi, proses elemanlarının senkronize çalışacağı bir düzenek ile gerçekleştirilmiştir.

Fırça kaplama işleminde voltaj ve süre değişken parametreler olarak seçilmiştir. Yaptığımız ön çalışmalarda solüsyonun işlem sıcaklığının kaplama üzerinde önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Solüsyonun işlem sıcaklığı 80 °C'den yüksek olduğunda solüsyon içerisindeki metal iyonlarının altlık üzerinde değil, solüsyon içerisinde indirgendiği görülmüştür ve bunun sonucu olarak yanmış kaplama elde edilmiştir. Bu nedenle, biriktirme işlemini gerçekleştirebilmek için her bir voltaj için solüsyonun işlem sıcaklığı optimize edilmiştir. Belirlenen sıcaklık değerleri ile gerçekleştirilen kaplamaların yapısal ve mekaniksel özellikleri incelenerek bu testlerden elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

6.1 XRD Analizleri

Fırça kaplama yöntemi ile farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların XRD paterni Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Bu yöntem ile üretilen krom kaplamalarda farklı voltaj ve sürelerde farklı faz yapıları oluşmamıştır. Saravanan ve Mohan'ın [20] yaptığı çalışmaya paralel olarak, bütün kaplamaların XRD paternlerinde güçlü Cr(110) piki ve zayıf Cr(211) piki görülmüştür.

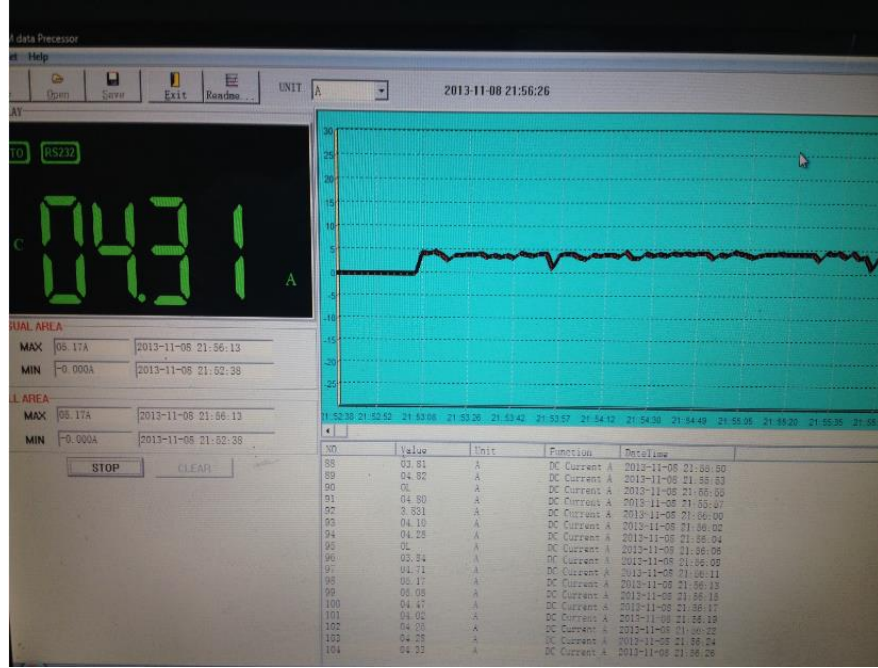


Şekil 6.1: Farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların XRD paterni.

6.2 Akım Verimliliği Çalışmaları

Farklı voltajlarda fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların kaplama sırasında üzerinden geçen akım değerleri Victor 86d marka digital multimetre ile 0,5 Hertz hızında kaydedilmiştir. Bu datalardan yola çıkarak kaplama sırasında akan yük belirlenmiş ve bu akan yüke karşılık gelen akım verimliliği değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.2’de digital multimetre ile kaydedilen akım değerlerinin ekran görüntüsü gösterilmektedir. Kaplamaların teorik ağırlıkları Eşitlik 2.19’da belirtilen Faraday’ın birinci kanunu kullanılarak hesaplanmıştır. Gerçek ağırlıkları ise, numunelerin 10^{-4} g hassasiyete sahip elektronik hassas terazide ölçülen krom kaplandıktan sonraki ağırlıkları ve nikel kaplandıktan sonraki ağırlıklarının farkı alınarak hesaplanmıştır. Farklı voltajlarda üretilen kaplamaların kaplama sırasında akan yük miktarları, kaplamaların gerçek ağırlığı, teorik ağırlığı ve kaplama verimi Çizelge 6.1’de gösterilmiştir. Çizelge 6.1 incelendiğinde akım veriminin her bir voltaj için yaklaşık olarak aynı değer verdiği görülmektedir. Akım veriminin düşük olması kullanılan LDC marka üç değerlikli krom solüsyonundan kaynaklanmaktadır. Solüsyonun veri sayfasında belirtilen, 1 cm^2 ’ye $1 \mu\text{m}$ krom biriktirebilmek için sistemden akan yük miktarını belirten amper saat (A-h) faktörü 0,0122 olarak verilmiştir. 1 A-h 3600

kulomba eşittir. Veri sayfasına belirtilen değere göre yapılan hesaplamalarda, bu çalışmada biriktirme işleminin gerçekleştirildiği yüzey alanında elde edilen kalınlık değeri ve bu kalınlığı elde edebilmek için sistemden akan yük miktarı, veri sayfasında belirtilen değerler ile uyushmaktadır. Bu nedenle LDC marka üç değerlikli krom solusyonu kullanarak mikro çatlaksız sert krom elde edebilmek ancak düşük akım verimliliği değerlerinde mümkün olmaktadır.



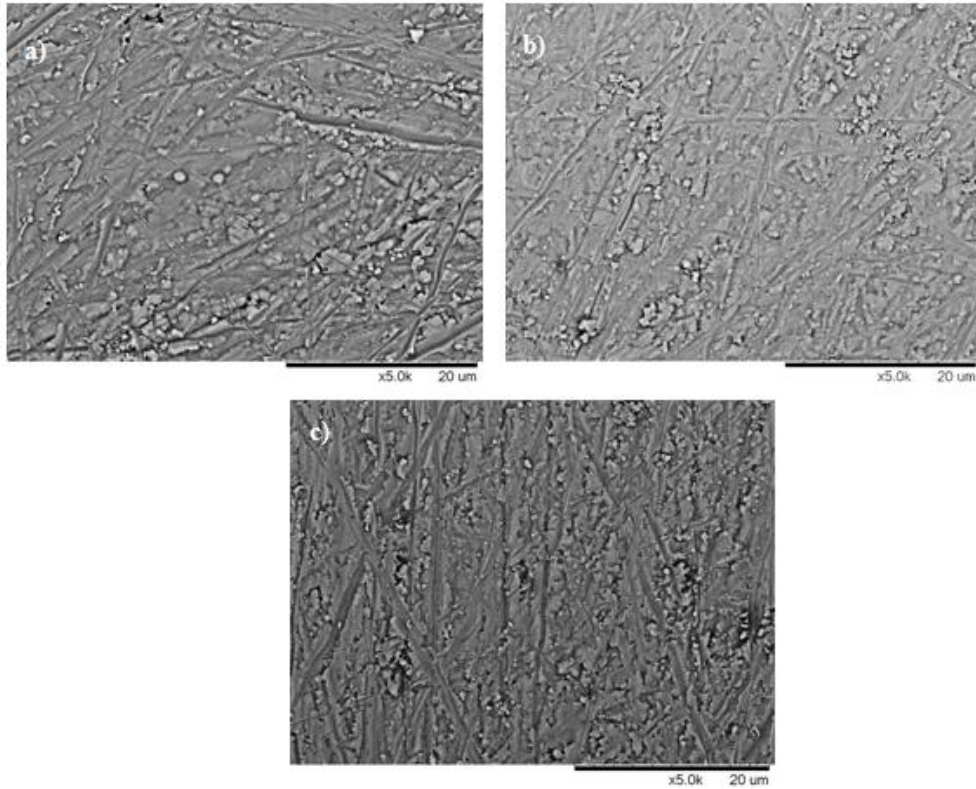
Şekil 6.2: Digital multimetre ile kaydedilen akım değerlerinin ekran görüntüsü.

Çizelge 6.1: Farklı voltajlarda üretilen kaplamaların kaplama sırasında akan yük miktarları, kaplamaların gerçek ağırlığı, teorik ağırlığı ve kaplama verimi değerleri.

Kaplama Voltajı	Akan Yük (Culomb)	Gerçek Ağırlık (g)	Teorik Ağırlık (g)	Verim
6 V	2496,5	0,0342	0,4484	% 7,62
	4174,15	0,0524	0,74	% 6,98
7.5 V	3215,56	0,0512	0,57	% 8,86
	8658,62	0,1141	1,55	% 7,33
9 V	2876,67	0,0393	0,51	% 7,60

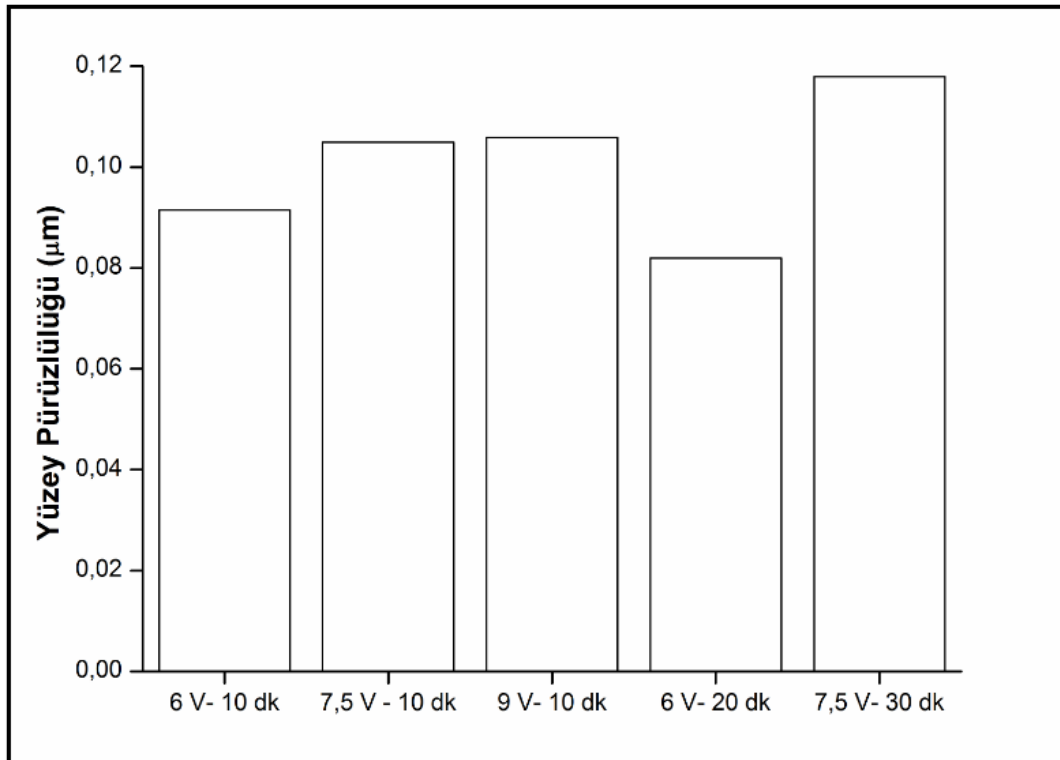
6.3 Yüzey İncelemeleri

10 dakika süre ile farklı voltajlarda fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.3’de verilmektedir. Farklı voltajların yüzey morfolojisinde değişiklik yaratmadığı saptanmıştır. Yüzey morfolojileri incelendiğinde, üç değerlikli sert krom kaplamalarda en büyük problem olan mikro çatlaklar ile karşılaşılmamıştır. Literatürde sınırlı sayıdaki üç değerlikli sert krom kaplamalar ile ilgili yayınlarda, fotoğrafları verilen krom kaplama yüzeyleri mikro çatlaklıdır [20]. Söz konusu kaplamalar yoğun, porozitesiz, parlak görünümde ve ince taneli morfolojidedir. Kaplamaların ince taneli olmasının nedeni, kaplamada kullanılan abrasif fırçanın solüsyondan çıkan hidrojen gazını numune yüzeyinden uzaklaştırması ve bu sayede kaplama sırasında hidrojen gazı yayılımının düşük olmasıdır. Açığa çıkan düşük hidrojen gazı, yüzey enerjisi ve büyüme mekanizmasını değiştirir ve küçük tanelerin oluşmasını kolaylaştırır. Ayrıca küresel olması beklenen tanelerin düz olmasının nedeni olarak kaplamada kullanılan fırçanın aşındırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir. Yüzey morfolojisi görüntülerinde aşındırıcı fırçanın yarattığı izler net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.3: 10 dk süre ile; a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V değerlerinde krom kaplama işlemine tabi kaplamaların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri.

Fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların en büyük problemlerinden biri de yüzeylerinin pürüzlü olmasıdır. Bu pürüzlülüğün nedeni, kaplama sırasında kullanılan aşındırıcı anot sargısının altlık yüzeyindeki hareketi sonucu yüzeyi çizmesidir. Bu çiziklerin ve pürüzlülüğün giderilmesi için krom kaplama işlemi sonucu yüksek hızda parlatma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların parlatmadan yüzey pürüzlülük değerleri Şekil 6.4’de gösterilmektedir. Sert krom kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri parlatmadan sonra oldukça düşüktür. Parlatmadan sonraki pürüzlülük değerleri incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü bakımından “hassas bitirme (super finishing)” kademesine ulaşıldığı görülmektedir. Parlatma öncesindeki yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, pürüzlülük değerlerinin uygulanan voltaj ve süre ile bağımlı olmadığı tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerlerinin parlatmadan önce farklı olmasının nedeni, kaplama sırasında kullanılan anodun malzeme yüzeyindeki hareketi esnasında yüzeye uyguladığı kuvvet farklılığından dolayıdır. Bunun sonucunda, yüzeye uygulanan kuvvet arttıkça anot yüzeyini kapsayan aşındırıcı anot sargısı, yüzeyi daha fazla çizmektedir ve daha pürüzlü bir yüzey elde edilmektedir.



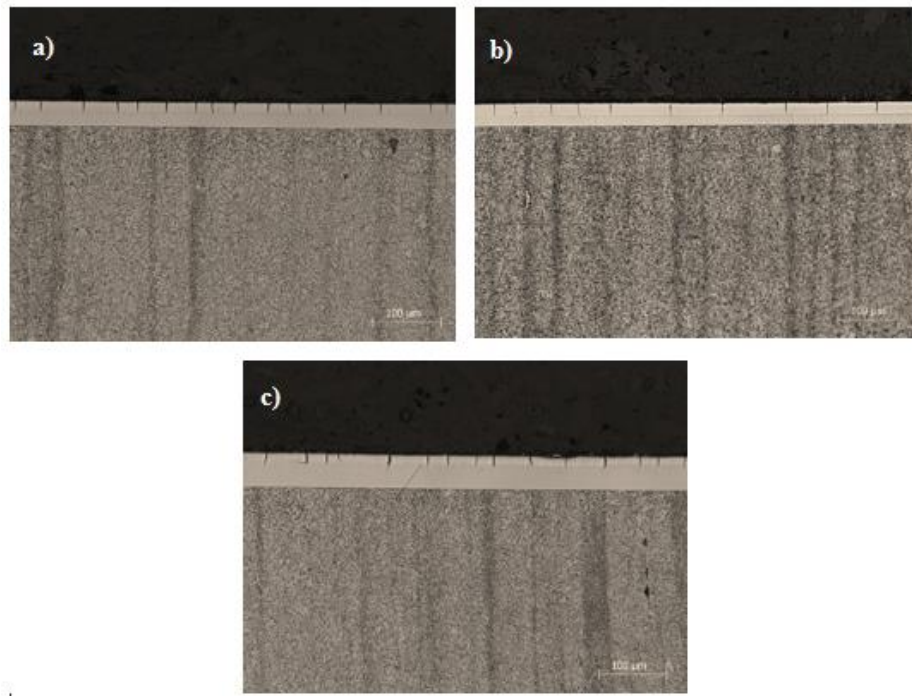
Şekil 6.4: Fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.

6.4 Kesit İncelemeleri

Farklı voltaj ve sürelerde fırça kaplama prosesi sonucu üretilen krom kaplamaların nikel alt tabakası ile ara yüzeyinin incelenmesi, krom tabakasının çatlak durumunun değerlendirilmesi ve kaplama kalınlıklarının ölçümü için numunelerin kesitleri optik mikroskopta incelenmiştir.

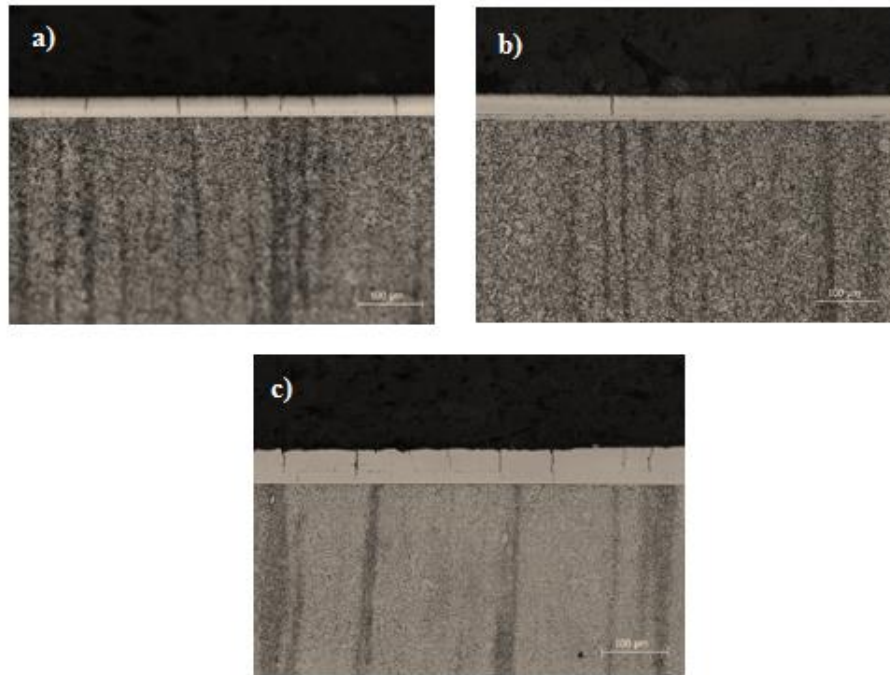
Bütün bu numunelerin kesit görüntüleri değerlendirildiğinde, krom tabakası ile nikel tabakası ara yüzeyinin oldukça belirgin olduğu, ara yüzeyde hiçbir süreksizlik olmadığı görülmektedir. Süreksizlik olmamasının nedeni olarak kromun nikel ile iyi bir adezyon sağladığı gösterilebilir. Buna ilaveten, krom kaplamalara ait kesit görüntülerinde çatlaklar olduğu görülmektedir. Çatlaklar krom tabakasının yüzeyinden başlamaktadır ve nikel-krom ara yüzeyinde sonlanmaktadır. Nikel tabakasında ve nikel-krom ara yüzeyinde hiçbir çatlak görülmemektedir. Çatlak oluşmasının nedeni olarak kromun çok yüksek basma gerilmesine sahip olması düşünülmektedir. Krom, sahip olduğu kalıntı gerilmelerden dolayı nikel alt tabakasına iç gerilme uygular. Nikel sünek bir yapıya sahip olduğundan bu iç gerilmeden etkilenmez ve krom tabakasına çekme gerilmesi uygular. Bu nedenle krom tabakasında çekme çatlakları oluşur. Ayrıca, Şekil 6.3’de gösterilen sert krom kaplamaların yüzeylerinde çatlak bulunmayıp, kesitte çatlaklar bulunmasının nedeni olarak, tel erozyon ile kesme sırasında çatlak oluştuğu düşünülmüştür. Kesme sırasında denge halindeki gerilmeler bozulur ve kalıntı gerilme dağılımı değişir. Yeni stres dağılımı oluşur. Bu da krom tabakasında çatlaklar oluşmasına neden olur.

10 dakika boyunca 6 V, 7.5 V, 9 V değerlerinde krom kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI H13 kalite sıcak iş takım çeliği numunelerinin kesitlerine ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.5 ‘de gösterilmektedir.



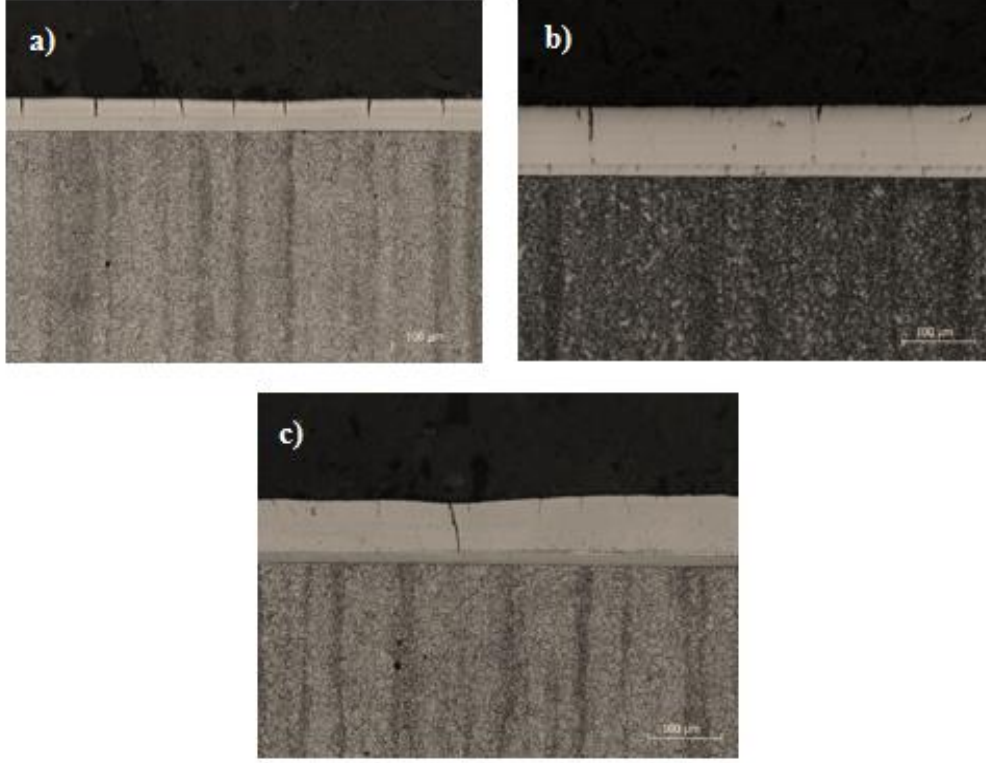
Şekil 6.5: a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 10 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.

20 dakika boyunca 6 V, 7.5 V, 9 V değerlerinde krom kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI H13 kalite sıcak iş takım çeliği numunelerinin kesitlerine ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.6'da gösterilmektedir.



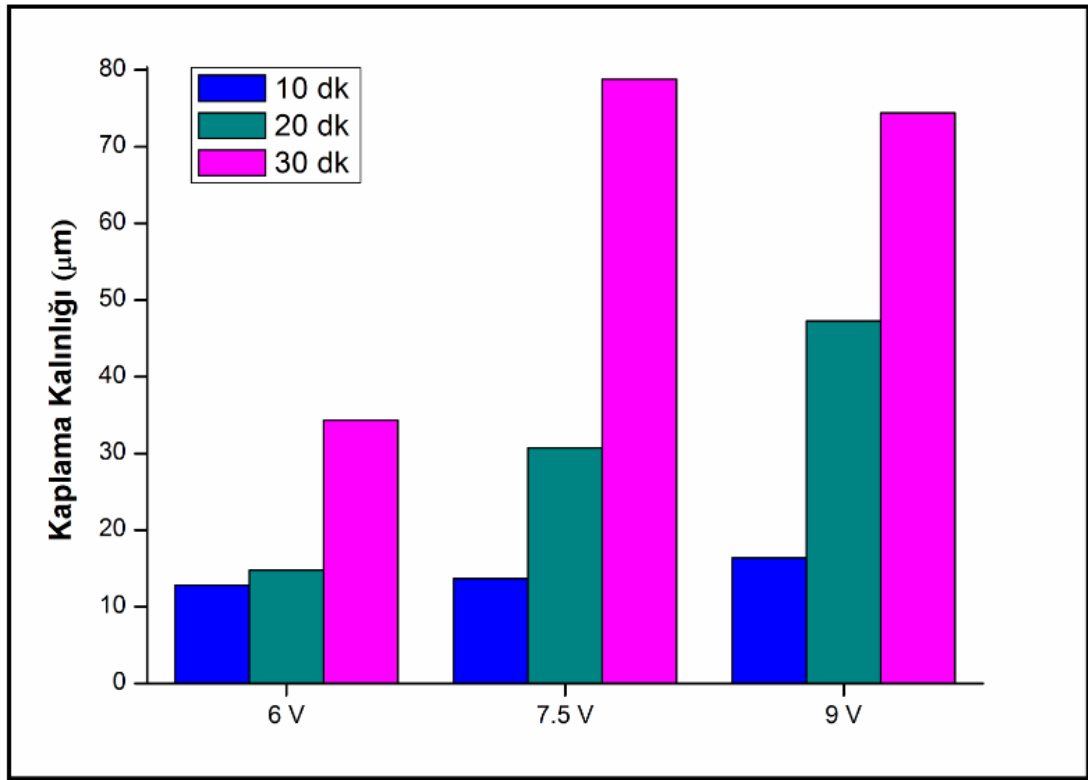
Şekil 6.6: a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 20 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.

30 dakika boyunca 6 V, 7.5 V, 9 V değerlerinde krom kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI H13 kalite sıcak iş takım çeliği numunelerinin kesitlerine ait optik mikroskop görüntüleri şekil 6.7’da gösterilmektedir.



şekil 6.7: a) 6 V, b) 7.5 V, c) 9 V, 30 dakika krom kaplama işlemine tabi kaplamaların kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri.

Farklı voltaj ve sürelerde fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların kalınlık değerleri şekil 6.8’de verilmiştir. şekilden de görüldüğü üzere uygulanan voltaj değeri ve süre arttıkça kaplama kalınlığı artmaktadır. Voltaj değeri ve süre arttıkça sistemden geçen akım miktarı da artar. Böylece altlık üzerinde daha fazla metal birikir. şekil 6.8’den görüldüğü gibi en yüksek kaplama kalınlığı 7.5 V değerinde 30 dk süre ile uygulanan krom kaplama işleminde elde edilmişken, en düşük kaplama kalınlığı 6 V değerinde 10 dk süre ile uygulanan krom kaplama işleminde elde edilmiştir. Aynı voltaj değerinde, uygulanan süre arttıkça kaplama kalınlığı belirgin biçimde artmıştır. Bunun yanı sıra voltajın, kaplama kalınlığı üzerinde düşük sürede çok etkili olmadığı görülmektedir.



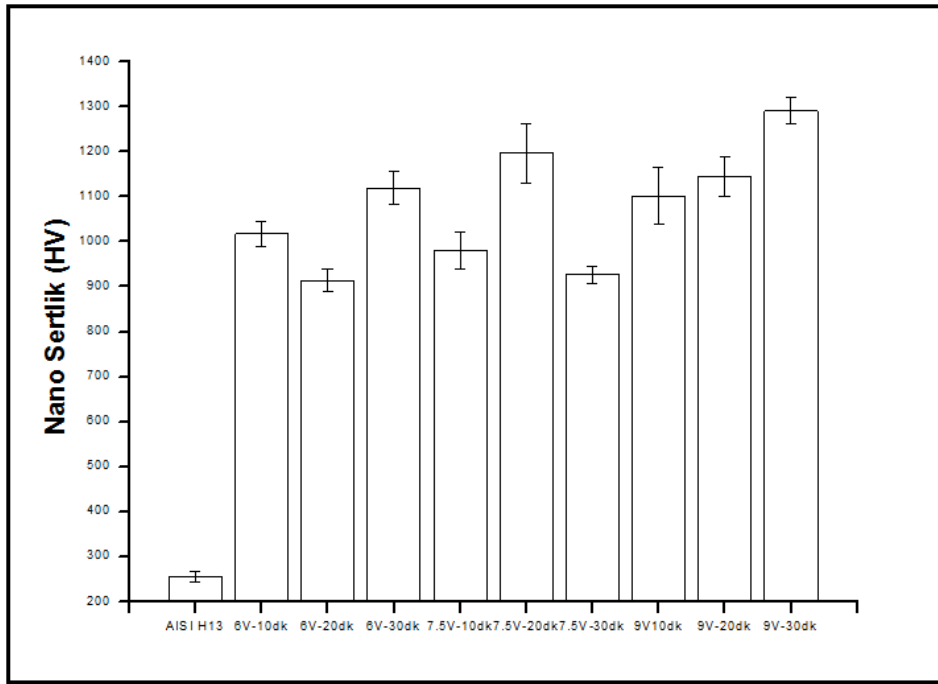
Şekil 6.8: Farklı voltaj ve sürelerde üretilen sert krom kaplamaların kalınlık değerleri.

6.5 Nano Sertlik Ölçümleri

Farklı voltaj ve sürelerde fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların nano sertlikleri; kesit boyunca krom tabakasının farklı yerlerinden birkaç ölçüm alınarak 25 mN yük altında, 500 mN/dakika hız ile gerçekleştirilmiştir.

Farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların ve krom kaplama işlemi uygulanmamış AISI H13 sıcak iş takım çeliği altlık malzemesinin nano sertlik değerleri Şekil 6.9’da verilmiştir.

Krom kaplanmış numunelerin nano sertlik değerlerinin, kaplama işlemi yapılmamış AISI H13 sıcak iş takım çeliği altlık malzemesine kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Şekil 6.9 incelendiğinde aynı voltaj değerinde, uygulanan kaplama süresi arttıkça kalınlıkla beraber nano sertliğin de arttığı görülmektedir. Genel olarak sertlik grafiğine baktığımızda sertlik değerlerinin 900-1290 HV aralığında değiştiği görülmektedir. Bu değerler de literatürde belirtilen üç değerlikli kromun sertliği ile uyusmaktadır.



Şekil 6.9: Kaplamasız AISI H13 sıcak iş takım çeliği ve farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların nano sertlik değerleri.

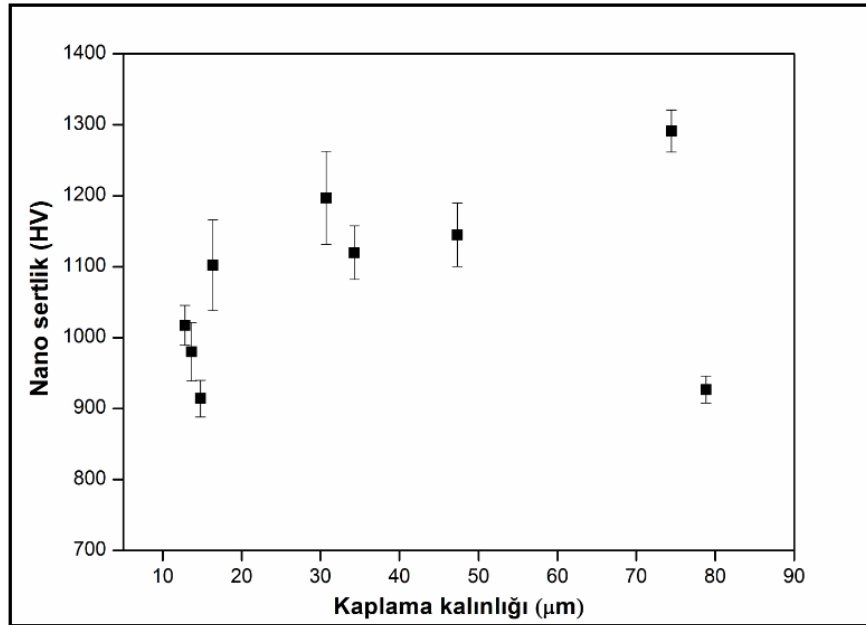
Nano sertliği ölçülen krom kaplamaların kalınlıkları ve bu kalınlıkların hangi voltaj ve sürede elde edildikleri Çizelge 6.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.2: Farklı kaplama koşullarında üretilen kaplamaların kaplama kalınlığı ve nano sertlik değerleri.

Kaplama koşulu	Kalınlık (µm)	Nano sertlik (HV)
6v-10dk	12,82	1017,262
6v-20dk	14,78	914,1214
6v-30dk	34,31	1119,702
7.5v-10dk	13,65	980,038
7.5v-20dk	30,73	1197,139
7.5v-30dk	78,81	926,6772
9v-10dk	16,36	1102,027
9v-20dk	47,3	1144,956
9v-30dk	74,43	1291,23

Farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların kalınlık-nano sertlik ilişkisi Şekil 6.10’da gösterilmiştir.

Şekil 6.10’a bakıldığında en yüksek kaplama kalınlığında en yüksek nano sertlik değeri elde edildiği görülmektedir. Düşük kalınlıklarda nano sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da gösterilen, 6 V 20 dk (14,78 μm) ve 7.5 V 30 dk (78,81 μm) değerlerinde hazırlanan sert krom kaplamaların nano sertliklerinin, diğer kaplamaların nano sertliklerine nazaran düşük olmasının nedeni, bu kaplamaların nano sertliklerinin kaplama yapıldıktan yaklaşık 2 ay sonra ölçülmesidir. Uzun süre bekletilen kaplamalarda gerilme gevşemesi meydana gelir. Bu nedenle sertlikleri daha düşük çıkar.



Şekil 6.10: Farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların kalınlık-nano sertlik ilişkisi.

6.6 Aşınma Testleri

Aşınma testleri için 11.80 mm çapında ve 7.85 mm kalınlığında numuneler seçilmiştir. Bu numuneler 6 V, 60 dk; 7.5 V 40 dk; 9 V 30 dk değerlerinde fırça kaplama işlemine tabi tutulmuş ve yaklaşık 10 μm kalınlığında sert krom kaplama elde edilmiştir. Daha sonra bu numuneler kesilerek 22,5x28,1x7,3 mm boyutlarında dikdörtgen şeklinde numuneler elde edilmiştir. AISI H13 sıcak iş takım çeliği endüstride 600°C sıcaklığına kadar kullanıldığından sert krom kaplanmış numuneler, her bir kaplama koşulu için kuru ortamda oda sıcaklığı ve 500°C’de aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma testleri için büyük numunelere kaplama işlemi uygulanmasının nedeni, aşındırıcı anot

sargısının büyük yüzeylerde aynı bölgeye sürekli olarak temas etmemesinden dolayı küçük yüzeyli numunelere göre daha az pürüzlü bir yüzey elde edilmesidir. Aşınma testleri CSM marka yüksek sıcaklık aşınma cihazında, 2 N yük altında, 250 metrelik yol mesafesinde, 5 cm/sn hızında, numune yüzeyinde 5.5 cm çapında dairesel iz oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı yüzey olarak 6 mm çapında alümina top kullanılmıştır.

Aşınma izi alanı ve hacim kaybı Eşitlik 5.1 ve Eşitlik 5.2’de belirtilen aşınma izi derinliği (D) ve aşınma izi genişliği (G) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Aşınma izi derinliği ve aşınma izi genişliği, numunelerin farklı noktalarından alınarak ortalama bir değer olarak verilmiştir.

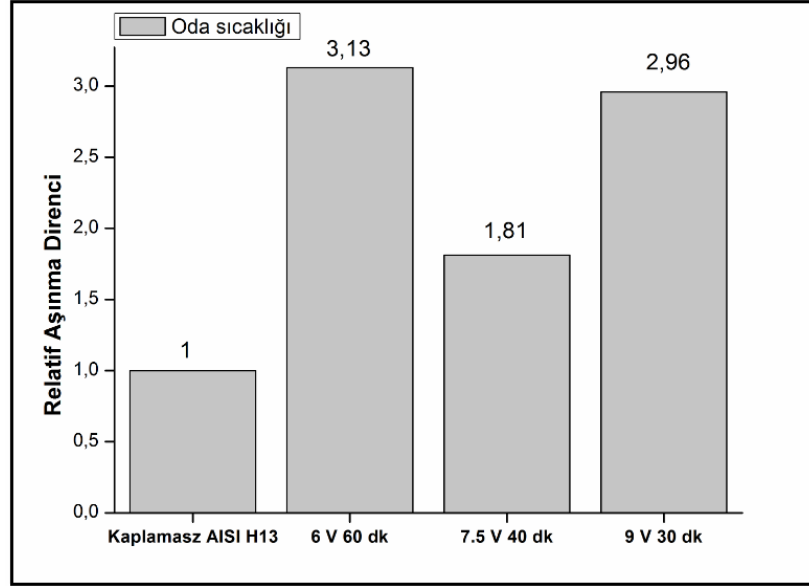
Çizelge 6.3’de kaplamasız AISI H13 sıcak iş takım çeliği ve farklı voltaj ve sürelerde yaklaşık olarak aynı kalınlık değerinde ($\sim 10\mu\text{m}$) sert krom kaplanmış numunelerin oda sıcaklığı ve 500°C ’de ortalama iz genişliği, ortalama iz derinliği, aşınma alanları ve hacim kayıpları gösterilmektedir.

Çizelge 6.3: Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin, oda sıcaklığı ve 500°C ’de ortalama iz genişliği, ortalama iz derinliği, aşınma alanları ve hacim kayıpları değerleri.

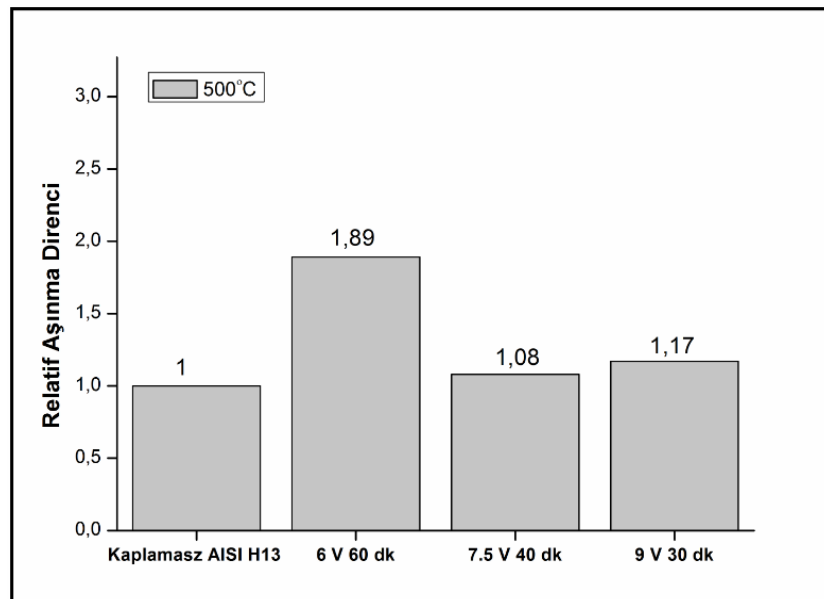
Numune	Aşınma sıcaklığı	D	G	A	V
		Aşınma izi derinliği (μm)	Aşınma izi genişliği (μm)	Aşınma alanı (μm^2)	Hacim kaybı ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$)
Kaplamasız	Oda sıcaklığı	12,93 ($\pm 4,85$)	555,5 ($\pm 115,35$)	6056,74	208,07
Kaplamasız	500°C	5,12 ($\pm 0,61$)	400 ($\pm 30,32$)	1611,2	55,35
6v-9 μm	Oda sıcaklığı	6,51 ($\pm 0,39$)	375,5 ($\pm 45,06$)	1931,15	66,34
6v-9 μm	500°C	3 ($\pm 0,73$)	361,25 ($\pm 36,32$)	856,16	29,41
7.5v-11 μm	Oda sıcaklığı	9,21 ($\pm 0,92$)	458,57 ($\pm 136,70$)	3336,5	114,62
7.5v-11 μm	500°C	4,60 ($\pm 0,90$)	406,75 ($\pm 93,17$)	1478,12	50,78
9v-8 μm	Oda sıcaklığı	6,62 ($\pm 1,01$)	393,83 ($\pm 100,50$)	2059,65	70,17
9v-8 μm	500°C	5,12 ($\pm 0,59$)	338,12 ($\pm 94,46$)	1367,62	46,98

Şekil 6.11’de oda sıcaklığında aşınma testine tabi numunelerin; Şekil 6.12’de ise 500°C ’de aşınma testine tabi numunelerin relatif aşınma dirençleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi, her iki sıcaklıkta da, sert krom kaplanmamış altlık malzemesinin, sert krom kaplanmış numunelere göre daha fazla aşınma alanına ve hacim kaybına sahiptir. Aşınma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, aynı kaplama koşullarında sert krom kaplanmış numunelerin 500°C’deki aşınma alanının ve hacim kaybının oda sıcaklığındaki aşınma alanına ve hacim kaybına göre daha az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kromun yüksek sıcaklıkta krom oksit oluşturması ve krom oksidin yağlayıcı etki göstermesidir.



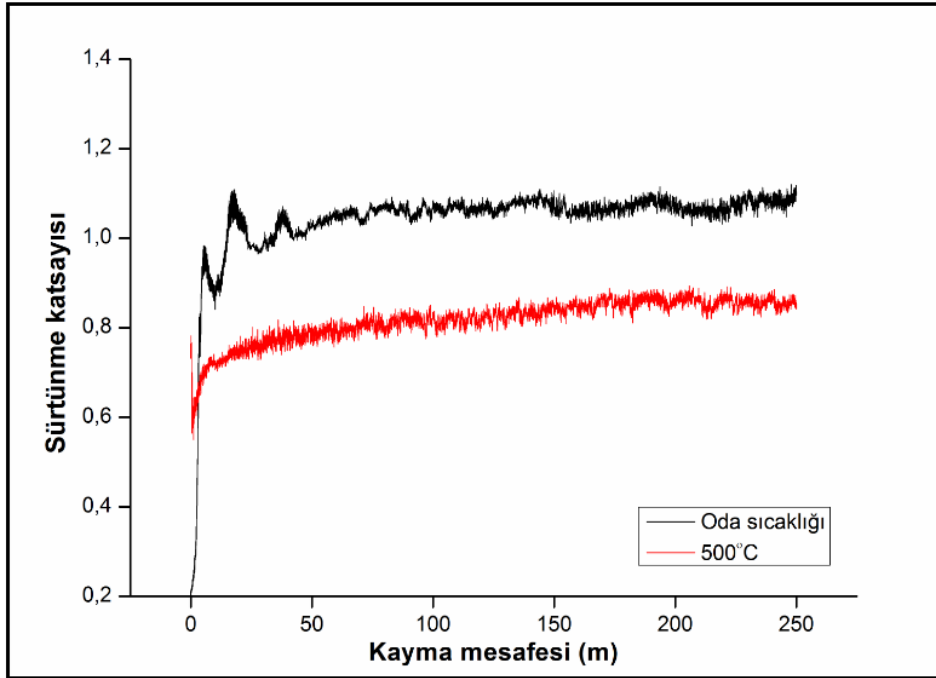
Şekil 6.11: Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin oda sıcaklığında relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması.



Şekil 6.12: Kaplamasız AISI H13 ve farklı voltaj ve sürelerde sert krom kaplanmış numunelerin 500°C’de relatif aşınma dirençlerinin karşılaştırılması.

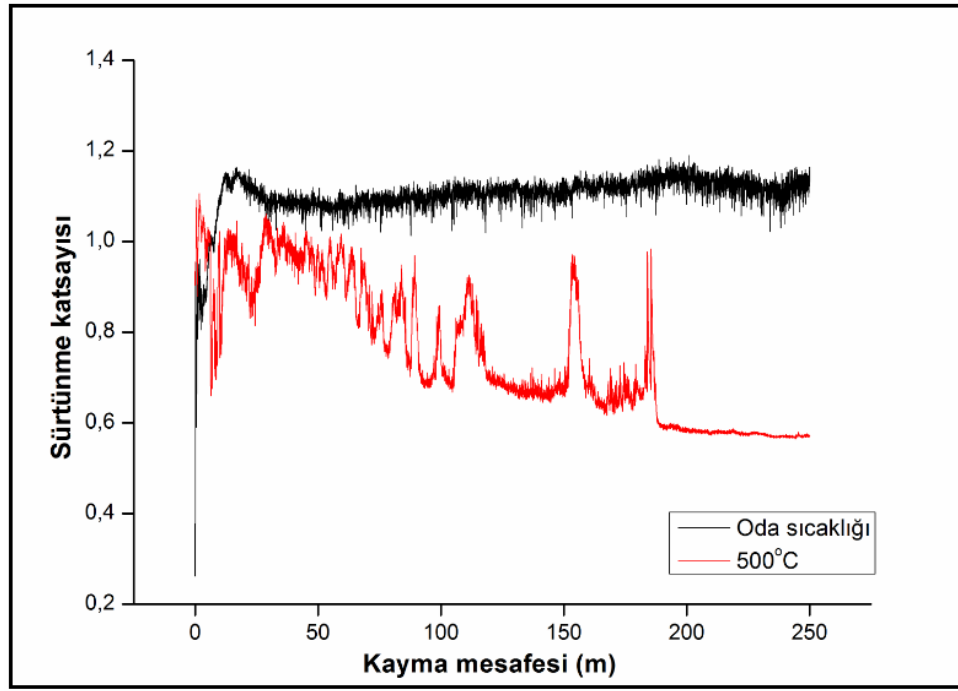
Relatif aşınma dirençleri hesaplanırken kaplamasız AISI H13 altlık malzemesinin hacim kaybı referans olarak alınmış ve sert krom kaplanmış numuneler üzerindeki hacim kayıpları bu değere oranlanmıştır. Bu duruma göre kaplamasız AISI H13 altlık malzemesi üzerindeki relatif aşınma direnci 1 olarak alınmıştır. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 incelendiğinde tüm kaplama koşullarında sert krom kaplanmış numunelerin, krom kaplanmamış numunelere göre daha iyi bir aşınma direnci gösterdiği görülmüştür. Relatif aşınma dirençlerinin oda sıcaklığında daha fazla olmasının nedeni AISI H13 altlık malzemesinin de yüksek sıcaklıkta oksit tabakası oluşturarak, oda sıcaklığına göre daha fazla aşınma direnci göstermesidir. Fakat Şekil 6.12 incelendiğinde sert krom kaplanmış numunelerin yüksek sıcaklık koşullarında da altlık malzemesinin aşınma dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık koşullarında yapılan aşınma testleri sonucu sert krom kaplamaların sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Şekil 6.13’de AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri gösterilmektedir.



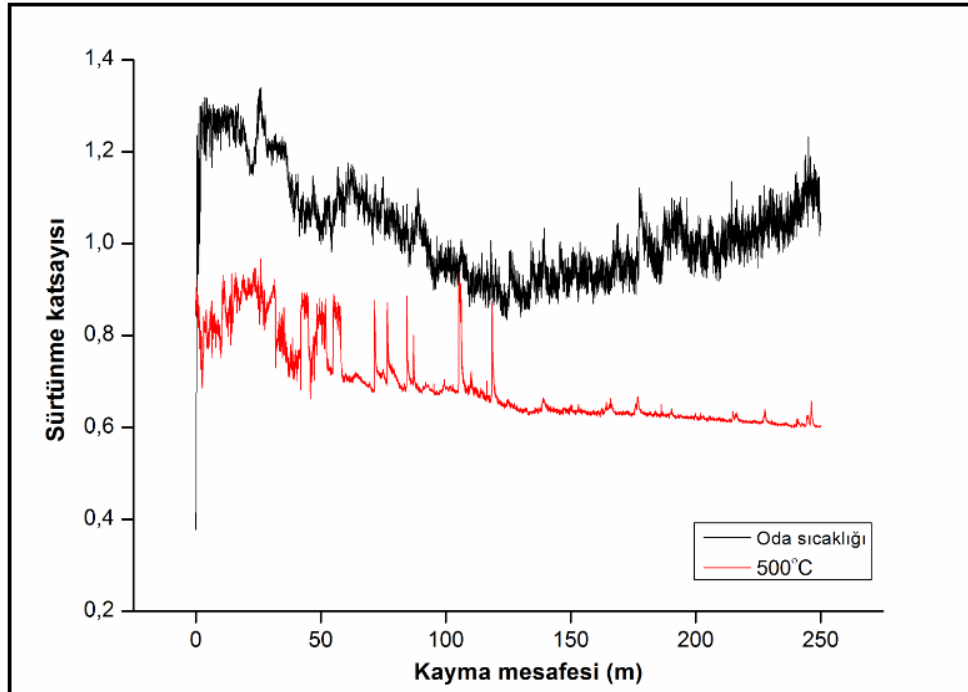
Şekil 6.13: AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.

Şekil 6.14’de 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri gösterilmektedir.



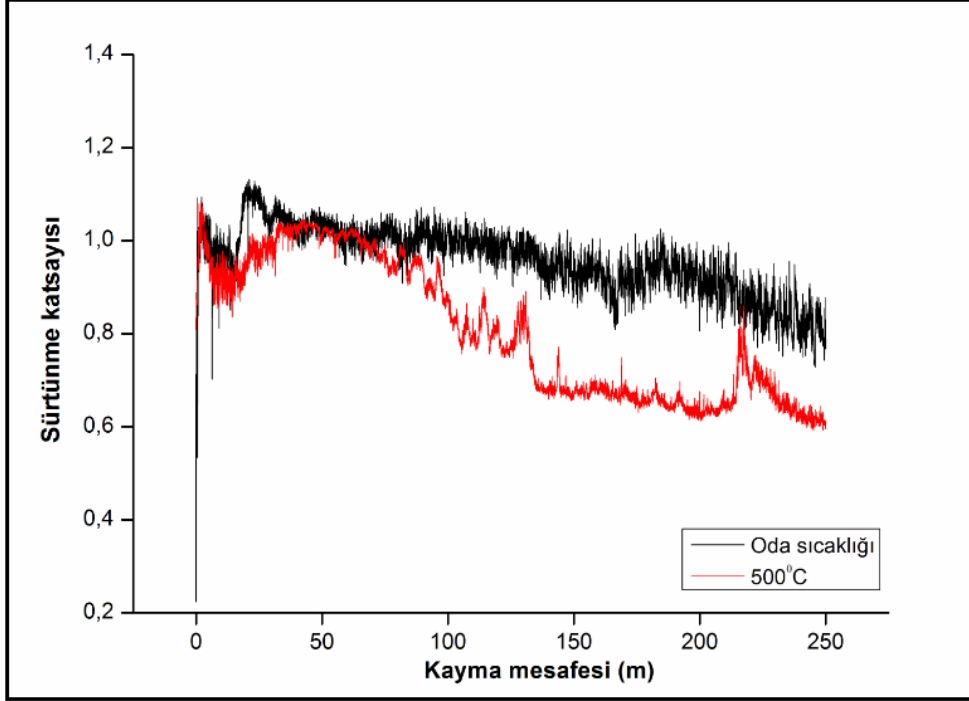
Şekil 6.14: 6 V ile 9 μm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.

Şekil 6.15’de 7,5 V ile 11 μm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 6.15: 7,5 V ile 11 μm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.

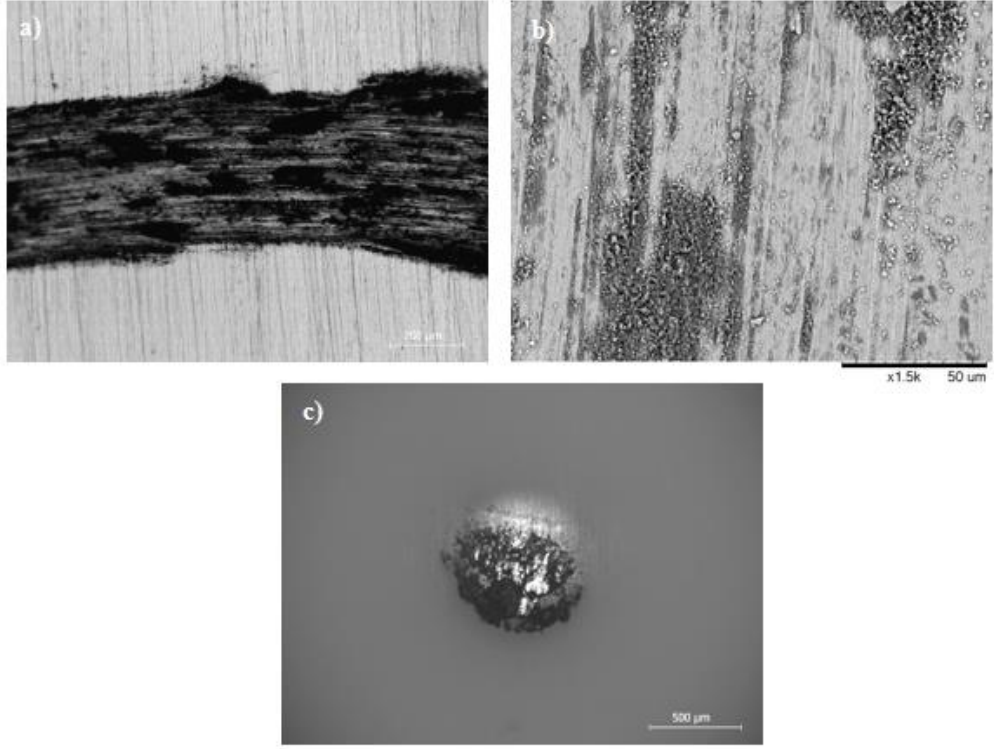
Şekil 6.16’da 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri gösterilmektedir.



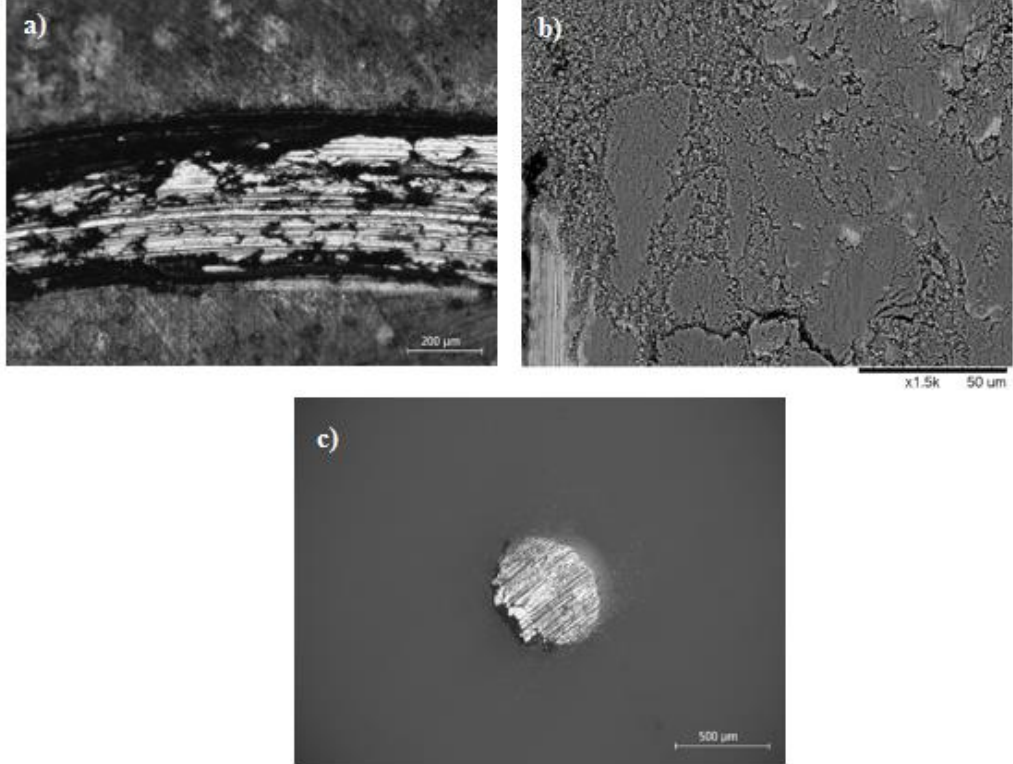
Şekil 6.16: 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığı ve 500°C’de yapılan aşınma testi sırasında ölçülen sürtünme katsayısı değerleri.

Sürtünme katsayısı grafiklerine bakıldığında, sert krom kaplanmış numunelerin oda sıcaklığındaki sürtünme katsayısı değerleri 1-1,3 arasında iken, 500°C’deki sürtünme katsayısı değerleri 0,6-1 değerleri arasındadır. Sürtünme katsayısı değerlerinin yüksek sıcaklıkta düşmesinin nedeni, kromun yüksek sıcaklıkta oksit tabakası oluşturması ve çok sert olan krom oksit tabakasının yağlayıcı etki göstererek aşınma direncini artırmasından kaynaklanmaktadır. Sürtünme katsayısı grafikleri (Şekil 6.14-16) incelendiğinde, her bir kaplama koşulu için, yüksek sıcaklıktaki sürtünme katsayısı değerlerinin ani iniş çıkışlar gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıkta oluşan krom oksit tabakasının, uygulanan mekanik yükün oluşturduğu stresten dolayı kopup tekrar oluşmasıdır.

Şekil 6.17’de ve Şekil 6.18’de AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığında ve 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.

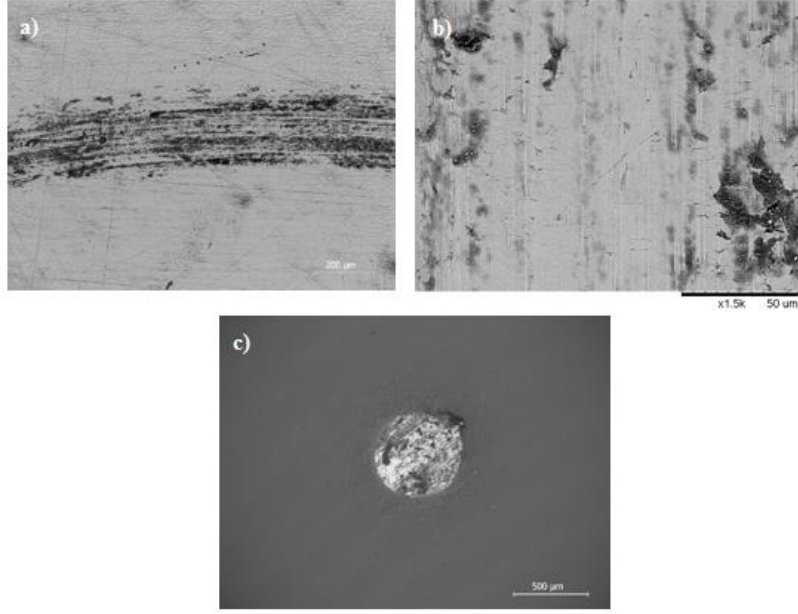


Şekil 6.17: AISI H13 altlık malzemesinin oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası aşınma izinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

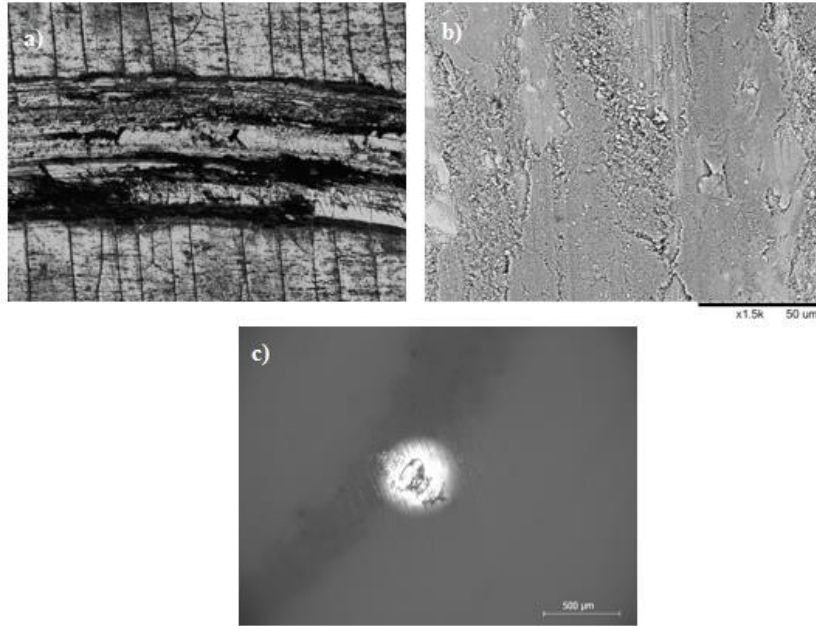


Şekil 6.18: AISI H13 altlık malzemesinin 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası aşınma izinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

Şekil 6.19’da ve Şekil 6.20’de 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında ve 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.

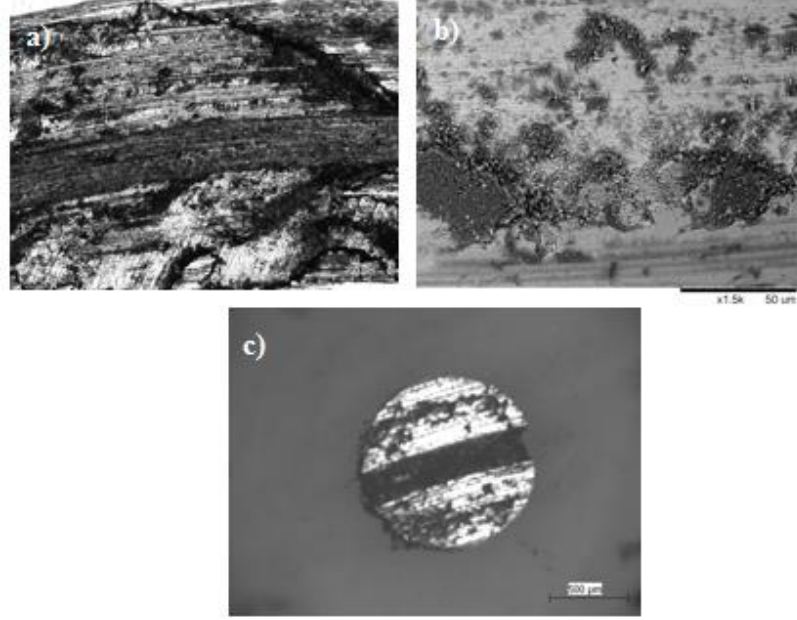


Şekil 6.19: 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c)bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

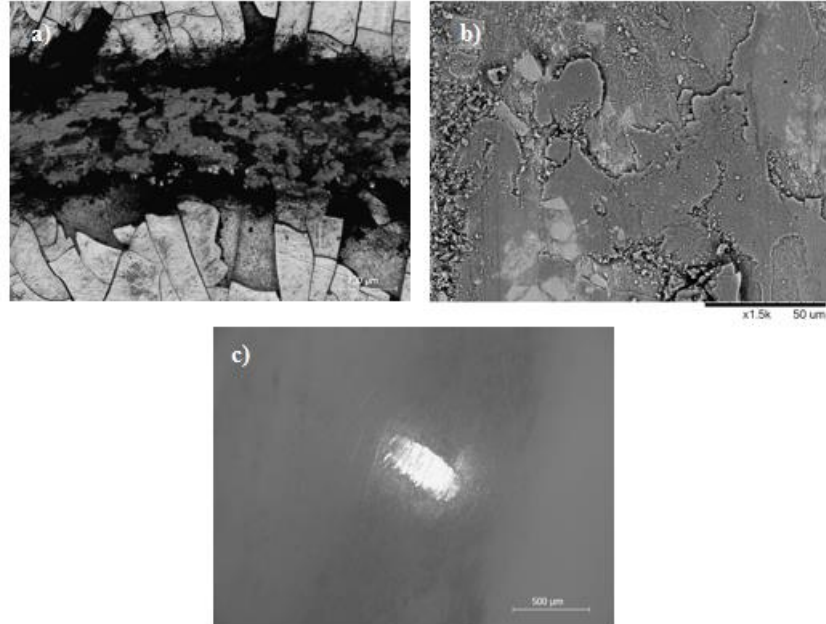


Şekil 6.20: 6 V ile 9 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

Şekil 6.21'de ve Şekil 22'de 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında ve 500°C'de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.

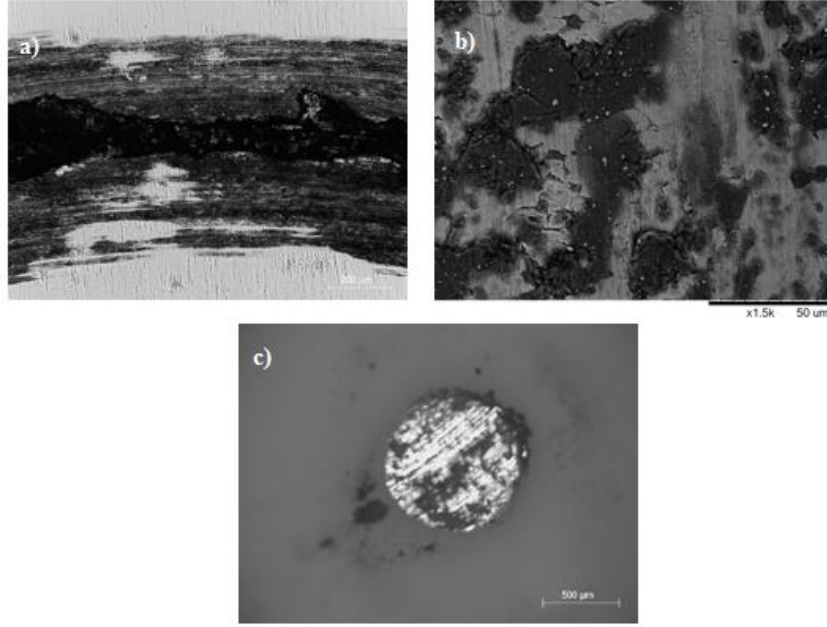


Şekil 6.21: 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

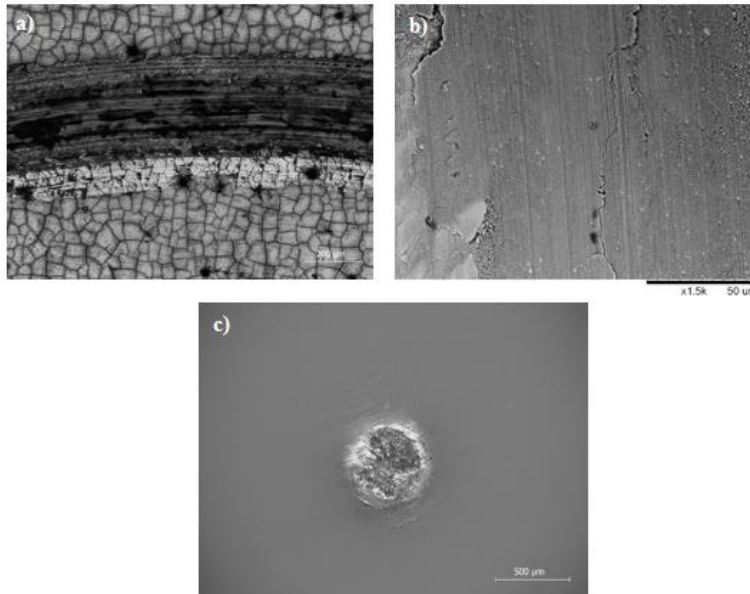


Şekil 6.22: 7,5 V ile 11 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C'de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

Şekil 6.23’de ve Şekil 6.24’de 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında ve 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izinin optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.23: 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 6.24: 9 V ile 8 µm kalınlığında üretilen sert krom kaplamaların 500°C’de gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin a) optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) bilya aşınma izinin optik mikroskop görüntüsü.

Oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme grafikleri ve aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde, aşınma mekanizmasının adhesif ve oksidatif olduğu tespit edilmiştir. Sert krom kaplamanın başlangıçtaki pürüzlülüğü çok düşük olduğundan (yaklaşık $0.06 \mu\text{m } R_a$) adhesif aşınma; oda sıcaklığındaki aşınma sırasında bölgesel olarak oksitler oluştuğundan ve yüksek sıcaklıktaki aşınma sırasında krom oksit tabakası oluştuğundan dolayı oksidatif aşınma mekanizmaları baskındır. Aşınma testi sırasında krom, alümina top yüzeyinde yapışkan bir tabaka oluşturma eğiliminde bulunmaktadır. Bu tespit, taramalı elektron mikroskobu çalışmalarında yapılan EDS analizleri sonucu, aşınma izlerinde alüminyuma rastlanması ile desteklenmiştir. Alümina top ile krom kaplama arasındaki temas noktası krom-krom teması olduğunda (krom kaplama alümina top yüzeyine yayıldığında) adhesif aşınma mekanizması önemli rol oynamaktadır. Krom-krom teması, krom-alümina temasına göre daha iyi bir adezyon sağlamaktadır. Aşınma devam ettikçe, mekanik etkiden dolayı meydana gelen ısınmalardan dolayı gerçekleşen oksidasyondan dolayı sürtünme katsayısı düşmektedir. Bu durum aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri ile desteklenmiştir.

Çizelge 6.3 incelendiğinde sert krom kaplamaların yüksek sıcaklık aşınma direncinin oda sıcaklığındaki aşınma direncine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Aşınma testi sonrası bilya aşınma izlerinin optik mikroskoptaki görüntüleri (Şekil 6.17-24) ile bu bulgu desteklenmektedir. Bilya aşınma izlerine bakıldığında, oda sıcaklığındaki aşınma testi sonucu bilya yüzeyinde daha büyük bir iz oluştuğu ve fazla malzeme biriktiği görülmektedir. Bu durum, sert krom kaplamanın oda sıcaklığında, yüksek sıcaklığa göre daha fazla aşınması sonucu oluşmaktadır. Çizelge 6.3’de hacim kayıplarına bakıldığında 7,5 V ile $11 \mu\text{m}$ kalınlığında, fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplamaların oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklığında en fazla hacim kaybına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, bu koşulda üretilen kaplamaların aşınma testine tabi tutulmadan önce yüzeylerinin çatlaklı olmasıdır. Çatlaklar aşınma sırasında mekanik yükün etkisiyle kopmakta ve üç elemanlı aşınma mekanizması ile aşınma kaybının daha fazla olmasına neden olmaktadır. En az hacim kaybı 6 V ile $9 \mu\text{m}$ kalınlığında üretilen krom kaplamalarda elde edilmiştir. Hacim kayıplarının her bir kaplama koşullarında bu derece farklı olmasının nedeni elde edilen kaplama kalitesinden kaynaklanmaktadır.

Aşınma izlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, oda sıcaklığında yapılan aşınma testleri sırasında sürtünmeden kaynaklanan ısınma sonucunda bölgesel olarak oksit oluştuğu düşünülmekte ve bu oksitler SEM fotoğraflarında koyu renkte görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma testleri sonucu oluşan izlerin SEM görüntüleri ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, krom tabakalarında çatlaklar oluştuğu görülmektedir. Bu çatlakların oluşma nedeni, altlık malzemesi ile krom tabakasının termal genleşme katsayılarının farklı olmasından dolayı meydana gelen termal streslerdir. Aşınma testine tabi tutulmadan önce yüzeyinde çatlaklar bulunan 7,5 V ile 11 µm kalınlığında, fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom tabakası, yüksek sıcaklıkta oluşan termal gerilmelerin de etkisiyle yer yer kalkmıştır ve SEM çalışmaları sırasında yapılan EDS analizlerinde aşınma izi üzerinde kromun alt tabakası olan nikel rastlanmıştır. Bu durum Şekil 6.22’de açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak uygun kaplama koşullarında, fırça kaplama yöntemi ile üretilen sert krom kaplama, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta (500°C) altlık malzemesinin aşınma dayanımını artırmaktadır. Alümina top ile krom kaplama arasında malzeme geçişinin olması ve aşınma sırasında oksitlenmenin görülmesi, aşınma mekanizmasının adeziv ve oksidatif olduğunu göstermektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fırça kaplama yöntemi ile AISI H13 sıcak iş takım çeliği altlık üzerine farklı voltaj ve sürelerde üç değerlikli krom solüsyonu kullanılarak sert krom biriktirilmiştir. Üretilen kaplamanın yapısal ve mekaniksel özellikleri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları ve bu konu ile ilgili ilerki çalışmalar için yapılan öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. Fırça kaplama yöntemi ile krom kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesinde solüsyon sıcaklığının önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Solüsyonun işlem sıcaklığı 70°C'nin altına düştüğünde üretilen kaplamanın yapısal bütünlük göstermediği ve sert krom oluşturmadığı, solüsyonun işlem sıcaklığı 80°C'nin üzerine çıktığında ise yanmış kaplama elde edildiği gözlemlenmiştir.
2. Yapılan akım verimliliği çalışmalarında, her bir kaplama koşulu için % 7 akım verimliliği değeri elde edilmiştir.
3. Yapılan yüzey incelemelerinde, farklı kaplama voltajı ve süresinin yüzey özellikleri üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiş, her bir kaplama koşulu için elde edilen yüzey morfolojilerinin çatlaksız, yoğun, porozitesiz ve parlak görünümde olduğu saptanmıştır. Farklı voltaj ve sürelerde üretilen krom kaplamaların kesit incelemelerinde, krom tabakası ile nikel tabakası ara yüzeyinin oldukça belirgin olduğu, ara yüzeyde hiçbir süreksizlik olmadığı görülmüştür. Buna ilaveten krom tabakasına ait kesit görüntülerinde tel erozyon ile kesme sırasında oluştuğu düşünülen çatlaklar olduğu görülmüştür. Bu çatlaklar krom tabakasının yüzeyinden başlamakta ve nikel-krom ara yüzeyinde sonlanmaktadır.
4. Yapılan XRD analizleri sonucu, her bir kaplama koşulu için aynı patern elde edilmiş, farklı voltaj ve sürelerde farklı fazların oluşmadığı tespit edilmiştir. Bütün kaplamaların XRD paternlerinde güçlü Cr(110) ve zayıf Cr(211) piki görülmüştür.
5. Uygulanan voltaj ve süre değeri arttıkça kaplama kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. En düşük kaplama kalınlığı (12,82 μm) 6 V değerinde 10 dk süre ile uygulanan krom kaplama işleminde elde edilirken, en yüksek kaplama kalınlığı

(78,81 μm) 7,5 V değerinde 30 dk süre ile uygulanan krom kaplama işleminde elde edilmiştir. Bu değer en yüksek voltaj ve sre olan 9 V değerinde 30 dk süre ile uygulanan krom kaplama işleminde elde edilen kalınlık (74,43 μm) ile yakındır. Bunun yanı sıra voltajın kaplama kalınlığı üzerinde düşük sürelerde çok etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

6. Yapılan nano sertlik ölçümleri sonucu, sert krom kaplamaların nano sertlik değerlerinin 900-1290 HV aralığında olduğu grlmştir. En yüksek nano sertlik değeri (1291,23 HV) 9 V 30 dk süre ile gerçekleştirilen krom kaplamada elde edilmişken, en düşük nano sertlik değeri (914,12 HV) 6 V 20 dk süre ile gerçekleştirilen krom kaplamada elde edilmiştir.
7. Oda sıcaklığında ve 500°C yapılan “ball on disc” tipi aşınma testleri sonucunda, her iki sıcaklık için de sert krom kaplanmamış altlık malzemesinin, sert krom kaplanmış malzemelere göre daha fazla aşınma alanına ve hacim kaybına sahip olduğu grlmştir. Aşınma sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise, aynı kaplama koşullarında sert krom kaplanmış numunelerin 500°C’deki aşınma alanının ve hacim kaybının oda sıcaklığındaki aşınma alanına ve hacim kaybına göre daha az olduğu gözlemlenmiştir.
8. Aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri incelendiğinde, oda sıcaklığındaki sürtünme katsayısı değerlerinin 1-1,3 arasında değişirken, 500°C’deki sürtünme katsayısı değerleri 0,6-1 değerleri arasında değiştiği grlmştir.
9. Yapılan aşınma testleri sonucunda, oda sıcaklığında ve 500°C’de en az hacim kaybının 6 V ile 9 μm kalınlığında üretilen kaplamada, en fazla hacim kaybının 7,5 V ile 11 μm kalınlığında üretilen kaplamada meydana geldiği grlmştir.

Bu konu ile ilgili ilerki çalışmalar için yapılan neriler;

- Fırça kaplama, yöntem itibariyle dinamik bir prosestir. Anot - katot yüzeyleri, birbirleri üzerinde relatif bir hızla hareket ederken çevrimsel hareketlerine karşılık belli bir temas frekansında çalışmaktadır. Kaplanacak yüzeyin geometrisine göre anot, sabit katot üzerinde, katot, sabit anot üzerinde hareket edebileceği gibi anot ve katotun her ikisi birbiri üzerinde hareket edebilir. Bu çalışmada anot-katot relatif hızının ve anot-katot yüzey alanı oranının kaplama hızı üzerinde etkili bir değişken olduğu grlmştir. Düşük relatif hızda ve

yüksek temas frekansında sistem üzerinden geçen elektrik akımının yarattığı joule ısısının, işlem sıcaklığını proses için kabul edilir seviyenin üzerine çıkardığı ve elektrolitten yüzeyde indirgenmesi beklenen metal iyonunun elektrolit içerisinde oksitle indirgenmesi sonucu kaplamanın gerçekleşmediği görülmüştür. Yüksek relatif hızda ve düşük temas frekansında proste süreksizlik oluştuğu, kaplama yüzeyinde termal yorulma kaynaklı çatlaklar oluştuğu görülmüştür. Söz konusu olası olumsuz sonuçların solüsyon sıcaklığına duyarlı elektrolit uygulamalarında kontrol edilebilir olabilmesi için anot-katot relatif hızı ve temas frekansı deneysel analizler ve matematiksel yaklaşımlarla karakterize edilmelidir.

- Fırça kaplama yönteminde anot-katot yüzeyleri arasında oluşan sürtünme kuvveti kaplama yüzeyine dik uygulanan basınçla doğru orantılıdır. Esas olarak söz konusu bu sürtünme, elektroliz reaksiyonları sonucu ortaya çıkıp arayüzeyi pasifleştiren ve kaplama yapısında hidrojen gevrekliği gibi olumsuzluklarla sonuçlanan empüritelere neden olan elektroliz gazlarını yüzeyden uzaklaştırmak için gereklidir. Bu çalışmada yürütülen kaplama deneylerinde sürtünme kuvvetinin yüksek olduğu işlemlerde yüzey pürüzlülüğü yüksek kaplama elde edildiği, sürtünme kuvvetinin düşük tutulduğu işlemlerde ise oluşan pasif tabaka nedeniyle birikmenin devam etmediği görülmüştür. İleri aşamada yürütülecek çalışmalarda anot-katot arayüzeyinde oluşturulan sürtünme kuvvetinin kaplama kalitesi üzerindeki etkisi otomasyonel yaklaşımlarla karakterize edilmesi önerilmektedir.
- Literatürde sert krom kaplama kalınlığının mukavemet ilkeleri ile bağdaşık aşınma direnci üzerine etkisi üzerine yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, yöntemin yenilikçiliği itibarıyla kaplamanın yapısal kararlılığı ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. İleri aşamada yapılacak çalışmalarda kaplama kalınlığının aşınma direnci üzerindeki etkisinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sarı, N.Y., Akay, S., Kaluç, E.** (1997). Aşınmayı Önlemede Etkili Yöntemler: Bölüm II: Plazma (İyon) Nitrürleme. *Mühendis ve Makina*, Cilt 38, Sayı 450, Sf. 6-23.
- [2] **Gray, J.E., Luan, B.** (2002). Protective Coatings On Magnesium And Its Alloys-A Critical Review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 336, 88-113.
- [3] **Berk, V.** (2004). Yüzey İşlemler Teknolojileri, Sf. 8-12.
- [4] **Anglen, V.** (1995). Method and Apparatus For Depositing Hard Chrome Coatings By Brush Plating. *United States Patent*, Patent No 5,453,174.
- [5] **Lou, H.H., Huang, Y.** (2006). Electroplating. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 1-10.
- [6] **Osborne, K.** (2010). Electroplating. *VIII-Metals-G-Electroplating*, 1-8.
- [7] **Kanani, N.** (2006). Electroplating-Basic Principles, Processes And Practice, Sf. 88-140, Elsevier, Berlin, Germany.
- [8] **Paunovic, M., Schlesinger, M., Synder, D.L.** (2010). Fundemental Considerations. *Modern Electroplating*, Sf. 1-32, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- [9] **Snyder, D.L.** (1994). Decorative Chromium Plating. *Surface Engineering*, 5, 219-226.
- [10] **Hnetinka, C., Gardner, A., Beckett, D.** (2010). Chromium Pating. *Products Finishing*, 75, 96-105.
- [11] **Mandich, N.V., Snyder, D.L.** (2010). Electrodeposition of Chromium. *Modern Electroplating*, Bölüm 7, Sf. 205-248, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- [12] **Dennis, J.K., Such, T.E.** (1993). Chromium Plating. *Nickel And Chromium Plating*, Bölüm 8, Sf. 205-241, Woodheada Publishing Ltd., Ohio, USA.
- [13] **Dahlhaus, M., Tsang, A., Wing, L.** (2005). Calculating Corrosion. *Products Finishing*, 69, 50-54.
- [14] **Langan, J.** (1992). Alternative For Tank Chromium Using (Brush) Plating. *SIFCO Selective Plating*, Sf. 1137-1149, Cleveland, Ohio.
- [15] **Yin, K.M., Wang, C.M.** (1999). A Study On The Deposit Uniformity Of Hard Chromium Plating On The Interior of Small-Diameter Tubes. *Surface and Coatings Technology*, 114, 213-223.
- [16] **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.

- [17] **Fedrizzi, L., Rossi, S., Bellei, F., Deflorian, F.** (2002). Wear–Corrosion Mechanism of Hard Chromium Coatings. *Wear*, 253, 1173-1181.
- [18] <<http://www.newmoa.org/prevention/p2tech/trichromium>>, alındığı tarih: 14.09.2013, 20:57.
- [19] **Song, Y.** (2000). Study of Pulse Plating and Reaction Mechanism of Trivalent Chromium Deposition Process, *Phd Thesis*, University of Clarkson, New York, United States.
- [20] **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.
- [21] **Graves, B.A.** (2005). What To Do About Hard Chromium, *Products Finishing*, 69, 56-59.
- [22] **Vanek, D.L.** (1992). Selective Electroplating, *SIFCO Selective Plating*, Sf. 361-374, Cleveland, Ohio.
- [23] **Norris, J.C.** (1992). Brush Plating, *SIFCO Selective Plating*, Sf. 349-360, Cleveland, Ohio.
- [24] **Mohan, S., Venkatachalam, R.** (1998). Brush Plating-Present of Art, *Bulletin of Electrocehmistry*, 14, 472-475.
- [25] **Xu, B.S., Wang, H.D., Dong, S.Y., Jiang, B.** (2006). Fretting Wear-Resistance of Ni-Base Electro-Brush Plating Coating Reinforced By Nano-Alumina Grains, *Materials Letters*, 60, 710-713.
- [26] **Vanek, D.** (2012). Brush Plating- The Benefits of Plating Localized Areas With A Portable Plating System, *Products Finishing*, 77, 172-173.
- [27] **Dini, J.W.** (1997). Brush Plating-Recent Property Data, *Metal Finishing*, 95, 88-93.
- [28] <<http://www.dokor.com/appli.htm>>, alındığı tarih: 07.10.2013, 12:10.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Zeynep AYDIN

Doğum Yeri ve Tarihi: AKÇAKOCA / 23.09.1989

Adres: Acıbadem mah. ilkbahar sok. No:9 D:11
Acıbadem/İstanbul

E-posta: zeynepaydin23@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2007-2011)

Mesleki Deneyim: Assan Alüminyum A.Ş.
Staj (07.10-08.10)
Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.
Staj (08.09-09.09)