



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROLİTİK KROM KAPLAMADA
ORGANİK KATALİZÖR İLAVESİNİN ve
AKIM YOĞUNLUĞUNUN KAPLAMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

Aleyna BAYATLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aleyna Bayatlı tarafından hazırlanan “Elektrolitik Krom Kaplamada Organik Katalizör İlavesinin ve Akım Yoğunluğunun Kaplama Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet UYSAL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

*Bu tez çalışması KTÜN BAP KOORDİNATÖRLÜĞÜ tarafından 211019052 nolu proje ve 2020-685-39 sayılı toplantıda alınan 2020/07/03 nolu kurul kararıyla KOSGEB tarafından desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aleyna BAYATLI

30/05/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ELEKTROLİTİK KROM KAPLAMADA ORGANİK KATALİZÖR İLAVESİNİN ve AKIM YOĞUNLUĞUNUN KAPLAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Aleyna BAYATLI

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cem ÖRNEK

2022, 70 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ
Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Doç. Dr. Mehmet UYSAL

Elektrolitik krom kaplama, yüksek sertliği ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ergime sıcaklığı ve iyi korozyon direnci gibi üstün özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu cezbedici özelliklere sahip olmasının yanı sıra krom kaplamanın özellikleri banyo bileşimi, kaplama ekipmanları ve kaplama parametrelerine karşı oldukça hassastır. Bu durum istenilen özelliklere sahip kaplamanın elde edilebilmesi için her bir parametrenin optimize edilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tez çalışmasında St37 çeliği üzerine akım yoğunluğu ve organik katalizör ilavesine bağlı olarak dört farklı koşulda krom kaplama işlemi uygulanmıştır. Kaplanmış numunelerin yüzey morfolojisi, korozyon özellikleri, aşınma ve yapışma dirençleri, sertlik değişimleri ve faz yapıları karakterize edilerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Buna ek olarak organik katalizör ilavesinin endüstriyel krom kaplama işlemlerinde sıklıkla karşılaşılan problemlerden biri olan çukur (pit) hatasının oluşumu üzerine olan etkileri de incelenmiştir. Artan akım yoğunluğu ve organik katalizör ilavesi sonucunda kaplama kalınlığı artışıyla beraber daha sert, aşınmaya ve çizilmeye daha dirençli bir kaplama elde edilmiştir. Ancak artan kaplama kalınlığı mikro çatlak oluşumunu arttırıcı bir etki yaptığı için korozyon direncinde olumsuz yönde değişimler meydana gelmiştir. Öte yandan organik katalizör ilavesinin çukur hatası oluşumunu arttırıcı yönde bir mekanizmaya sahip olduğu görülmüştür. Çalışma sonunda kaplamadan beklenen özelliklerin elde edilebilmesi için banyo ve ekipman özelliklerinin sıkı bir optimizasyonu beraberinde getirdiği, değişen her bir parametrenin bazı özellikler üzerinde iyileştirici etki sağlarken diğer özelliklerin olumsuz etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrolitik krom kaplama, akım yoğunluğu, organik katalizör, çukur hatası

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION OF ORGANIC CATALYST ADDITION AND CURRENT DENSITY EFFECT ON ELECTROLYTIC CHROMIUM COATING

Aleyna BAYATLI

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ
Co-Advisor: Asst. Prof. Dr. Cem ÖRNEK**

2022, 70 Pages

Jury

**Asst. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ
Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Assoc. Prof. Dr. Mehmet UYSAL**

Electrolytic chromium coating is widely used in industrial applications due to its high hardness and superior properties such as wear resistance, low friction coefficient, high melting temperature, and good corrosion resistance. In addition to having these attractive properties, the properties of chromium coating are very sensitive to bath composition, coating equipment, and coating parameters. This makes it necessary to optimize each parameter in order to obtain a coating with the desired properties. In this thesis, four different kinds of chromium plating process were applied on St37 steel depending on current density and organic catalyst addition. The coated samples were compared as to surface morphology, corrosion properties, wear and adhesion resistance, hardness, and phase structure. In addition, the effects of organic catalyst addition on pit defect formation, one of the problems frequently encountered in industrial chrome plating processes, were also investigated. As a result of the increased current density and the addition of organic catalyst, a harder, with higher resistance to abrasion and scratching coating was obtained with the increase in coating thickness. However, the increased coating thickness had an increasing effect on the formation of micro cracks and the corrosion resistance was affected negatively. On the other hand, it has been observed that the addition of organic catalyst has a mechanism to increase pit defect formation. At the end of the study, it was concluded that a strict optimization of the coating bath and equipment properties was required in order to obtain the expected properties from the coating and that changing each parameter had an improving effect on some properties while negatively affecting other properties.

Keywords: Electrolytic chromium coating, current density, organic catalyser, pit defect evolution

ÖNSÖZ

Bu çalışmada her türlü bilgi birikimini, tecrübesini ve desteğini benden esirgemeyen; tezimde ve diğer çalışmalarımda karşılaştığım zorluklara karşı daha güçlü durmamı sağlayan, olumlu veya olumsuz tüm sonuçlara farklı bakış açılarıyla baktıran, motivasyonumu hep yüksek tutan danışmanım, kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kocabaş'a,

İkinci danışmanım olmayı kabul ederek çalışmalarına yön veren bana sayamayacağım kadar çok bilgi, tecrübe ve bakış açısı kazandıran değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Cem Örnek'e ve İTÜ'deki deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Bilgehan Murat Şeşen'e,

Hem tez savunmamda yer alarak tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan hem de tezimde engin tecrübe ve bilgilerini aktaran Prof. Dr. Mustafa Serdar Karakaş ve Doç. Dr. Mehmet Uysal hocalarım,

Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm hocalarım,

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen arkadaşlarım Öğr. Gör. Emine Feraye Şahin, Arş. Gör. Burak Kıvrak, Arş. Gör. Aybüke Ertürk ve Arş. Gör. Tuğçe Yeşilyurt ve Hilal Dikbasan'a,

Deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Kayahan Hidrolik'e, Kâmil Babacan'a ve Buğra Dikbasan'a,

Yüksek lisans tezimi destekleyen Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne ve KOSGEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Aleyna BAYATLI

KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Elektrolitik Krom Kaplama.....	3
2.2. Krom Kaplama Prosesi Ekipmanları.....	6
2.2.1. Kaplama tankı	6
2.2.2. Akım kaynağı, doğrultucu ve taşıyıcılar.....	7
2.2.3. Anotlar	9
2.2.4. Isıtıcı ve soğutucu ekipmanlar	14
2.2.5. Gaz gidericileri kimyasallar ve havalandırma ekipmanları	14
2.3. Krom Kaplamalarda Kullanılan Banyolar	15
2.3.1. Hekzavalent banyolar	16
2.3.1.1. Geleneksel banyolar (Sargeant banyosu)	16
2.3.1.2. Flor katalizörlü banyolar	17
2.3.1.3. Organik katalizörlü banyolar	18
2.3.1.4. Hekzavalent banyoların karşılaştırılması	19
2.3.2. Trivalent banyolar	21
2.3.3. Hekzavalent ve trivalent banyoların karşılaştırılması.....	22
2.4. Sert Krom Kaplamanın Karakteristik Özellikleri.....	24
2.5. Krom Kaplamalarda Çukur (Pit) Hatası Oluşumu	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM	33
3.1. Altlık Malzeme Seçimi ve Tasarımı	33

3.2.	Krom Kaplama Koşulları	34
3.3.	Krom Kaplama Banyosunun Hazırlanması.....	34
3.4.	Ön İşlemler.....	35
3.5.	Krom Kaplama	36
3.6.	Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.6.1.	Yüzey görüntüleri	37
3.6.2.	Enine kesit incelemeleri.....	37
3.6.3.	Faz analizleri.....	39
3.6.4.	Sertlik ölçümleri	40
3.6.4.1.	Mikro sertlik ölçümleri.....	40
3.6.4.2.	Mikro indentasyon deneyleri.....	40
3.6.5.	Aşınma deneyleri	41
3.6.6.	Çizik (Stratch) testi	42
3.6.7.	Korozyon deneyleri.....	43
3.6.7.1.	Elektrokimyasal korozyon deneyleri	43
3.6.7.2.	Tuz püskürtme testi	44
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1.	Yüzey Görüntüleri.....	45
4.2.	Enine Kesit İncelemeleri	46
4.3.	Faz Analizleri	49
4.4.	Sertlik Ölçümleri.....	50
4.4.1.	Mikro sertlik ölçümleri	50
4.4.2.	Mikro indentasyon ölçümleri.....	51
4.5.	Aşınma Deneyleri.....	52
4.6.	Çizik Testi Sonuçları.....	53
4.7.	Korozyon Deneyleri	55
4.7.1.	Elektrokimyasal korozyon deneyleri	55
4.7.2.	Tuz püskürtme testi sonuçları	58
4.8.	Pit Oluşumu.....	59
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
5.1.	Sonuçlar.....	63

5.2. Öneriler 64

KAYNAKLAR 65



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% ađ.	: Ağırlıkça yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat derece
Ω	: Ohm
μm	: Mikrometre
μF	: Mikrofarad
α_1 - α_2	: Kapasitans sabitleri
A	: Amper
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Al	: Alüminyum
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: Metanosülfonik asit
$\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$: Metandisülfonik asit
Cl	: Klor
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
CPE_{DL}	: Kaplama ile elektrolit arasında oluşan çift tabakanın kapasitif değeri
CPE_{L}	: Krom kaplamanın ideal olmayan kapasitif değeri
Cr	: Metalik Krom
Cr^+	: +1 değerlikli krom iyonu
Cr^{+2}	: +2 değerlikli krom iyonu
Cr^{+3}	: Trivalent krom
Cr^{+4}	: +4 değerlikli krom iyonu
Cr^{+5}	: +5 değerlikli krom iyonu
Cr^{+6}	: Hekzavalent krom
CrH , Cr_2H , CrH_2	: Farklı kristal yapıya sahip krom hidrürler
CrO_3	: Krom trioksit
Cu	: Bakır
d	: Yoğunluk
dk	: Dakika
dm	: Desimetre
e^-	: Elektron
F	: Yük
Fe	: Demir
g	: Gram
h	: Batma derinliği
H^+	: Hidrojen iyonu
H_2	: Hidrojen gazı
HNO_3	: Nitrik asit
HSO_4^-	: Bisülfat iyonu
H_2SO_4	: Sülfürik asit
H_3PO_4	: Fosforik asit

HCl	: Hidroklorik asit
Hz	: Frekans
i	: Akım
K ⁺	: Potasyum iyonu
keV	: Kilo elektron volt
K ₂ Cr ₂ O ₇	: Potasyum dikromat
kΩ	: Kiloohm
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
m _a	: Aşınma miktarı
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
M	: Molar
Mn	: Mangan
MPa	: Megapaskal
Mo	: Molibden
mV	: Milivolt
N	: Newton
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
Pb	: Kurşun
PbCrO ₄	: Kurşun kromat
PbO ₂	: Kurşun peroksit
Pt	: Platin
R _{CT}	: Yüzeye elektron transferi sonucu gerçekleşen korozyona karşı direnci
R _P	: Krom kaplamanın polarizasyon direnci
R _{sol}	: Çözelti direnci
s	: Saniye
S	: Kükürt
S _a	: Aşınma mesafesi
Sb	: Antimuan
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
SiF ₆ ⁻	: Silikaflorür iyonu
Sn	: Kalay
SO ₄ ⁻²	: Sülfat iyonu
P	: Fosfor
Ti	: Titanyum
V	: Volt
V _a	: Aşınma hacmi
Z'	: Gerçek Empedans modülü
Z''	: Sanal Empedans modülü
W	: Tungsten
W _s	: Aşınma faktörü

Kısaltmalar

3B	: Üç boyutlu
a.u.	: Arbitrary Unit
AC	: Alternatif akım
ACGIH	: American Conference of Governmental Industrial Hygienists
CIELAB	: Commission on Illumination L* a* b*
DC	: Doğru Akım
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
HEEF	: Yüksek Verimli Korozif Olmayan (High Efficiency Etch-Free)
HMK	: Hacim Merkezli Kübik Kafes Sistemi
HV _{0,1}	: 100 g yük değerindeki Vickers sertlik değeri
HV _{0,025}	: 25 g yük değerindeki Vickers sertlik değeri
L _c	: Çizik testinde ilk çatlağın oluştuğu kritik yük değeri
OCP	: Açık devre potansiyeli
OSHA	: Mesleki Güvenlik ve Sağlık Yönetimi
PFOS	: Politetraflorasülfat
PVC	: Polivinilklorür
PDP	: Potansiyodinamik Polarizasyon
RoHS	: Restriction of Hazardous Substances Directive
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
SRHS	: Kendinden Ayarlamalı Hızlı Kaplanabilen (Self-Regulating-High-Efficiency)
SPH	: Sıkı Paket Hekzagonal Kafes Sistemi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Kafes Sistemi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Yüzey işlemleri, malzemelerin yüzeylerin özelliklerini iyileştirmeye prensibine dayanan işlemlerdir. Bu işlemlerin temel amacı malzemenin yüzeyinde değişimler meydana getirerek malzemeyi çalışma koşullarına ve kendisinden beklenen dekoratif ve fonksiyonel özellikleri yerine getirebilecek forma dönüştürebilmektir (Üneri, 2011). Bu amaçla ortaya çıkmış ve gelişen teknolojiyle sayısı artan pek çok yüzey işlemi bulunmaktadır (Gabe ve ark., 2010). Bu anlamda yüksek sertliği, yüksek aşınma ve çizilme direnci, yüksek ergime sıcaklığı, düşük sürtünme katsayısı, yağlayıcı özelliği ve yüksek korozyon direnci gibi üstün özelliklerin bir arada bulunduğu elektrolitik krom kaplama 1900'lü yıllardan beri yaygın bir şekilde uygulanan bir yüzey işlemidir (Gardam, 2017).

Yüzey işlemleri malzemelerin üretim işlemleri tamamlandıktan sonra olan ek işlemler sınıfında nitelendirilmektedir. Bu işlemler üretime ek olarak bir maliyet içermektedir. Yüzey işlemlerinin malzemenin özelliklerini iyileştirmesi ve parçaların daha uzun servis ömrü sağlamanın yanı sıra bu işlemlerin minimum hata ve maliyette yapılması endüstriyel anlamda çok önemlidir. Bu amaca yönelik farklı kaplama türleri geliştirilmesinin yanı sıra mevcut kaplamalarda da sürekli bir değişim ve yenilenme süreci söz konusudur. İstenilen özellikleri korumakla beraber daha kısa sürede daha az maliyetle ve daha kaliteli bir kaplama elde etmek için farklı arayışlar içerisine girilmektedir.

Temel mekanizması bir krom kaynağı (çözelti halinde) ve indirgeyici bileşenler yardımıyla sulu bir kaplama banyosu içerisinde kaplanacak parça üzerine katodik bir akım uygulanarak malzeme üzerine metalik krom olarak biriktirilmesine dayanmaktadır (Alp ve ark., 2006). Kaplamada krom kaynağı olarak kromtrioksit ve ana indirgeyici olarak sülfürik asit içeren geleneksel banyolar kullanılmakla beraber ikincil katalizör içeren farklı tipte banyolar ya da daha çevreci olarak nitelendirilen üç değerlikli (trivalent) banyolar da bulunmaktadır (Karthikeyan ve ark., 2018; Liang ve ark., 2017).

Kullanım amacına bağlı olarak ise krom kaplamalar dekoratif, sert ve siyah krom kaplama gibi farklı türlere ayrılmaktadır (Mandich ve Snyder, 2010). Bu krom kaplamalar arasındaki temel fark kullanım amacı olmasına rağmen, proses ve nihai kaplama özellikleri açısından da farklılıklar içermektedir. Endüstriyel boyutta en yaygın kullanılan çeşidi ise sert krom kaplamadır (Lindsay ve James, 1998). Çalışma

koşullarına göre değişiklik göstermekle beraber kaplanacak parça üzerine 2,5-500 µm kalınlık aralığında krom kaplanabilmektedir (Newby, 1999). Hidrolik piston ve silindirler, namlu içleri, jet motor parçaları gibi pek çok farklı parçalara krom kaplama uygulanmaktadır (Eliaz ve Uhlig, 2002; Zitko ve ark., 2010).

Krom kaplama diğer kaplama türlerine göre cezbedici özelliklere sahip olmasının yanı sıra üretim ve optimizasyon açısından hassas bir kaplama türüdür. Elektrolitik kaplamalarda yaygın bir sorun olarak karşılaşılan kaplama parametrelerinin nihai kaplama kalitesini etkileme sorunu, krom kaplamada da % 10-35 gibi düşük verime sahip olması nedeniyle önem arz etmektedir. İstenilen parlak rengin elde edilememesi, tüm parça yüzeyi üzerinde homojen olmayan kaplama kalınlıklarının oluşumu, akım yoğunluğunun eşit dağılamaması nedeniyle bazı noktaların daha fazla kaplanması ve ağacimsi yapıların oluşumu, kaplamanın altlık malzemeyle iyi adhezyon göstermeyerek dökülmesi ya da kaplama sırasında yoğun hidrojen çıkışı nedeniyle yüzeyde çukur hatası oluşumu krom kaplamada karşılaşılan hatalar arasında yer almaktadır. Hata oluşumlarının meydana gelmediği durumlarda ise banyo sıcaklığı, uygulanan akım yoğunluğu değeri, uygulanan akım periyodu (doğru ya da pulse akım), anot malzemesi geometrisi ve konumlandırılması, parça üzerine akım iletiminin verimli sağlanamaması gibi pek çok parametre kaplamanın fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir (Kocabaş, 2012).

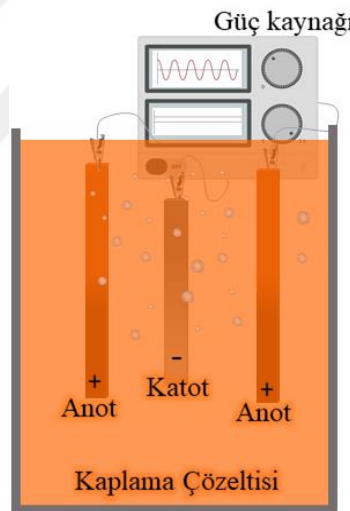
Bu tez çalışmasında akım yoğunluğu değişiminin ve kaplama banyosuna organik esaslı ikincil katalizör ilavesinin elektrolitik kaplamanın özelliklerine etkileri incelenmiştir. Kaplama özellikleri karakterizasyonlarının yanı sıra kaplama sırasında oluşabilen ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla karşılaşılan çukur hatasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonunda parametrelerin değişimine bağlı olarak kaplamaların yüzey özellikleri ve çukur hatası oluşum mekanizması yorumlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektrolitik Krom Kaplama

Elektrolitik krom kaplama, kromtrioksitin (CrO_3) sülfürik asitle (H_2SO_4) sulu ortamda dışarıdan akım verilerek 55-90 °C aralığındaki bir sıcaklıkta indirgendiği elektrolitik bir prosestir (Yli-Pentti, 2014). Kaplama işleminde krom kaynağı olarak CrO_3 , ana katalizör olarak ise H_2SO_4 kullanılmaktadır. Kaplama çözeltisinde CrO_3 'ün H_2SO_4 'e oranı değiştirilerek farklı özelliklere sahip kaplamalar elde edilir. Bu oran aynı zamanda “asit oranı” olarak da isimlendirilir (Snaveley, 1947).

Elektrolitik krom kaplama, krom içeren bir çözeltide anot malzemesinin pozitif kutba, kaplanacak olan metalin negatif kutba bağlanmasıyla oluşturulan elektriksel devreyle, kaplanacak malzeme üzerine metalik krom (Cr) biriktirilmesi işlemidir. (Mandich ve Snyder, 2010). Şekil 2.1’de şematik olarak krom kaplama işlemi gösterilmiştir.



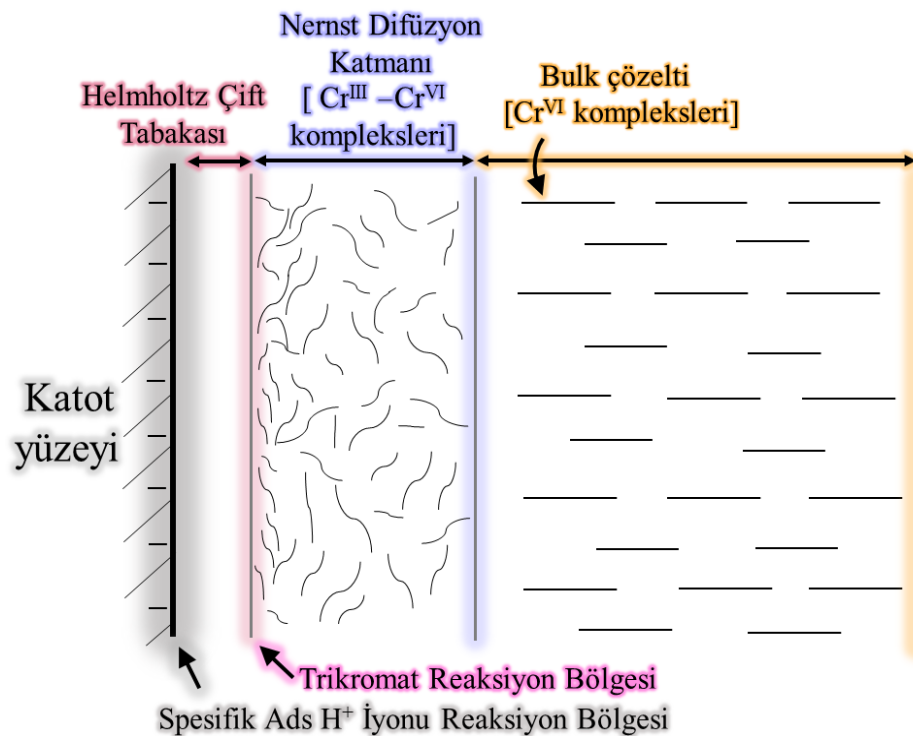
Şekil 2.1. Krom kaplama işleminin şematik gösterimi (Kornosky ve Lindsay, 2007)

Kromun elektrolitik yöntemle indirgeme aşamaları hem teorik açıdan hem de endüstriyel uygulama açısından oldukça önemlidir. Endüstriyel sert krom kaplama çözeltilerinde krom kaynağı olarak kullanılan CrO_3 çözeltilerinde krom Cr^{+6} valans değerinde bulunmaktadır ve bu tip banyolarda indirgenme +6 valans değerinden başlamaktadır (Lindsay ve James, 1998). Kromun Cr^{+6} iyonu içeren çözeltileri yerine daha düşük valans değerine sahip çözeltilerinden metalik hale indirgenmesi diğer kaplama yöntemlerinin aksine daha komplekstir. Çünkü çözelti formunda krom

kompleks anyonlar halinde bulunur ve banyoda indirgenme yerine kompleks bileşikler yapma eğilimindedir (Temelkuran, 1997).

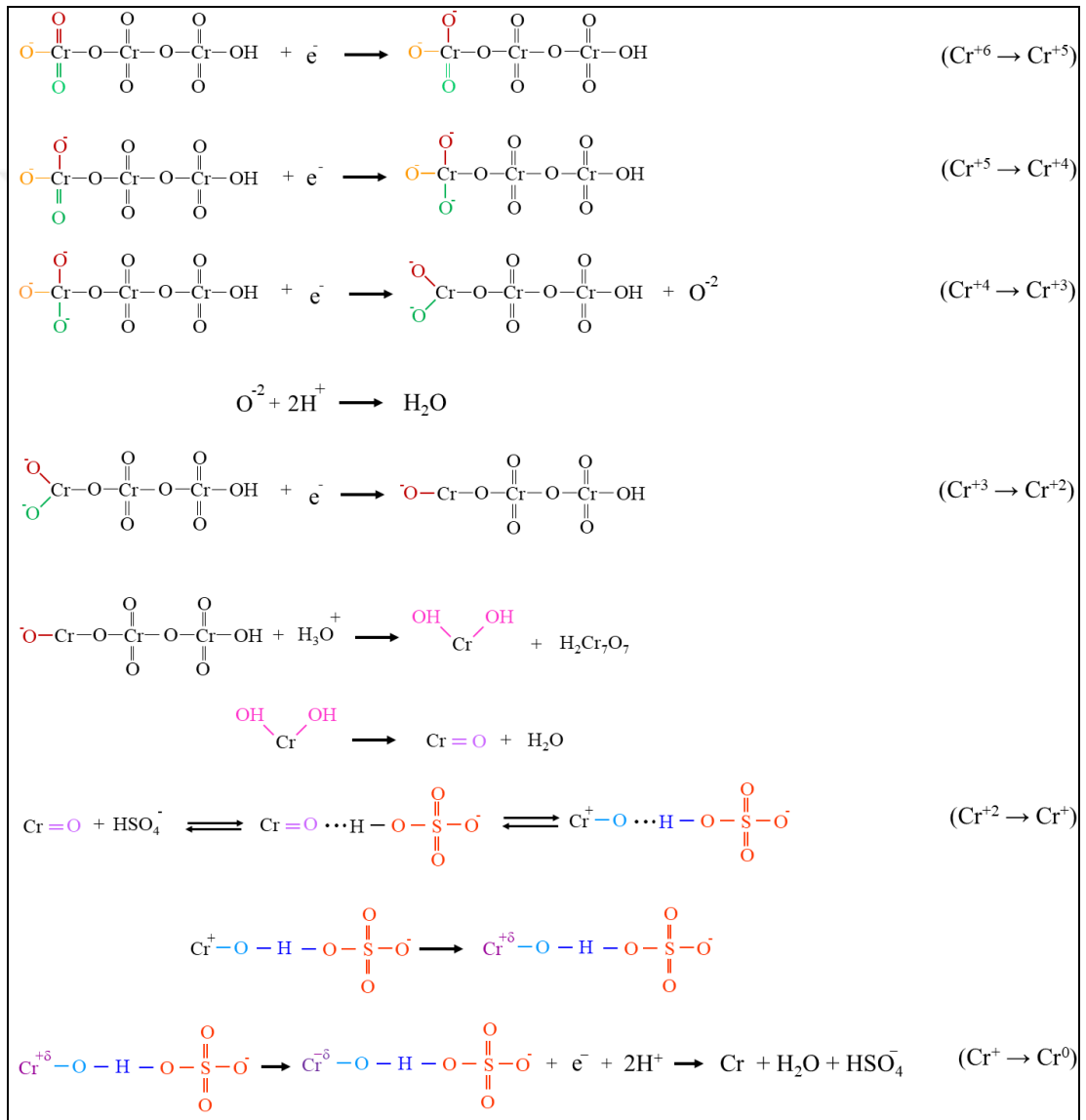
Kromun indirgenmesi çalışmalarında ilk olarak 1856 yılında Geuter, metalik kromun potasyumdikromat ($K_2Cr_2O_7$) veya H_2SO_4 içeren çözeltilerden indirgenebileceğini öne sürmüştür. Geuter aynı zamanda kromun Cr^{+3} çözeltilerinden indirgenemeyeceğini de söylemektedir. Sargeant ise kromun sadece H_2SO_4 varlığında indirgenebileceğini ortaya koymuştur. İndirgenme mekanizması açısından ise Sargeant ve Liebreich kromun parça yüzeyinde oluşan katodik bir film aracılığıyla indirgendiği sonucuna varmışlardır (Hoare, 1989).

Metalik kromun indirgenmesi sırasında katot yüzeyinde oluşan amorf ve indirgenmeyi engelleyici filmin, SO_4^{-2} iyonu ile önlenmesine ilişkin pek çok sayıda teori öne sürülmüştür. Teorilerden biri oluşan bu katodik filmin viskoz ve koloidal bir yapıda olduğudur. Gerischer, katot yüzeyinde oluşan bu yarı iletken oksit filminin SO_4^{-2} iyonu yardımıyla aşılabilindiğini ve hidrojen iyonu oluşumunun artmasıyla kromun indirgenbildiğini söylemektedir. Hoare ve arkadaşları yaptığı çalışmada katot ve çözelti ara yüzeyi, Şekil 2.2'deki gibi şematize edilmiştir. Bu durumdaki indirgenme sırasında elektronlar çift tabakanın enerji bariyeri boyunca kuantum-mekanik bir tünel aracılığıyla trikromat iyonuna transfer edilmektedir (Hoare, 1989).



Şekil 2.2. Kaplama işlemi sırasında katot-çözelti ara yüzeyinin şematik gösterimi (Hoare, 1989)

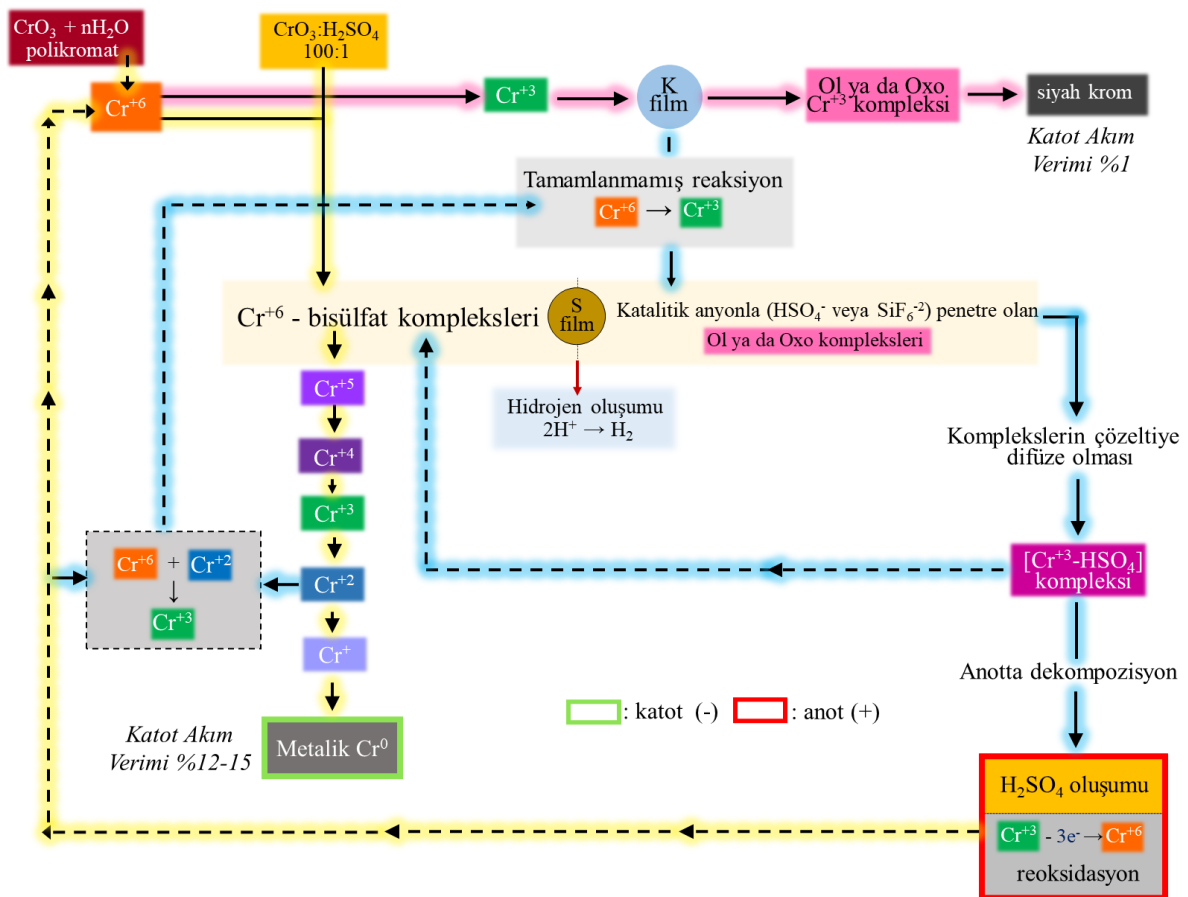
Hoare ile arkadaşlarının ve Prado'nun çalışmalarında yer alan metalik kromun indirgenme reaksiyonları Şekil 2.3'te verilmiştir. Bu reaksiyonlar incelenecek olursa indirgenme her reaksiyon da bir elektron transferiyle gerçekleşmektedir. Buna ek olarak Şekil 2.3'teki Cr^{+2} 'den Cr^0 'ya indirgenme reaksiyonu H_2SO_4 'ten ayrılan bisülfat iyonu (HSO_4^-) varlığında gerçekleşir. Bu durum krom kaplamada ana katalizör olarak kullanılan H_2SO_4 'ün önemini açıklamaktadır (Hoare, 1989).



Şekil 2.3. Elektrolitik krom kaplamadaki indirgenme reaksiyonları (Hoare, 1989)

Mandich ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise benzer reaksiyonlar gerçekleştiği anlatılmasına rağmen indirgenmenin katot yüzeyinde oluşan bir katodik film yoluyla meydana geldiği söylemektedir. Bu katodik film kompakt ve sıvı film

olarak iki ayrı tabakadan oluşmaktadır. Bu teoride $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranı 100:1 olmadığı durumlarda istenmeyen kompleks bileşenler oluşarak metalik krom indirgenememektedir. Bu teoride de Hoare ve arkadaşlarının teorisine benzer şekilde kaplama banyosunda neden H_2SO_4 'ün bulunması ve belirli oranda olması gerektiğini açıklamaktadır. İndirgenme aşamaları Şekil 2.4'te verilmiştir.



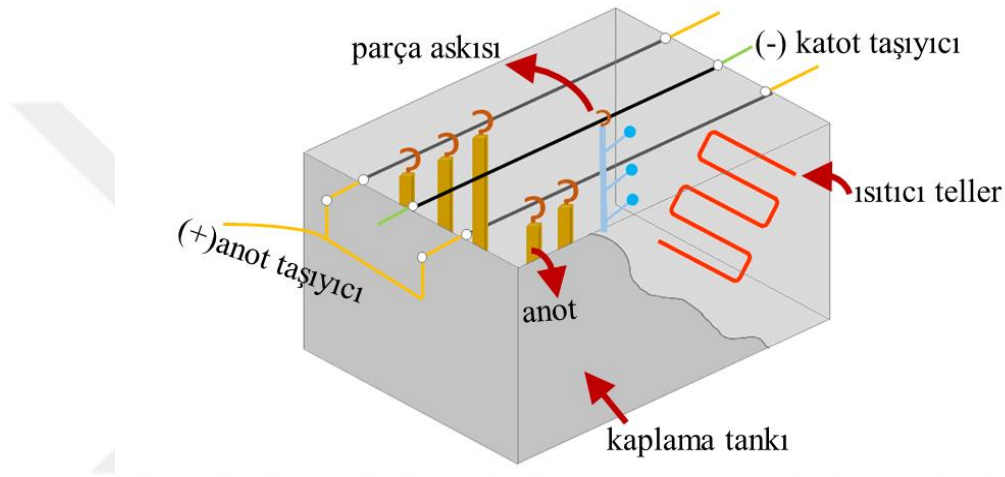
Şekil 2.4. Mandich ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre indirgenme reaksiyonları (Mandich, 1997)

2.2. Krom Kaplama Prosesi Ekipmanları

2.2.1. Kaplama tankı

Endüstriyel olarak kullanılan krom kaplama tanklarında genellikle çelik ya da titanyum malzeme tercih edilmektedir (Zarnitz, 1999; Zitko ve ark., 2010). Ancak bu tankların üzerine krom kaplama çözeltisine dayanıklı anot parçaya benzerlik gösteren kurşun (Pb) ya da kalay (Sn) bir kaplama uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra çelik tanklara kaplama uygulamak yerine aside dayanıklı refrakter malzemelerle de koruma işlemi de yapılmaktadır. Aside dayanıklı refrakter malzemelerin kullanımı yalıtkan bir

malzeme olmaları nedeniyle elektriksel kayıpları azaltma ve kaçak akım oluşumunu önleme gibi avantajlarına sahiptir. Bazı endüstriyel uygulamalarda kullanılan refrakterlerin üzerine Pb ya da polimer kaplama uygulamaları da yapılmaktadır. Banyo sıcaklığının 66 °C'yi aşmadığı hemen hemen çoğu krom kaplama tankı için polivinilklorür (PVC) plastik malzeme de kullanılabilir. Diğer polimer malzemeler de kaplama çözeltisine dirençli olmalarına karşın kaynak işlemi uygulanacak banyolarda kullanılamamaktadır. Şekil 2.5'te diğer kaplama ekipmanlarını da içeren örnek bir krom kaplama tankı verilmiştir (Newby, 1993).



Şekil 2.5. Örnek bir krom kaplama tankının ve ekipmanlarının şematik gösterimi (Svenson, 2006)

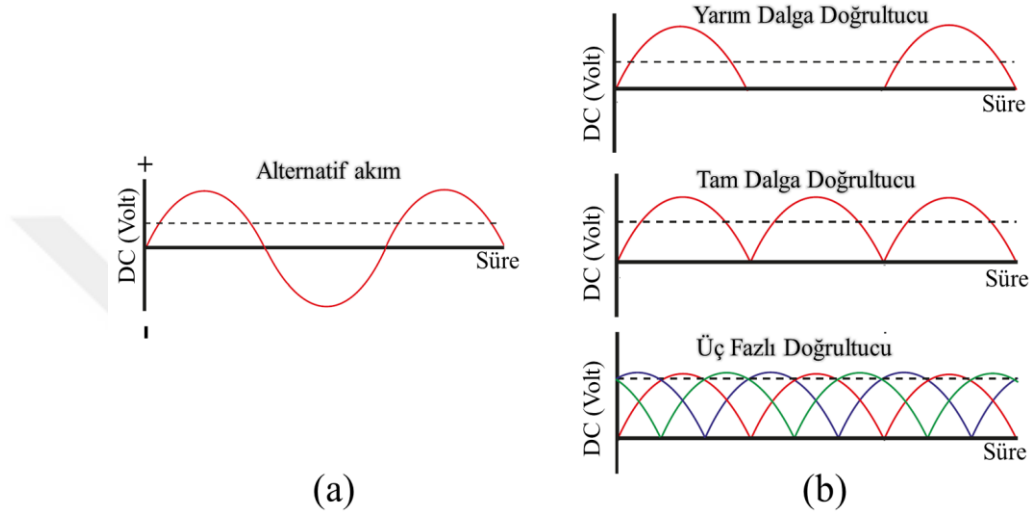
2.2.2. Akım kaynağı, doğrultucu ve taşıyıcılar

Krom kaplama elektrokimyasal bir prosestir (Eliaz ve Uhlig, 2002; Kornosky ve Lindsay, 2007). Kaplamanın gerçekleşebilmesi için kaplanacak parçanın negatif uca; anotların pozitif uca bağlanması ve aralarında kaplama banyosu yoluyla iletkenlik sağlanarak parça üzerinden akım geçmesi gerekmektedir (Şekil 2.1). Elektrolitik krom kaplamada akımın parça üzerine iletilmesini sağlayan elemanlar:

1. Akım kaynağı,
2. Doğrultucular,
3. Anot ve katot,
4. Kaplama çözeltisi,
5. Taşıyıcılar'dır.

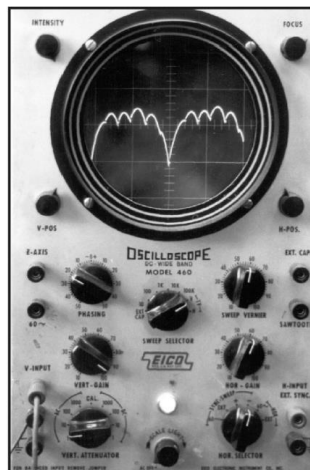
Kaplamaya elektrik akımı sağlayan elektrik akım alternatif akım (AC) ve doğrusal akım (DC) olmak üzere iki çeşittir. Elektrolitik kaplamalarda AC akımın kısa

sürekli periyotlarda yön değiştirmesinden dolayı ya doğrusal akım kullanılır ya da şebekeden alınan alternatif akım doğrultucular yardımıyla tek yönde devreyi tamamlaması sağlanır. Bu noktada doğrultucular önemli bir rol üstlenmektedirler. Akımın AC akımda olduğu gibi herhangi bir dalgalanma meydana getirmeden DC akıma çevrilmesi gerekmektedir. Şekil 2.6'da akımın tek yöne doğru devreyi tamamlanmasını sağlayan yarım dalga, tam dalga ve üç fazlı doğrultucuların AC akımı değiştirme yönü gösterilmiştir.



Şekil 2.6. AC akım (a) ve doğrultucularla AC akımın DC akıma potansiyeline dönüşümünün (b) şematik olarak gösterimi (Samfa, 2010)

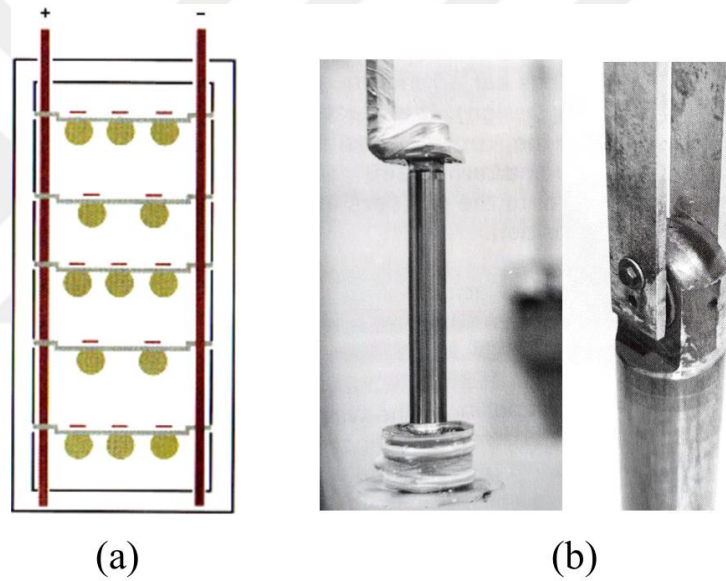
Elektrolitik krom akım kesintilerine hassas bir kaplamadır. Bu nedenle akım yönü değiştirmede kullanılan doğrultucuların doğru bir şekilde çalışıp çalışmadığı Şekil 2.7'de gösterilen osiloskop yardımıyla kontrol edilmelidir.



Şekil 2.7. Osiloskop yardımıyla banyoya efektif akım geçişinin kontrolü (Zitko ve ark., 2010)

Kaplanacak olan parçaların kaplama süresi boyunca elektrik akımını verimli bir şekilde alabilmeleri için kaplama banyosu içerisinde sabit bir konumda tutulmaları gerekir (Svenson, 2006). Şekil 2.8’de bir kaplama tankına ait anot ve katot taşıyıcıları ve parçaları taşıyan askıların şematik (Şekil 2.8.a) ve gerçek (Şekil 2.8.b) görüntüleri verilmiştir. Bu taşıma ekipmanları bazı durumlarda anot görevini de üstlenebilmektedir.

Elde edilen kaplamaların istenilen özellikte olması için en önemli parametrelerden birisi parça üzerine istenilen akım yoğunluğu değerinin verilebilmesidir. Bu amaçla kaplanacak parçayı taşıyıcılara bağlamak için askılar kullanılır. Askılar, elektriksel iletkenliği yüksek olan bakır ve alüminyum gibi malzemelerden yapılmaktadır. Askıların aynı zamanda kaplama sonrasında kolay bir şekilde banyodan çıkarılabilmesi gerekir (Newby, 1993; Svenson, 2006; Zitko ve ark., 2010). Bu nedenle iyi bir kaplama eldesinde taşıyıcıların ve askıların da rolü önemlidir.



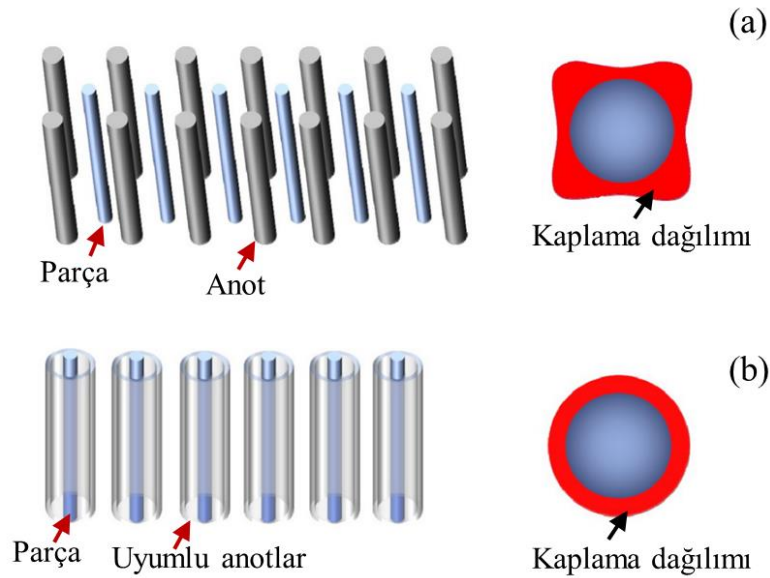
Şekil 2.8. Taşıyıcıların üstten şematik görüntüsü (a), örnek bir askı görüntüsü (b) (Zitko ve ark., 2010)

2.2.3. Anotlar

Krom kaplama prosesinde çözünmeyen anotlar kullanılmaktadır. Bu anotlar hem kaplama çözeltisine dirençli hem de ucuz olan % 7 Sn ya da antimuan (Sb) içeren Pb alaşımlarından yapılmaktadır (Newby, 1993; Patton, 2014). Bu malzeme seçimiyle aynı zamanda banyodaki krom miktarının stabil kalması sağlanır. Anot malzemesine ilave edilen Sn anotların korozyon direncini ve Sb ise dayanımını arttırmaktadır (Newby, 1993).

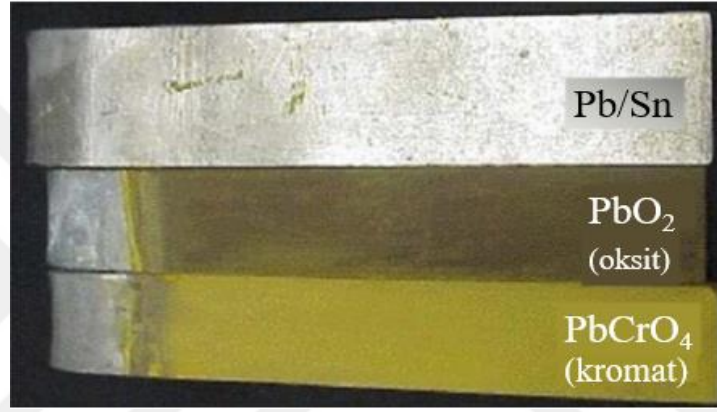
Krom kaplama banyolarında anot malzemesi olarak farklı metaller de denenmiştir. Örneğin mekanik dayanımın ve rijitliğin gerektiği durumlarda saf demir anotlar kullanılabilir. Ancak bu anotların sürekli kullanımı banyoda Cr^{+3} ve Fe iyonu artışına yol açar. Demir esaslı anotlar kullanılmak istendiği durumlarda Pb kaplama yaparak kullanmak daha doğru bir kullanım yöntemidir. Çok dar bölgelerin kaplanmasında platin (Pt) anotlar kullanılabilir. Pt anotların kullanımı maliyetli olmasının yanında bu anotların kullanıldığı durumlarda banyodaki Cr^{+3} iyonu artış gösterecektir. Svenson'un yaptığı çalışmada titanyum (Ti) , paslanmaz çelik, bakır ve nikel gibi metallerin krom kaplama prosesi için uygun olmadığı söylenmektedir (Svenson, 2006).

Klasik Pb anotlar Şekil 2.9'da görüldüğü gibi genellikle çubuk şeklinde tasarlanmaktadır. Kaplanacak parçalar ise anotların arasında olacak şekilde konumlandırılmaktadırlar. Bu şekilde yapılan bir kaplama sonrasında elde edilen kaplama dağılımı Şekil 2.9.a'da gösterilmiştir. Bu tür bir konumlandırma ile kaplamalarda parçanın anotlara yakın olan kısımlarında daha fazla kaplama oluşur. Bu tür bir kaplama oluştuğunda, kaplama sonrası bitirme işlemlerine ihtiyaç duyulacaktır. Ancak Şekil 2.9.b'deki gibi parçaya uygun tasarlanan uyumlu anotlar kullanıldığında daha homojen bir kaplama kalınlığı elde edilir bitirme işlemlerine nadiren gereksinim duyulur (Patton, 2014).



Şekil 2.9. Krom kaplamada çubuk (a), uyumlu anotların (b) kullanımı sonucu kaplama kalınlığı değişimi (Patton, 2014)

Elektrolitik krom kaplama işlemi sırasında Pb anot üzerinde kurşun peroksit (PbO_2) tabakası oluşmaktadır (Newby, 1993; Patton, 2014; Svenson, 2006). Oluşan bu PbO_2 filmi koyu kahve-kömür grisi renktedir ve anotlara koruyucu bir etki sağlar. Ancak oluşan bu filmin kalınlığında fazla artış olduğunda banyodaki akım dağılımında problemler oluşabilmektedir. Anotların üzerinde bu renkte bir film oluşumu anotların doğru bir şekilde çalıştığını göstermektedir (Newby, 1993). Bunun aksine turuncu-sarı arası bir renkte olan kurşun kromat ($PbCrO_4$) oluşumu ise anotların pasifleşip kullanılmaz hale geldiğine işaret eder. Pb anotların kaplama öncesindeki ve kaplamada kullanıldıktan sonrasındaki renkleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Newby, 1993; Svenson, 2006).



Şekil 2.10. Krom kaplama öncesinde ve sonrasında Pb-Sn anotların renk değişimi (Patton, 2014)

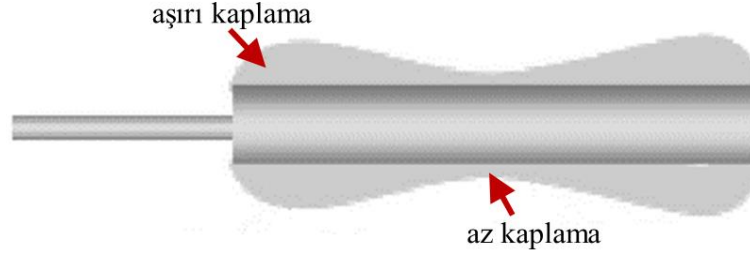
Krom kaplama banyolarında kullanılacak anot malzemelerden birisi de Pt ya da Ti anotlardır. Ti anotlar daha çok organik katalizörlü banyolarda kullanılmaktadır. Şekil 2.11'de örnek bir Ti anot verilmiştir. Pt-Ti anotların Pb anotlara göre avantajları aşağıdaki gibidir:

1. Toksik değildirler,
2. Yeniden Pt kaplamaya ihtiyacın olmadığı durumlarda uzun yıllar boyunca kullanılabilirler,
3. Dayanımları Pb anotlara göre daha iyidir, şekilsel kararlılığı yüksektir,
4. İstenilen geometride üretilebilirler,
5. Pb anotlara göre % 5-10 daha hafiftirler,
6. Daha az bakım gerektirirler,
7. Pb anotların kullanılarak yapılan banyolarda olduğu kirlilik oluşturmazlar (Patton, 2014).



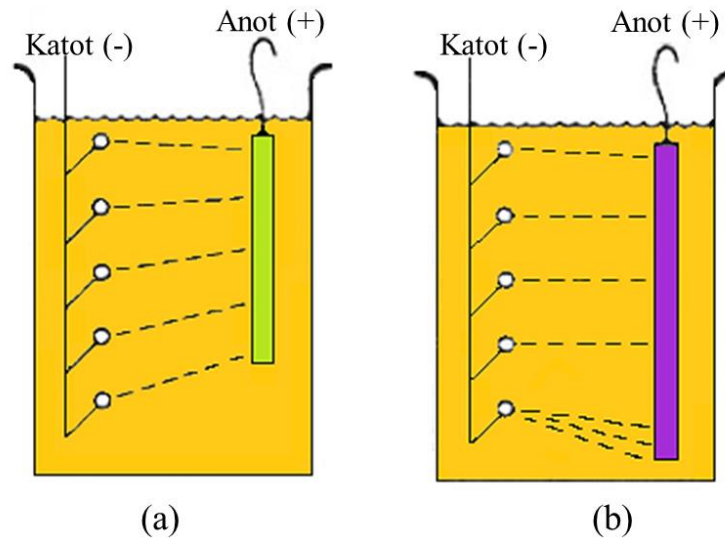
Şekil 2.11. Pt kaplanmış Ti sepet anot (Patton, 2014)

Pt-Ti anotlar çok ince bir tabaka halinde Pt metalinin kullanılmasına rağmen Pb-Sn anotlara göre daha pahalıdır. Ancak bu tür anotların kullanım ömrü daha fazladır. Pt-Ti anotların yüzeyinde PbO_2 tabakası oluşmaz ve Cr^{+3} oluşumu daha azdır. Pt-Ti anotların kullanımın sağladığı avantajların yanı sıra geometrileri de oldukça önemlidir. Pt-Ti anotlar genellikle Şekil 2.11’de görüldüğü gibi parçanın etrafını saran sepet biçimli yapılmaktadır. Bu anotlar farklı şekillerde de tasarlanabilirler. Sepet biçiminde tasarlanan bu anotlar kaplama süresi boyunca kararlı bir halde kalırlar ve kaplama sonrasında kolayca açma-kapama yapılarak çıkarılabilirler (Patton, 2014). Aynı zamanda kaplanacak parça keskin, dar alanlı bölgelere sahipse bu bölgelerde daha fazla kaplamanın oluşabilmesi için parça ile anot arasındaki mesafe uygun şekilde ayarlanabilir. Bununla birlikte bazı keskin köşeli yivler ve oyuklar uyumlu ya da yardımcı anotlar kullanılmadan kaplanamazlar (Svenson, 2006). Bu anotlar için en ideal anot geometrisi kaplanacak parçaya uygun tasarlanmış olanlardır. Bu şekilde yapılan bir tasarım parçanın tamamı üzerinde eşit bir kaplama dağılımı sağlayarak Şekil 2.12’deki gibi köpek kemiği şekilli bir kaplama oluşumunu engeller. Aynı zamanda böyle bir tasarım yüksek akım yoğunluklarının kullanıldığı kaplama koşulları için de homojen kaplama kalınlıklarının elde edilmesi konusunda olumlu sonuçlar vermektedir (Patton, 2014).



Şekil 2.12. Köpek kemiği şekilli kaplama oluşumu (Zitko ve ark., 2010)

Çoğu kaplama işlemi sırasında anotlar katot malzemesinden daha kısa seçilmektedir. Bu durum parçanın alt kısımlarında oluşacak yüksek akım yoğunluğu bölgelerinin oluşmasını engeller. Herhangi bir durumda kısa devre durumunun oluşmaması ve parçanın alt kısımlarında yüksek akım yoğunluğuna sahip bölgelerin oluşmaması için anotların banyo derinliğinin en az 15 cm üzerinde yerleştirilmesi gerekmektedir ve aynı zamanda anotların katot yüzey alanından 1,5 - 2 kat daha fazla yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. (Şekil 2.13.b) (Newby, 1993; Svenson, 2006). Aksi takdirde banyoda Cr^{+3} iyonu miktarında artış gözlemlenecektir. Bu durum özellikle sert krom kaplama proseslerinde ortaya çıkar çünkü dekoratif krom kaplamalarda karmaşık şekilli parçalar kaplandığı için daha büyük yüzey alanına sahip anotlar kullanılmaktadır. Bu durum özel Cr^{+3} iyonu azaltıcı bir proses ile giderilebilmektedir (Prado, 1986; Svenson, 2006).



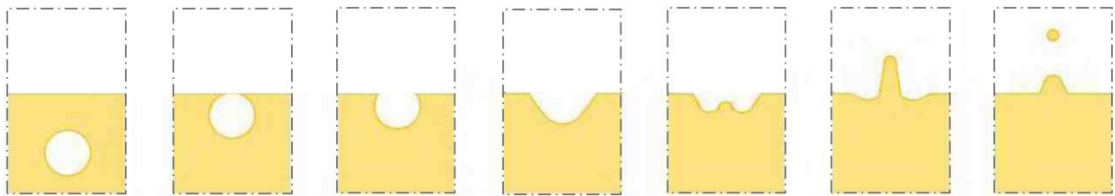
Şekil 2.13. Anodun (a) kaplanacak metalden kısa, (b) kaplanacak metalden uzun seçildiği durumlarda katot üzerine dağıtılan akımın değişimi (Svenson, 2006)

2.2.4. Isıtıcı ve soğutucu ekipmanlar

Elektrolitik krom kaplama işlemi genellikle 50 °C ve üzeri sabit sıcaklıklarda gerçekleşen bir prosestir (Newby, 1993). Gelişen teknolojiyle birlikte banyoların ısıtılmasında farklı sistemler kullanılmaktadır. Endüstride yaygın olarak kullanılanları banyo içerisine daldırılarak kullanılan elektrikli ısıtıcılardır. Diğer bir yaygın yöntem ise içerisinden sıcak su ya da buhar geçen ısıtma bobinleridir (Newby, 1993; Zitko ve ark., 2010). Bobinli sistemlerde sıcak akışkan bobinlerinde içinde dolaşarak banyoyu ısıtmaktadır. Isıtıcı bobinlerin kullanıldığı sistemlerde bobinlerin özellikleri banyonun ısınmasını etkileyecektir. Çünkü etkin bir şekilde ısınmayan banyolarda verimli bir kaplama gerçekleşmeyecektir. Örneğin krom kaplama banyosunun agresif özelliğinden dolayı ısıtıcı ekipmanların bu ortama uygun malzemelerden seçilmesi gerekir. Ti ya da polietilentetraflorür ısıtıcı ekipmanlarda kullanılan malzemelere örnek verilebilir (Svenson, 2006).

2.2.5. Gaz gidericileri kimyasallar ve havalandırma ekipmanları

Elektrolitik krom kaplama prosesi sırasında düşük verime sahip olması nedeniyle yoğun bir gaz çıkışı meydana gelmektedir ve oluşan gazla baloncuklar şeklinde yüzeye ulaşır patlayarak dışarı salınmaktadır (Kornosky ve Lindsay, 2011; Poulsen ve ark., 2011). Bu baloncuklar patladığında aynı zamanda Cr^{+6} aerosollerini dışarıya yaymaktadırlar (Poulsen ve Jensen, 2005). Şekil 2.14'te bu gaz baloncuk oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.

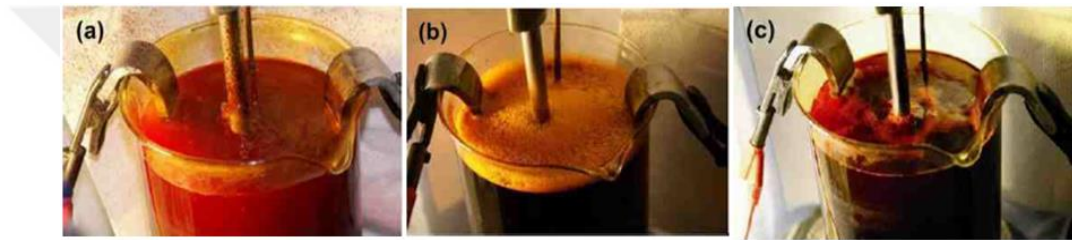


Şekil 2.14. Krom kaplama sırasında gaz baloncuklarının oluşumu ve patlamasının aşamalı olarak şematik gösterimi (Kornosky ve Lindsay, 2007)

Açığa çıkan aerosoller toksik olup sağlık açısından zararlıdır ve aynı zamanda kanserojendir. Krom kaplama yapılan firmalarda oluşan bu gazın belirli bir seviyede olması gerekmektedir. Endüstride bu gaz oluşumu banyo içerisinde tutan per flora oktan tetra sülfonat (PFOS) adı verilen ve kimyasal formülü $C_8F_{17}SO_3^-$ olan bir yüzey aktif

madde kullanılmaktadır. Gaz tutucu olarak farklı PFOS bileşikleri de kullanılabilir (Poulsen ve Jensen, 2005).

PFOS kullanımıyla beraber indirgenme reaksiyonları sırasında açığa çıkan hidrojen ve oksijen gazlarıyla oluşan aerosoller % 90 oranına kadar azaltılmaktadır. PFOS kullanımı banyodaki bileşenleri özelliklerini olumsuz yönde etkilememesinin yanı sıra banyodaki istenmeyen bileşenlerle birleşerek atık oluşturmamaktadır (Poulsen ve ark., 2011). Şekil 2.15'te köpük yapıcı ve köpüksüz gaz tutucu bileşen kullanılan krom kaplama banyolarının görüntüleri verilmiştir. Beher camındaki kirlilik miktarına bakılarak gaz tutucuların aerosollerin salınımı büyük oranda azalttığını söylemek mümkündür (Kornosky ve Lindsay, 2011).



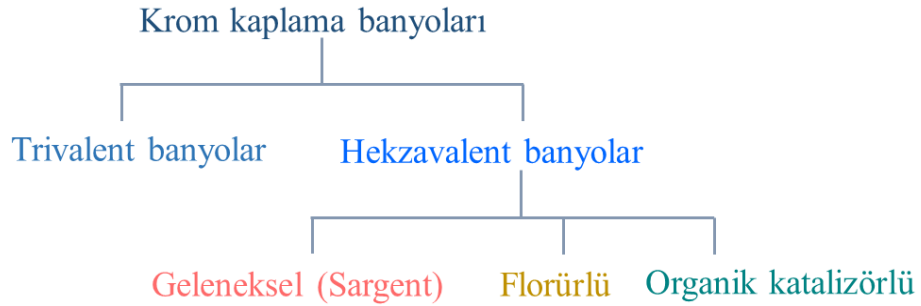
Şekil 2.15. Gaz tutucu kullanılmayan (a), az miktarda köpük yapıcı gaz tutucu içeren (b), düşük köpük yapıcı gaz tutucu içeren (c) krom kaplama çözeltilerinin banyo yüzeyi görüntüsü (Kornosky ve Lindsay, 2007)

PFOS kullanımından bağımsız olarak krom kaplama yapılan bir endüstriyel ortamda oluşan gazların tutulduğu bir atık gaz aspiratör sisteminin bulunması gerekir. Genel amaçlı kullanılan oda havalandırma sistemleri bu görevi tam olarak yerine getirememektedir. Günümüzde havalandırma ve atık gazların tutulması için pek çok özel sistem geliştirilmiştir. OSHA (Occupational Health and Safety Administration), RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive) ve ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) gibi kuruluşların krom kaplamada işletme alanında alınması gereken tedbirleri bu konu üzerinde önemli rol oynamaktadır (Zitko ve ark., 2010).

2.3. Krom Kaplamalarda Kullanılan Banyolar

Krom kaplama banyoları, kromun indirgenme yöntemine göre isimlendirilmektedir. Krom heksavalent Cr^{+6} iyonundan metalik kroma (Cr^0) indirgenmekte ise bu işlem sırasında heksavalent banyolar; trivalent iyondan (Cr^{+3})

metalik kroma indirgenme yapılacak ise trivalent banyolar kullanılmaktadır. Şekil 2.16'da krom kaplamada kullanılan banyoların sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Krom kaplama banyoların sınıflandırılması (Mandich ve Snyder, 2010)

2.3.1. Hekzavalent banyolar

Hekzavalent banyolar CrO_3 ile beraber bir ya da birden fazla katalizörün kullanıldığı krom kaplama banyolarıdır. Sülfat iyonu (SO_4^{2-}) anot ya da katotta meydana gelen reaksiyonlardan etkilenmeyip kaplama sonunda stabil kalabilen bir bileşendir ve bu yüzden katalizör görevindedir (Dubpernell, 1977). Ticari olarak kullanılan üç tip hekzavalent banyo bulunmaktadır. Bunlar:

1. Geleneksel banyolar (Sargeant banyoları),
2. Flor katalizörlü banyolar,
3. Organik katalizörlü banyolar'dır (Newby, 1993; Snyder ve Barlowe, 2012).

Krom kaplamada. SO_4^{2-} iyonunun bulunmadığı bir banyoda krom kaplama işlemi gerçekleştirilememektedir. Bu yüzden üç tip banyoda da ana katalizör H_2SO_4 'tür (Snyder ve Barlowe, 2012; Svenson, 2006). Çoğu endüstriyel uygulamada geleneksel banyolar kullanılmaktadır. Ancak çift katalizörlü banyoların geleneksel banyolara göre aşınmaya ve korozyona daha dirençli bir kaplama elde edilmesi, kaplama verimi artışı gibi bazı üstün özellikleri bulunmaktadır (Snyder ve Barlowe, 2012).

2.3.1.1. Geleneksel banyolar (Sargeant banyosu)

Sadece CrO_3 ve H_2SO_4 'ün kullanıldığı banyolar geleneksel banyolar olarak adlandırılmaktadır (Mandich ve Snyder, 2010; Snyder, 2012; Snyder ve Barlowe, 2012; Svenson, 2006). Bu banyolara ilk bulan kişinin isminden dolayı Sargeant banyoları da

denilmektedir (Snyder, 2012). Bu banyolarda asit oranı olarak da bilinen $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranı farklı oranlarda seçilebilmektedir. Bu oran değıştikçe kaplamaların rengi, atım gücü (leveling ability) ve kaplamanın mekanik, fiziksel, kimyasal gibi özellikleri de değışiklik göstermektedir (Newby, 1993). Geleneksel banyolar düşük ve yüksek konsantrasyonlu banyolar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Bu iki banyonun bileşenleri ve oranları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Düşük konsantrasyonlu banyolar daha yüksek akım yoğunluğu değerlerinin kullanılabilmesi, banyo kirliliklerine olan hassasiyetinin daha az olması avantajlarına sahiptir. Öte yandan, yüksek konsantrasyonlu banyolar konsantrasyon değışiminden daha az etkilenmektedirler, banyoların kontrolü daha kolaydır ve banyonun elektriksel iletkenliği düşük konsantrasyonlu banyolara göre daha fazladır (Lindsay ve James, 1998; Newby, 1993).

Çizelge 2.1. Düşük ve yüksek konsantrasyonlu krom banyolarının karşılaştırılması (Lindsay ve James, 2008; Newby, 1993)

Banyo konsantrasyonu	Düşük	Yüksek
CrO_3	250 g/L	400 g/L
H_2SO_4	2,5 g/L	4 g/L
Akım yoğunluğu	31-62 A/dm ²	16-54 A/dm ²
Banyo sıcaklığı	52-63 °C	43-63 °C

2.3.1.2. Flor katalizörlü banyolar

Geleneksel tipteki bir Sargeant banyosuna flor, silikaflor ya da floraborat gibi flor esaslı bir ikincil katalizör ilave edildiğinde flor katalizörlü bir banyo elde edilmiş olur. Bu banyo türü, krom kaplama tarihinde 1950’li yıllardan itibaren kullanılmaya başlanmıştır (Patton, 2014). Bu tür banyolar krom kaynağı olarak CrO_3 ; katalizör olarak ise H_2SO_4 ’e ek olarak, SiF_6 ve diğer kompleks flor bileşiklerinin kullanıldığı banyolardır. İkincil katalizör olarak kullanılan bu flor esaslı bileşenler banyoya daha fazla verim sağlamaktadır (Mandich ve Snyder, 2010; Newby, 1993). Bu banyolara aynı zamanda, flor katalizör miktarı banyoya giren anyon konsantrasyonunun ortak iyon etkisiyle ayarlanabilmektedir. Bu özellik banyoda istenilen katalizör konsantrasyonunun sıcaklık değışimi ya da karıştırma işlemi yapılarak otomatik olarak ayarlanabilmesini sağlar (Hopwood, 2012). Bu banyolara bu nedenle “Kendinden Ayarlamalı Hızlı Kaplanan” [Self-Regulating High Speed (SHRS)] banyolar da denilmektedir (Dennis ve Such, 1993). Bu tip banyolarda çözünmemiş tuzlar banyonun dibinde kalmaktadır.

Karıştırma ya da ısıtma işlemi yapılarak hem banyoda katalizör yenilenmesi yapılmakta hem de optimum konsantrasyon kolay bir şekilde aşılmamaktadır (Dennis ve Such, 1993). Banyoda düşük katalizör miktarı nedeniyle kaplanabilirliği iyi fakat mat ya da pürüzlü bir kaplama elde ediliyorsa ve katalizör miktarı artırılmak isteniyorsa banyo seyreltilerek tekrar karıştırılır ve yeniden doyma noktasına getirilir. Bu düzenleme daha yüksek katalizör ve daha düşük kromik asit konsantrasyonu sağlayarak banyonun istenilen oranlara gelmesini sağlar. Aynı şekilde banyonun kaplanabilirliğinde azalma oluşmuşsa ve katalizör aşırı miktarda bulunmaktaysa CrO_3 konsantrasyonu artırılıp karıştırma yapılarak dengeye getirilir. Böylece katalizör miktarı azaltılır kromik asit miktarı artırılmış olur.

Flor katalizörlü banyoların avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Daha fazla banyo verimi sağlaması,
2. Akım kesintilerine daha az hassas olması,
3. Daha az kimyasal kontrol gerektirmesi,
4. Daha geniş bir kaplama aralığına sahip olması,
5. Daha parlak ve kısmen daha sert bir kaplama elde edilmesi (Mandich ve Snyder, 2010).

Bu banyoların en büyük dezavantajı ise kaplama tankına ve ekipmanlarına zarar vermesi ve demir, alüminyum, borik asit ve klor kontaminasyonlarına hassasiyetidir (Dennis ve Such, 1993; Mandich ve Snyder, 2010). Flor katalizörlü banyoların bu etkisi nedeniyle kaplama özelliklerine olumlu etki sağlayıp korozif etki yaratmayan banyo arayışlarına girilmiştir.

2.3.1.3. Organik katalizörlü banyolar

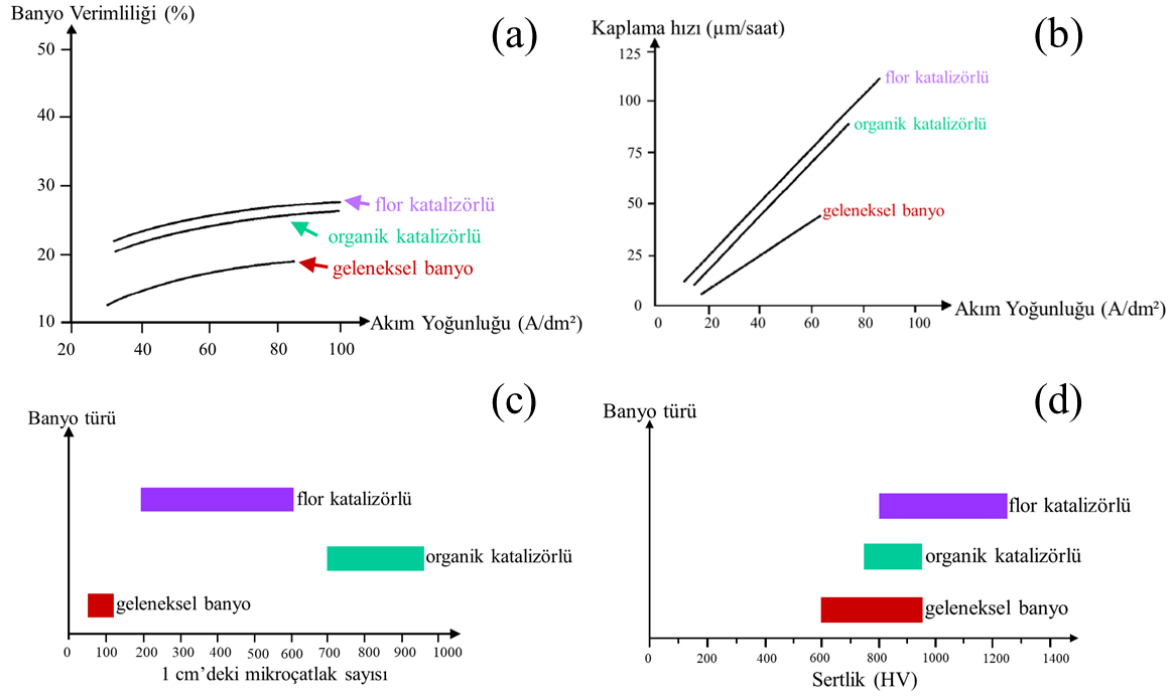
Flor katalizörlü banyoların korozif etkisinden dolayı 1986 yılında endüstriyel anlamda da kullanılabilen ve flor katalizörlü banyolara göre daha yüksek verime sahip özel bir krom kaplama banyosu bulunmuştur (Patton, 2014). Bu krom kaplama banyolarında CrO_3 kullanılmakla beraber herhangi bir flor ya da halojen grubuna ait bileşen içermemektedir. Bu banyolara flor iyonlarının yarattığı korozif etkiyi oluşturmamasından dolayı [High Efficiency Etch Free (HEEF)] “Yüksek Verimli Korozif Olmayan” banyolar da denilmektedir (Mandich ve Snyder, 2010). Banyo 250-300 g/L aralığında CrO_3 ; % 1-3 oranında metandisülfonik asit $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ gibi alken-sülfonik asit grubundan bir organik bazlı asitten oluşmaktadır. $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranı genellikle

100:1'dir. Yapılan ikincil katalizör ilavesiyle banyoların verimi % 25'e kadar artmaktadır. Kullanılan katalizörler genellikle patentlidir ve bileşenlerinin oranları bilinmemektedir. Kaplama banyo sıcaklığı 55-60 °C arasında, kullanılan akım yoğunluğu ise 30-75 A/dm² aralığındadır. Bu tür banyolarda yüksek akım yoğunlukları kullanıldığında akım yoğunluğu dağılımı daha homojen olmaktadır ve krom kaplamada sıklıkla karşılaşılan köpek kemiği şekilli kaplanma olayı (Şekil 2.12) oluşmamaktadır (Mandich ve Snyder, 2010).

Organik katalizörlü banyolar kaplama ekipmanlarına zarar vermemesinin yanı sıra kaplanacak parça üzerindeki düşük akım yoğunluğu alan bölgelerde flor katalizörlü banyolarda meydana gelen dağlayıcı etki ya da kompleks geometri parçalarda uzun süreli kaplama işlemleri sırasında da zarar verici bir etki oluşturmamaktadır. Flor iyonları düşük akım yoğunluğu bölgelerindeki koruyucu filmi kırar ve asidik krom kaplama çözeltisi altlık metali çözerek çözeltide metalik kontaminasyonlar yaratır. Bu durum özellikle banyo pH'nın 1'den küçük olduğu banyolarda oluşmaktadır. Bu zarar verici etki bu banyoların sert krom kaplama prosesinde kullanımını kısıtlar. Bu yüzden pek çok krom kaplama uygulamasında diğer geleneksel ya organik katalizörlü banyolar kullanılmaktadır (Dennis ve Such, 1993; Mandich ve Snyder, 2010; Newby, 1993, 1999; Patton, 2014).

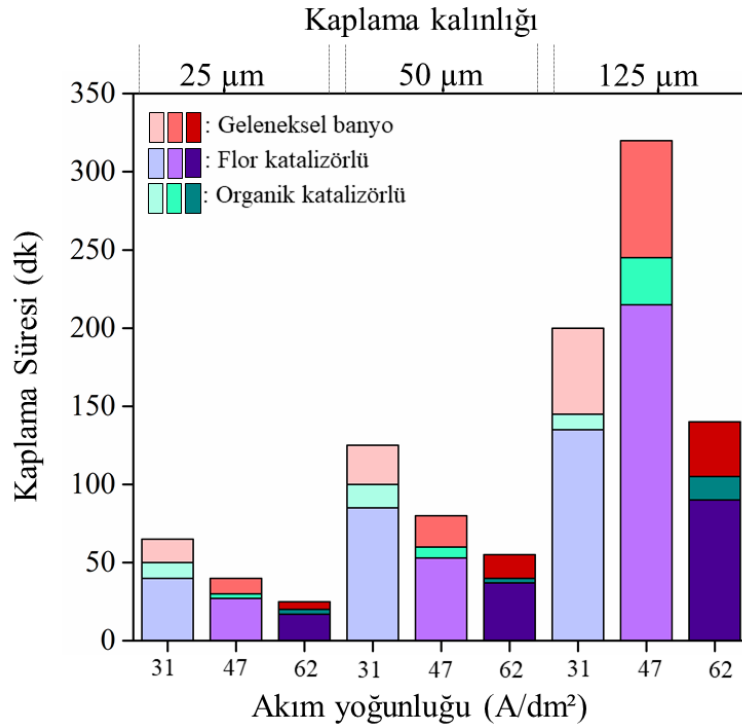
2.3.1.4. Hekzavalent banyoların karşılaştırılması

Hekzavalent türdeki üç tip banyonun her birinde kullanılan katalizör ve proses özellikleri farklılık gösterdiği için kaplama parametreleri, kaplamanın mekanik ve fiziksel özellikleri gibi pek çok açıdan değişiklik gösterirler. Şekil 2.17'de geleneksel, flor katalizörlü ve organik katalizörlü banyolarda yapılan krom kaplamaların banyo verimliliği, kaplama hızı, mikro çatlak sayısı ve sertlik farklılıklarını gösteren grafikler verilmiştir.



Şekil 2.17. Geleneksel, flor katalizörlü ve organik katalizörlü hekzavalent banyolarda banyo verimi (a), kaplama hızı (b), 1 cm²'deki mikro çatlak sayısı (c) ve sertlik farklılıklarının gösteren grafik (Lausmann, 1996)

Bu grafiklere bakıldığında ikincil bir katalizör ilavesiyle kaplama hızının arttığı, daha sert ve daha fazla mikro çatlaklı bir kaplama elde edildiğini söylemek mümkündür. Şekil 2.18'deki grafikte ise üç farklı bileşimdeki banyolarda aynı akım yoğunluğu değerlerinde yapılan krom kaplamalarda aynı kalınlığı elde etmek için gereken süreler gösterilmiştir. Bu grafiğe göre ikincil katalizör ilavesiyle aynı koşullarda yapılan krom kaplamalarda eşit kalınlıkta kaplama elde etmek için gereken süre azalmaktadır. Farklı bir deyişle ikincil katalizörler reaksiyon kinetiğini hızlandırarak kaplama hızını arttırmaktadırlar (Efimov ve Tok, 1999; Newby, 1993).



Şekil 2.18. Geleneksel, flor katalizörlü ve organik katalizörlü hegzavalent banyoların uygulanan akım yoğunluğuna bağlı eş kaplama kalınlıkları için kaplama süresi değişimi grafiği (Newby, 1993)

2.3.2. Trivalent banyolar

Krom kaplama gerek sertliği gerekse korozyon direnci, dekoratif görünümü, yüksek aşınma direnci gibi pek çok cezbedici özelliği nedeniyle mühendislik malzemeleri ve uygulamalarında yüzyılı aşan bir süredir kullanılmaktadır (Dubpernell, 2012). Ancak çevresel problemlere karşı oluşan dikkatin her geçen gün arttığı kaplama sektöründe krom kaplamanın yüksek oranda toksik özelliği bu kaplamayı birtakım kısıtlamalarla karşı karşıya bırakmaktadır. Bu sorun insanları krom kaplamaya eşdeğer özelliklere sahip ancak çevreye daha az zararı bulunan bir kaplama bulma çalışmalarına sürüklemiştir (Snyder, 2012; Wade ve Yntema, 1938).

Trivalent banyolarla krom kaplama, dekoratif trivalent krom kaplama prosesiyle 1970 yılında ticarileşmeye başlamıştır. Trivalent krom kaplama, yenilikçi bir kaplama olması, bilinen ve yaygın kullanılan kimyasallardan farklılık göstermesinden dolayı bu konu hakkında daha az bilgi bulunmaktadır (Nahorniak ve Eliason, 2012; Snyder, 2012)

Çatlaksız, mikro gözenekli gibi farklı özelliklere sahip kaplamalar elde edebilmek için kullanılan trivalent banyo bileşimleri farklılık göstermekle beraber genel olarak bir trivalent krom kaynağı ve bir sülfat ya da klorit tuzundan oluşmaktadır. Bu elektrolit aynı zamanda kromun istenilen Cr^{+3} formunda kaplanmasını sağlayan

stabilizör, iletkenliği arttırıcı tuzlar ve yüzey gerilimini azaltıcı bileşenleri de içermektedir. Çizelge 2.2’de örnek bir trivalent banyo bileşimi verilmiştir. Özellikle yüzey gerilimini azaltıcı etki yapan tuzlar anot-katot arasındaki reaksiyon sonrası oluşan atık gaz oluşumunu elimine etmekte ve aynı zamanda hegzavalent banyolara kıyasla daha düşük viskoziteye sahip bir banyo oluşmasını sağlayarak parça üzerinden daha fazla akış hareketi oluşumunu sağlamaktadır (Snyder, 2012).

Çizelge 2.2. Trivalent bir banyoya ait parametre değerleri (Dennis ve Such, 1932)

<i>Parametre</i>	<i>Değeri</i>
<i>Krom sülfat</i>	20 g/L
<i>Potasyum sülfat</i>	150 g/L
<i>Sodyum sülfat</i>	100 g/L
<i>Borik asit</i>	60 g/L
<i>Malik asit</i>	10 g/L
<i>Tiyüüre</i>	0,1 g/L
<i>pH</i>	3,5-3,7
<i>Sıcaklık</i>	45-55 °C
<i>Akım yoğunluğu</i>	4-10 A/dm ²

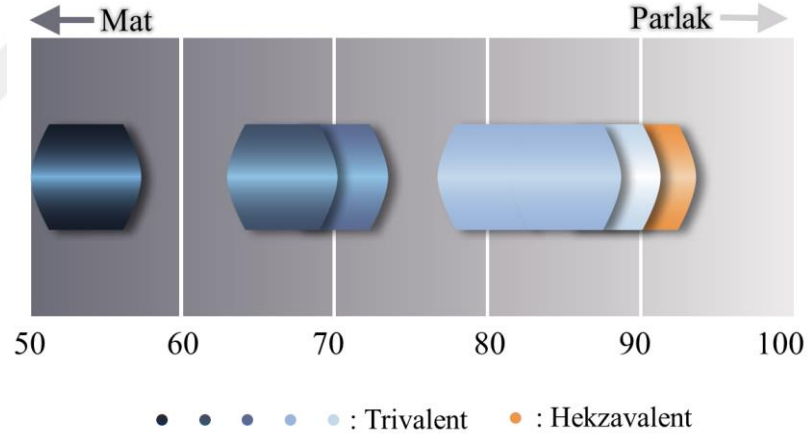
2.3.3. Hekzavalent ve trivalent banyoların karşılaştırılması

Trivalent ve hegzavalent banyolardan elde edilen kaplamalar proses, kaplama özellikleri, kaplama mikroyapısı ve karakteri gibi pek çok özellik açısından farklılık göstermektedirler. Bu farklılıklar listelenecek olursa:

1. Trivalent ve hegzavalent banyolar banyo içeriği açısından birbirinden oldukça farklıdır. Hekzavalent banyolar krom kaynağı ile beraber indirgeyici katalizörlere ihtiyaç duyar; trivalent banyolarda ise krom kaynağına ek olarak birçok yardımcı bileşen bulunur (Dennis ve Such, 1993).
2. Ekonomik açıdan trivalent banyo çözeltileri hegzavalent banyolara göre maliyetlidir (Snyder, 2012).
3. Trivalent banyoların kaplama sırasında oluşabilecek akım kesintilerine olan hassasiyeti hegzavalent banyolardakine göre daha azdır (Renz ve ark., 2003).
4. Trivalent banyolardaki anodik reaksiyon nedeniyle daima çözünmeyen anotlar kullanılmak zorundadır (Nahorniak ve Eliason, 2012; Schario, 2008).
5. Trivalent krom çözelti formundan kolay bir şekilde altlık malzeme üzerine biriktirilememektedir. Oldukça kompleks yapıya sahip Cr(III) banyolarının

bakımı da zordur. Cr^{+3} iyonları anotlara yakın bölgelerde kolayca okside olarak Cr^{+6} formuna geçer ve banyoda kontaminasyon yaratırlar (Protsenko ve Danilov, 2014; Survilienė ve ark., 2006).

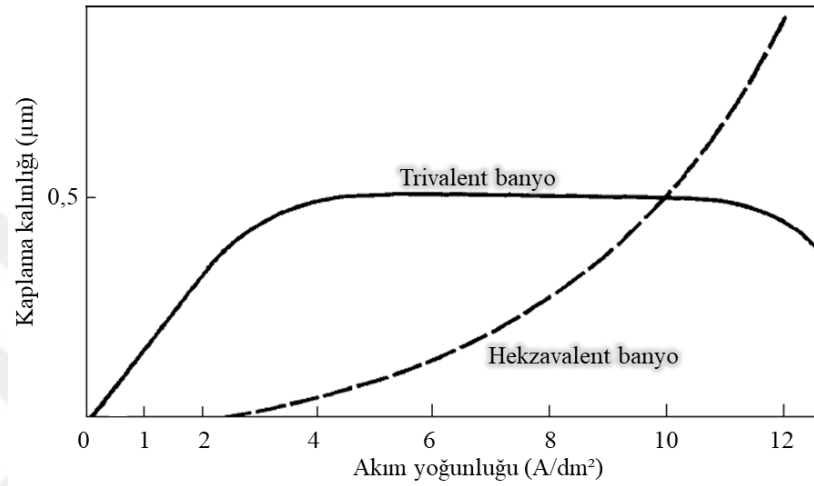
6. Trivalent banyolarda yapılan kaplama kalınlık değeri istenilen şekilde geliştirilememektedir (Drela ve ark., 1989; Hall ve ark., 2010; Protsenko ve Danilov, 2014).
7. Trivalent banyolarda yapılan kaplamalarda geleneksel hegzavalent banyolarda yapılan kaplamalarda elde edildiği kadar parlak bir renk elde edilememektedir. Kaplama rengi bazı üreticiler ve müşteriler tarafında ticari anlamda tercih nedeni olabilmektedir ve bu anlamda trivalent kaplamaların parlaklığı hegzavalent banyolara göre daha azdır. Şekil 2.19'da hegzavalent ve trivalent banyolarda yapılan örnek kaplamaların CIELAB renk skalasındaki farklılıklar gösterilmiştir. (Branstead ve Bieler, 2009; Dennis ve Such, 1993; Snyder, 2012).



Şekil 2.19. Trivalent ve hegzavalent banyolarda yapılan krom kaplamaların parlaklık değeri (Branstead ve Bieler, 2009)

8. Trivalent banyolarda en önemli sorunlarından birisi banyonun metalik kontaminasyonlara olan hassasiyetidir. Bu metaller demir, çinko, bakır ve nikelidir. Bu kirlilikler çöktürme ya da filtreleme işlemleriyle giderilebilmekle beraber bu metallerin konsantrasyonlara bağlı olarak kaplama sırasında oluşan renk dalgalanmaları önlenememektedir (Dennis ve Such, 1993; Nahorniak ve Eliason, 2012)
9. Trivalent banyolarda hegzavalent banyolara göre daha homojen bir kaplama elde edilmektedir. Özellikle karmaşık şekilli parçalar için bu durum oldukça

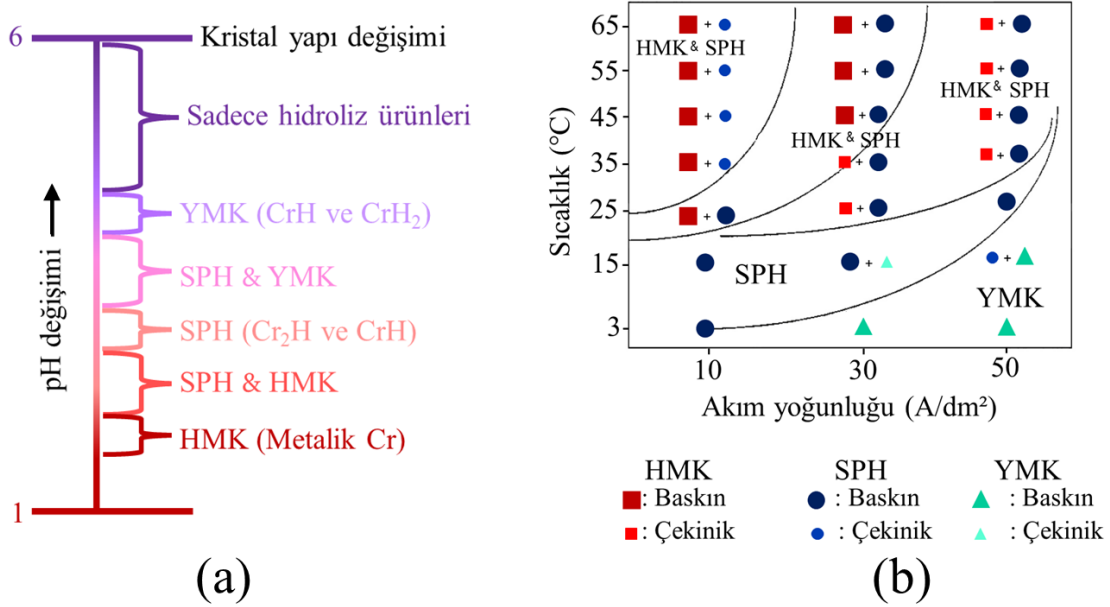
önemlidir. Hekzavalent banyolarda artan akım yoğunluğu ile beraber kaplanan parçanın geometrisine bağlı olarak bazı alanlarda daha fazla kaplama oluşur. Şekil 2.20’de trivalent ve hekzavalent banyolarda akım yoğunluğuna bağlı kaplama kalınlığı değişimi grafiği verilmiştir. Aynı zamanda bu alanlarda hekzavalent banyolarla yapılmış kaplamalarda oluşan yanmış bir görünüm trivalent banyolarda oluşmaz (Dennis ve Such, 1993).



Şekil 2.20. Hekzavalent ve trivalent banyoların farklı akım yoğunluğuna değerlerindeki kaplama kalınlığı karşılaştırmasını gösteren grafik (Dennis ve Such, 1932)

2.4. Sert Krom Kaplamanın Karakteristik Özellikleri

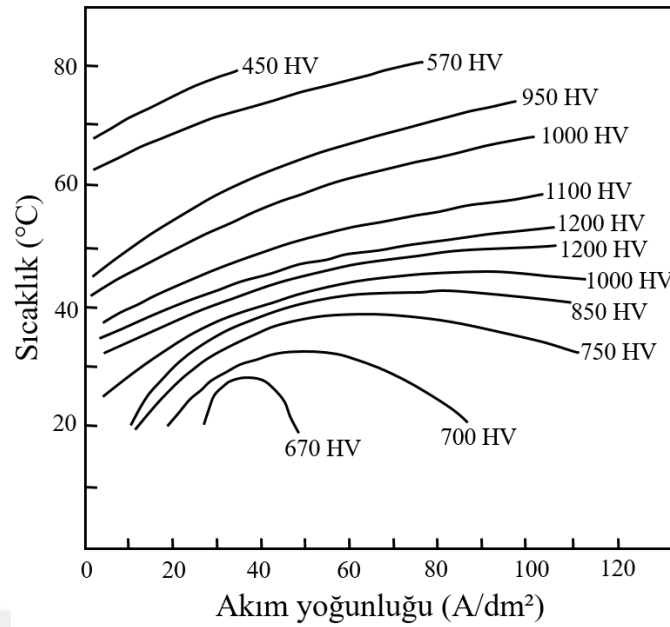
Elektrolitik krom kaplamalar yüksek sertliği ve yüksek aşınma direncine sahip kaplamalar arasında yer almaktadır. Krom kaplamaya bu sertlik değerinin veren kaplama sırasında mikroyapıya giren hidrojen (Erikson, 2014). Krom kaplamanın sertlik değeri 950-1110 HV_{0,1} aralığında değişmektedir (Newby, 1993). Mikroyapıya giren hidrojen kaplamanın sertliğini arttırmanın yanı sıra kaplamanın kristal yapısını da değiştirmektedir (Miura ve ark., 2005). Aynı zamanda kaplamanın kristal yapısı banyo sıcaklığı, CrO₃ konsantrasyonu, kullanılan akım yoğunluğu değeri, doğru akım ya da pulse akım kullanımı, ikincil katalizör kullanılması gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Şekil 2.21.a’da banyo pH değerine bağlı olarak kaplamanın kristal yapı değişimleri; Şekil 2.21.b’de ise sıcaklık ve akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan baskın ve çekinik fazlar gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Krom kaplama banyosunda katodik film pH'ına bağlı olarak kristal yapı değışimi (a), sıcaklık ve akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan baskın ve çekinik fazlar (b) (Snavey, 1947; Stock, 1969)

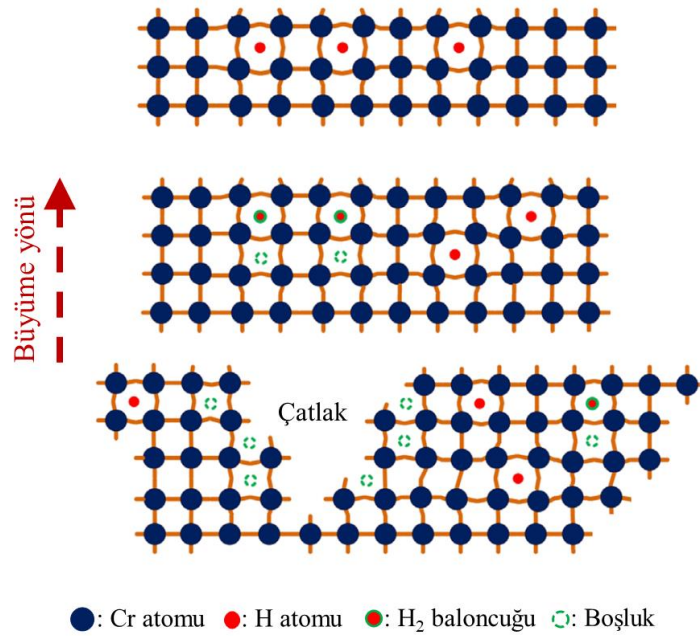
Kaplamanın sertliği yapıya giren hidrojen varlığı ve miktarıyla değıştiği bilinmekle beraber bu hidrojen oluşum kinetiğini etkileyen faktör bazında ikincil etmenler de bulunmaktadır. Bu faktörler banyo sıcaklığı, uygulanan akım yoğunluğu değeri veya parça üzerine akım iletimini etkileyen herhangi bir banyo ekipmanı olabilmektedir .

Şekil 2.22'de bu duruma örnek olan sıcaklık ve akım yoğunluğu değışimine bağlı sertlik değışim eğrileri gösterilmiştir. Bu grafiğe bakıldığında aynı akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda artan banyo sıcaklığına bağlı olarak kaplama sertliğinin azaldığı; aynı banyo sıcaklığında yapılan kaplamalarda ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamanın sertliğinin arttığı görülmektedir (Dennis ve Such, 1993).



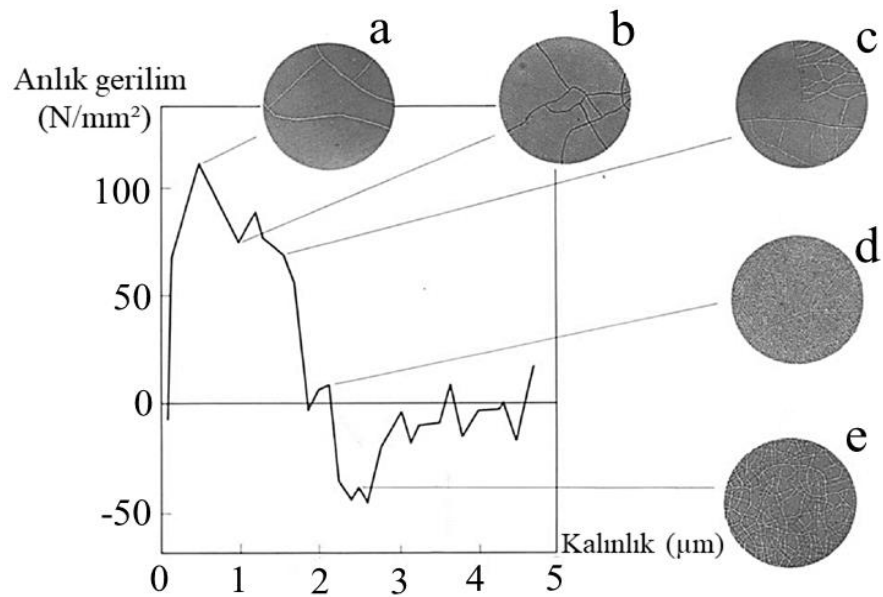
Şekil 2.22. Krom kaplamada banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğu değişimine bağlı sertlik değişim eğrileri (Dennis ve Such, 1993)

Krom kaplamaların diğer bir karakteristik özelliği yüzeyindeki mikro çatlaklı yapısıdır (Yli-Pentti, 2014). Bu karakteristik yüzey morfolojisinin oluşum nedeni, kaplamada oluşan Şekil 2.23'te de verilen YMK ve SPH kararsız kristallerin HMK yapıya dönüşümü sırasında oluşan gerilmenin kaplamanın maksimum dayanım değerini geçmesi nedeniyle çatlak oluşturarak dışarı salınmasıdır (Nguyen ve ark., 2019). Zhu ve arkadaşlarının çalışmasındaki mikro çatlak oluşumu ve hidrojenin yapıdan uzaklaşması Şekil 2.23'te şematik olarak gösterilmiştir (Zhu ve ark., 2016). Hidrojenin kromun metalik olarak indirgenmesinde önemli bir rol oynadığı ve bu indirgenme sırasında kararsız krom hidrürlerin oluştuğu kabul edilmektedir. İndirgenmenin başlangıç aşamalarında hidrojen kristal kafese yerleşmekte ve kafes içerisinde bir gerilme meydana getirmektedir. Yerleşen bu hidrojen atomları birleşerek gaz molekülü oluşturma eğilimindedir. Bu oluşum meydana gelip hidrojen atomları kafesten uzaklaştığında krom atomları meydana gelen boşlukları kapatmaya yönelimine girer. Bu eğilim kaplama tabakası ve altlık tarafından kısıtlanan bir gerilme yaratır ve bu gerilim kritik değere ulaştığında çatlak meydana gelir ve mikro çatlak oluşturarak dışarı salınır (Zhu ve ark., 2016).



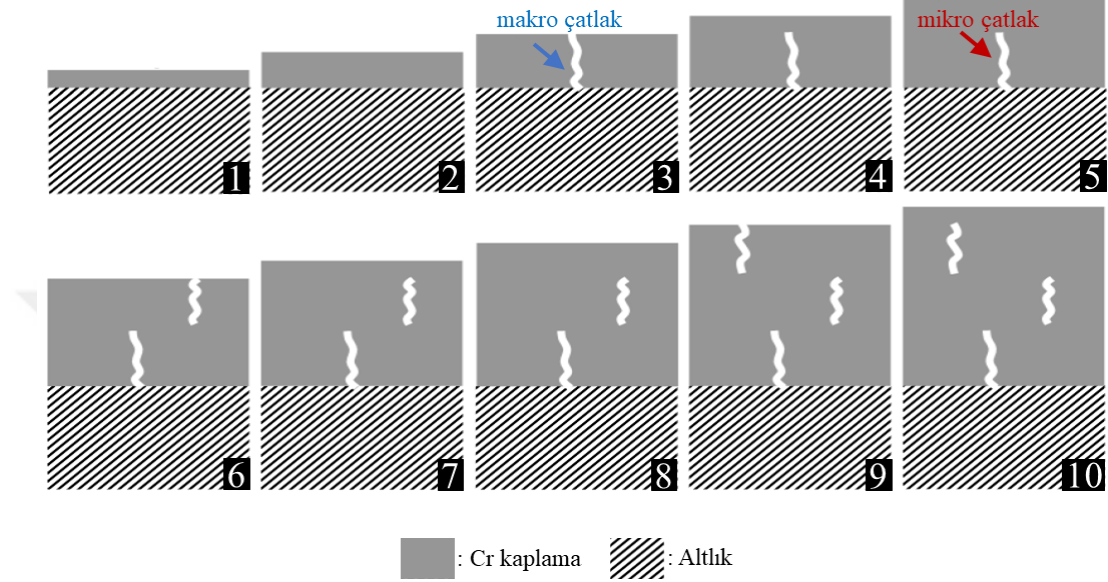
Şekil 2.23. Krom kaplamada mikro çatlak oluşumunun şematik gösterimi (Zhu ve ark., 2016)

Krom kaplamadaki bu mikro çatlak oluşumu kaplama kalınlığına bağlı olarak da şekil almaktadır. Kaplamada 0,5 μm kalınlıkta oluşan kaplama sonrasında çatlak oluşumu başlamaktadır ve artan kaplama kalınlığına bağlı olarak mikro çatlak oluşumunda da artış meydana gelmektedir (Alp ve ark., 2006; Temelkuran, 1997). Şekil 2.24'te kaplama kalınlığı değişimine bağlı olarak parça yüzeyinde oluşan mikro çatlak ve anlık gerilim değişim grafiğinde de bu durum görülmektedir.



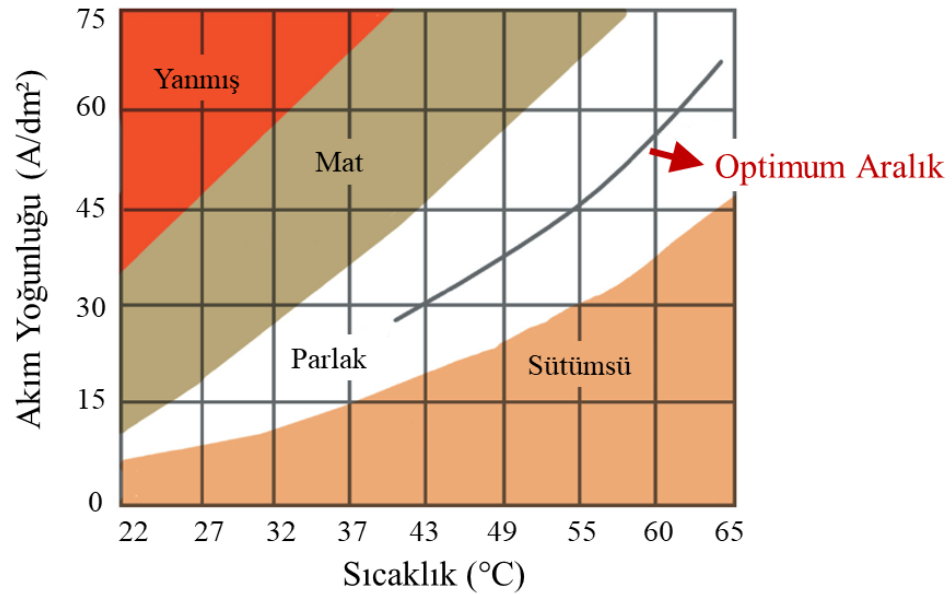
Şekil 2.24. Krom kaplamada kaplama kalınlığına bağlı olarak mikro çatlak oluşumunun şematik gösterimi (Dennis ve Such, 1993)

Krom kaplamada 5-10 μm gibi ince kaplama kalınlıklarında mikro çatlak oluşumları oluşmaz ya da çok az düzeydedir. Yukarıda da anlatıldığı gibi kaplama kalınlığı arttıkça mikro çatlak oluşumları artmaktadır. Bu mikro çatlak oluşumları gerçekleşmesine rağmen kaplama işlemi devam etmektedir. Bu durumun şematik olarak gösterimi Şekil 2.25'te görülmektedir (Kornosky ve Lindsay, 2011).



Şekil 2.25. Krom kaplamada sırasınca meydana gelen mikro çatlak oluşum aşamaları (Atotech, 2016)

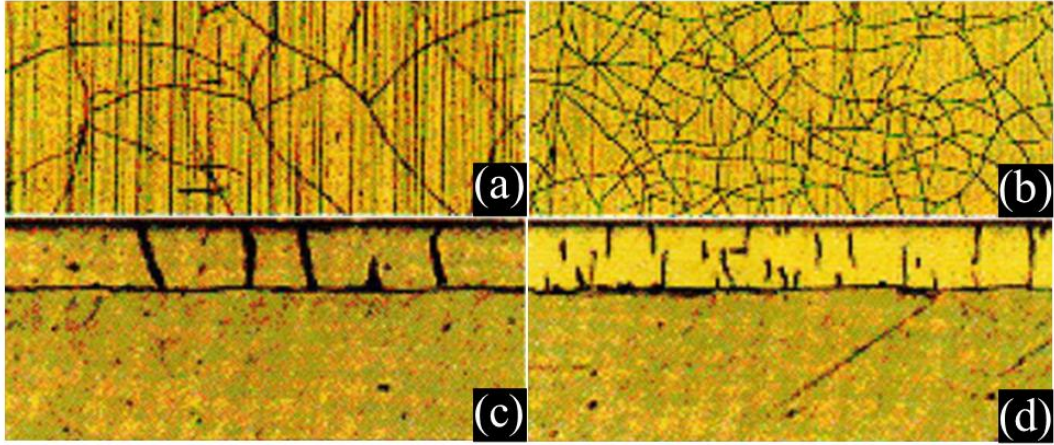
Elektrolitik krom kaplama sırasında değişen banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, banyo bileşimi, ana katalizör miktarı, ikincil katalizör ilavesi gibi kaplama parametrelerine bağlı olarak kaplamanın parlaklığına da değiştirmektedir. Şekil 2.26'te akım yoğunluğu ve banyo sıcaklığına bağlı olarak oluşacak kaplamanın renk aralıkları verilmiştir. Bu grafik aynı zamanda parlak bir kaplama elde etmek istenilen bir parçada, sabit banyo sıcaklığındaki parça üzerine uygulanması gereken akım yoğunluğu değerini ya da parça üzerine uygulanacak akım yoğunluğu değeri sabitse banyonun olması gereken sıcaklık değerini göstermektedir (Zitko ve ark., 2010).



Şekil 2.26. Akım yoğunluğu ve banyo sıcaklığına bağlı kaplama rengi değişimi (Zitko ve ark., 2010)

Elektrolitik krom kaplama yüksek aşınma ve sertliğin yanı sıra altlık malzemenin korozyona karşı direncini de arttırmaktadır. Bu durum kaplamanın hava ya da oksitleyici bir ortama maruz kaldığında yüzeyde oluşan krom oksit filmin koruyucu etkisinden kaynaklanmaktadır (Nguyen ve ark., 2019; Obaid ve ark., 2013). Bu film aşınma gibi mekanik kuvvet altında çalışan parçalarda parçalansa bile yeniden oluşur. Kaplamanın koruyucu etkisi kaplamanın kalınlığına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Literatürde krom kaplamada etkin bir korozyon direnci için minimum 50 µm kaplama kalınlıklarının elde edilmesi gerektiği anlatılmaktadır (Zitko ve ark., 2010). Öte yandan kaplamadan önceki yüzey hazırlama işlemleri bu anlamda bir etki yaratmaktadır. Minimum hata ve pürüzlülükte hazırlanmış altlık malzeme üzerine yapılan kaplamalarda elde edilen kaplama da düzgün ve pürüzsüz bir kaplama oluşturacağından kaba ve pürüzlü halde kaplama yapılan altlığa göre daha iyi korozyon direncine sahip olunacaktır. Bu durum düzgün olmayan yüzeylerde çukur (pit) ya da nodülümsü kaplama hataları meydana getirerek kaplamanın koruyuculuğunu azaltıcı yönde etkilemektedir. Korozyon direncini etkileyen diğer bir parametre ise kaplama yüzeyinde oluşan mikro çatlaklardır. Mikro çatlak geometrisinin kalın ve derin çatlaklar yerine ince ve sığ derinlikte olması korozyon direncinin artırıcı yönde bir etki yapar. Kalın ve derin çatlaklar altlığa doğru bir yol şeklinde olup malzemenin ince ve sığ çatlaklara göre daha az dirençli olmasına sebep olur. Şekil 2.27’de farklı tipteki mikro çatlakların şematik yüzey ve enine kesit görüntüleri verilmiştir. Krom kaplamanın bu

mikro çatlaklı yapısının yaratabileceği olumsuz etkiye karşı nikel kaplama üzerine krom kaplama şeklindeki çok katmanlı kaplamalar da yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Öte yandan bu mikroçatlaklar, yağlayıcı ortamda çalışan parçalarda yağ cebi görevini üstlenerek kaplamaya aşındırıcı zorlamalara karşı destekleyici bir etki sağlar. (Zitko ve ark., 2010).



Şekil 2.27. Makro çatlak (a), mikro çatlak (b) yüzey görüntüsü; makro çatlak (c), mikro çatlak (d) enine kesit görüntüsü (Zitko ve ark., 2010)

Krom kaplamalar 1900 °C gibi yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir bu yüzden yüksek sıcaklık uygulamalarında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda termal iletkenliğe de iyi olduğu için kimyasal gazlara maruz kalan ısıtma-soğutma ekipmanlarında uygulama alanı bulmaktadır. Hem ısıyı efektif bir şekilde transfer edebilirken hem de parçalar krom kaplamanın sağladığı bariyer tabakası sayesinde korozif ortamın etkilerinden korunmuş olur (Zitko ve ark., 2010).

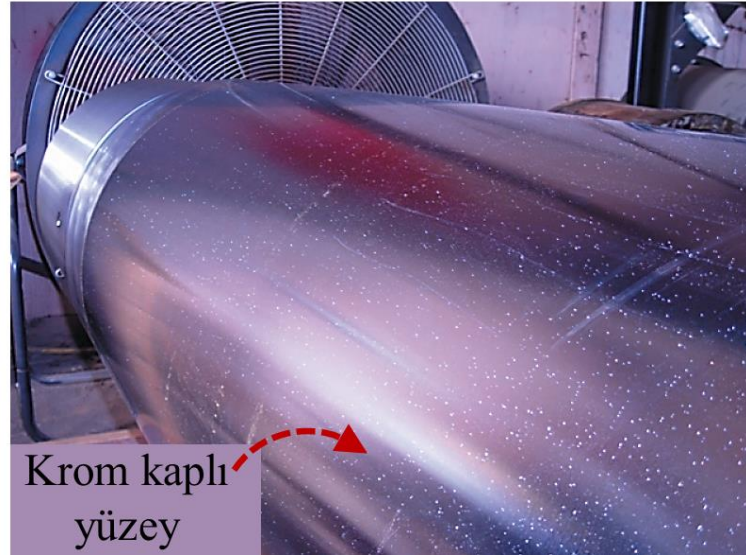
2.5. Krom Kaplamalarda Çukur (Pit) Hatası Oluşumu

Elektrolitik kaplamalar banyo ve ekipman anlamında pek çok parametreden etkilenen ve kaplama özellikleri bunlara bağlı olarak değişen kaplamalardır (Yli-Pentti, 2014). Krom kaplama da bu anlamda kaplama parametrelerine oldukça hassas bir kaplamadır ve özellikleri her bir değişimden etkilenmektedir (Torres-González ve Benaben, 2003). Bu hatalar ve bu hataların giderilmesi için hataya özgü çözümler bulunmaktadır. Endüstriyel boyutta krom kaplamada oluşabilecek muhtemel sorunlar ve hatalar aşağıda listelenmiştir:

1. Parlak olmayan kaplama rengi oluşumu,

2. Az ya da kısmi kaplanma,
3. Köpek kemiği biçimli kaplamaların oluşması,
4. Ağacimsı ya da nodüler kaplama oluşumu,
5. Yapışma sorunları,
6. Yavaş kaplama hızları,
7. Homojen olmayan kaplama kalınlıkları,
8. Pit hatası oluşumu (Zitko ve ark., 2010).

Elektrolitik krom kaplamada sıklıkla karşılan hatalardan birisi pit (çukur) adı verilen çıplak gözle görülebilecek ölçekteki küçük noktasal çukurcukların oluşumudur. Bu çukurcuklar kaplama sırasında oluşan hidrojenin kaplama yüzeyinde tutunmasından kaynaklandığı öne sürülmektedir (Mandich, 2000). Oluşan bu pitler mekanik performansı etkilemenin yanı sıra kaplamanın görselliğini de olumsuz etkilemektedir. Meydana gelen bu hatalar, kaplanan yüzey üzerinde çok sayıda oluşabilmektedir. Şekil 2.28’de krom kaplanmış bir parçada oluşan pitler görülmektedir.



Şekil 2.28. Krom kaplanmış silindirik parça üzerinde oluşan pitler (Zitko ve ark., 2010)

Yapılan literatür araştırmasında pit oluşumunun altlık malzemenin yüzey bitirme işlemlerinden kaynaklandığı üzerine vurgu yapılmaktadır. Bu durum pit oluşumunda baskın bir faktör olarak nitelendirilse de krom kaplamada pit oluşumuna neden olabilecek başka etkenler de bulunmaktadır. Bu hatanın muhtemel oluşabilme nedenleri aşağıda listelenmiştir:

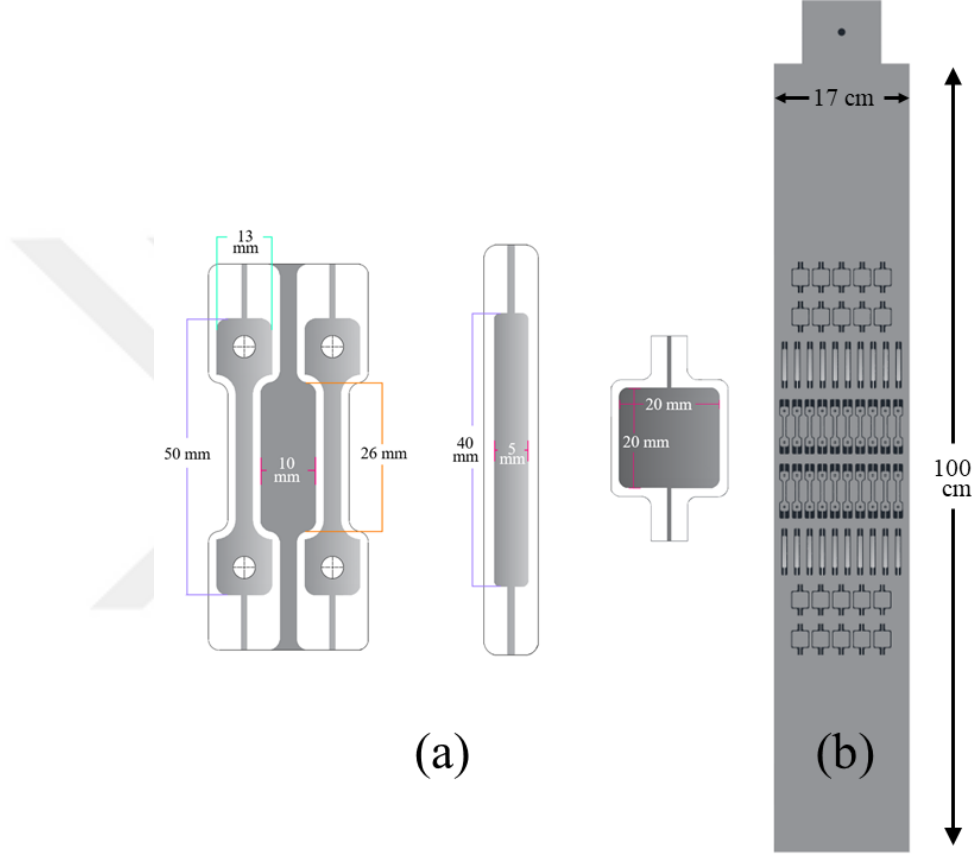
1. Kaplama öncesi yeterli bir şekilde yapılmayan ön işlemler,
2. Çok hızlı ya da çok yavaş yapılan kaplamalar,
3. Kaplama sırasında meydana gelen H₂ gazı oluşumu,
4. Kaplanan parçadaki düşük akım yoğunluğu bölgelerinin oluşması,
5. Alüminyum ve dökme demir gibi parçalarda altlık malzemeden kaynaklı pürüzlerin bulunma ve kaplama öncesinde efektif bir şekilde giderilememesi,
6. Yüksek oranda gaz tutucu kullanımı,
7. Düşük sülfürik asit oranı,
8. Uygun olmayan ikincil katalizör ilavesi (Fox, 2009; Jones, 1994; Kern, 2005; Mandich, 1999).

Endüstriyel kaplama işlemlerinde hatalı bir kaplama meydana geldiğinde çözüm olarak genellikle kaplamanın sökülüp yeniden kaplanması yoluna gidilmektedir (Newby, 1993). Ancak bu hataların muhtemel nedenlerinin araştırılarak çözüm üretilmesi sonraki prosesler için daha etkili ve kalıcı çözümler sağlayacaktır. Bu anlamda literatürde pit oluşumu ile ilgili oluşum nedenleri listesinde verilen eksikliklerin giderilmesine yönelik öneriler bulunmaktadır. Bunun yanı sıra tüm faktörler hidrojen çıkışı ve yüzeyden uzaklaştırılması nedenine bağlandığı için asıl çözüm olarak hidrojenin yüzeyde tutunmadan banyodan elimine edilebilmesine yönelik çalışmaları beraberinde getirir. Çünkü krom kaplama prosesi, % 10-35 gibi düşük verimliliğe sahip bir kaplamadır ve geriye kalan enerji banyo ısınmasına ve hidrojen çıkışına harcanmaktadır (Alp ve ark., 2006; Schwartz, 1995; Yli-Pentti, 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Altlık Malzeme Seçimi ve Tasarımı

Krom kaplama yapılacak altlık malzeme St37 çeliği olarak seçilmiştir. Şekil 3.1.a'da verilen parçalar lazer kesimle işlenmiştir. Plakanın boyutları 17 x 100 x 1,5 cm'dir. Şekil 3.1.b'de ise plakanın AutoCad çizimi verilmiştir.

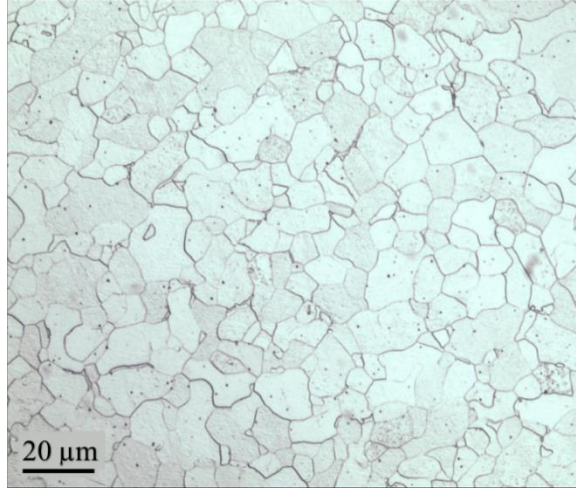


Şekil 3.1. Farklı geometrilere sahip numunelerin (a) ve plakanın (b) ölçülendirilmiş AutoCad çizim görüntüsü

Altlık malzemesi olan St37 çeliğinin mikroyapısını incelemek amacıyla zımpara, parlatma ve dağlama işlemleri uygulandıktan sonra optik mikroskop görüntüsü alınmıştır. Altlık malzemesinin kimyasal analizi Çizelge 3.1'de; mikroyapısı ise Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Altlık malzemesi St37 çeliğinin kimyasal analizi

<i>Element</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Co</i>	<i>W</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>
<i>% ağı.</i>	0,06	0,38	0,17	0,17	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	Kalan



Şekil 3.2. St37 çeliğinin dağlanmış optik mikroskop görüntüsü

3.2. Krom Kaplama Koşulları

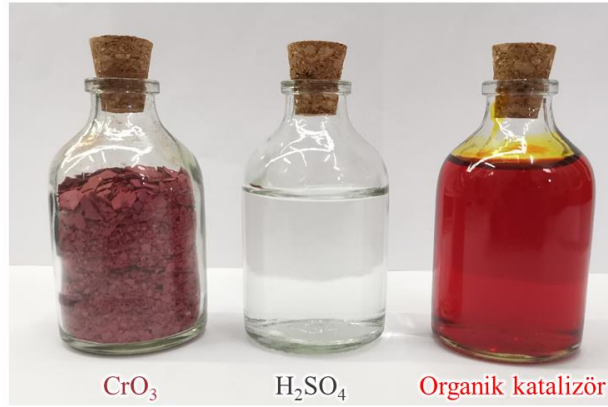
Tasarlanan ve işlenen plakalar Kayahan Hidrolik firmasında dört farklı koşulda krom kaplanmıştır. Kaplama koşulları, anlatım kolaylığı sağlaması açısından Çizelge 3.2'deki gibi kodlanmıştır. İsimlendirmedeki OC, kaplama banyosuna organik katalizör ilavesi yapıldığını; NOC ise banyoda organik katalizör ilavesi olmadığını göstermektedir. 10 ve 20 ön ekleri ise A/dm^2 cinsinden kaplamanın yapıldığı akım yoğunluğu değerini ifade etmektedir. 10 ile 20 A/dm^2 koşulları arasında akım yoğunluğunun; OC ile NOC koşulları arasında ise organik katalizör ilavesinin kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Kaplama koşullarının kısaltmasında kullanılan isimlendirmeler

Kısaltma	10-NOC	10-OC	20-NOC	20-OC
Akım yoğunluğu (A/dm^2)	10	10	20	20
Organik katalizör ilavesi	Yok	Var	Yok	Var

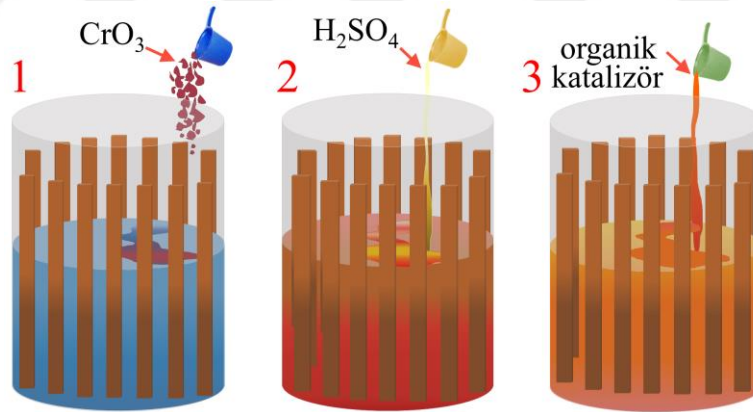
3.3. Krom Kaplama Banyosunun Hazırlanması

Krom kaplama banyosu hazırlanırken kaplama tankının hacminin yaklaşık yarısına kadar saf su doldurulup ilk olarak toz haldeki CrO_3 ilave edilmiştir. Blower (hava fanı) kullanılarak iyice çözündürüldükten sonra H_2SO_4 ilavesi yapıp tekrar karıştırılmıştır. Şekil 3.3'te CrO_3 , H_2SO_4 ve organik katalizörden alınan örnek numunelerin görseli yer almaktadır.



Şekil 3.3. CrO₃, H₂SO₄ ve organik katalizörden alınan örnekler

Organik katalizörlü kaplamalar için H₂SO₄'ün karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra organik katalizör ilavesi yapılmıştır. Son olarak banyoya saf su eklenerek istenilen hacme getirilmiş ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Tüm kaplama banyolarında CrO₃:H₂SO₄ asit oranı sabit olup 250:3'tür. Organik katalizörlü kaplamalar için banyoya Eser Kimya'dan temin edilen ES / M-300 ticari organik katalizörü, 30 g/L oranında ilave edilmiştir. Şekil 3.4'te kaplama banyosunun hazırlanmasına ait şematik görsel yer almaktadır.

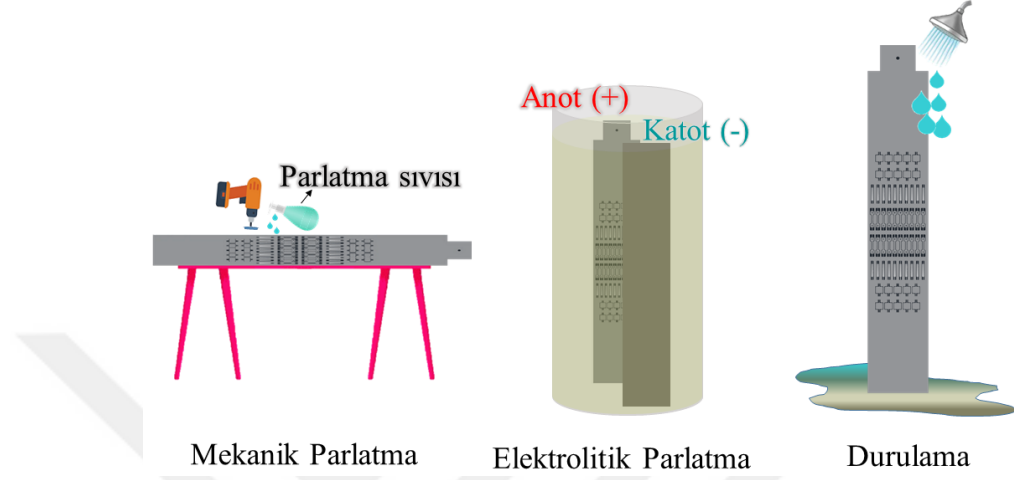


Şekil 3.4. Krom kaplama banyosunun hazırlanışının şematik gösterimi CrO₃ (1), H₂SO₄ (2) ve organik katalizör (3) ilavesi

3.4. Ön İşlemler

Kaplama öncesinde yapılan ön işlemler kaplama kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir (Alp ve ark., 2006). Etketif bir şekilde yapılan ön işlemler kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, yapışma kabiliyeti gibi birçok özelliğini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir (Mandich, 2003). Plakalar, ticari bir parlatma sıvısıyla fırça tipli bir zımparalayıcı kullanılarak mekanik olarak parlatılmıştır. Sonrasında hacimce % 50

H_2SO_4 - % 50 H_3PO_4 içeren bir çözelti içerisinde kaplanacak plaka anot, titanyum bir plakayı katot olacak şekilde bir güç kaynağına bağlanarak 40 ± 1 °C'de 20 dakika elektrolitik parlatma işlemi uygulanmıştır. Elektrolitik parlatma sonrasında plakalar saf su ile durularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Yapılan ön işlemler Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Elektrolitik krom kaplama öncesinde plakalara yapılan ön işlemlerin şematik gösterimi

3.5. Krom Kaplama

Krom kaplamalar Kayahan Hidrolik'te bulunan 4000 litrelik kaplama tankında yapılmıştır. Kaplama banyosunun gerçek görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Krom kaplama banyosu

Kaplama başlamadan önce kaplama banyosuna daldırılmış halde bulunan plakalara parça üzerine kaplama için uygulanan akım yoğunluğu değerinde anot ve katot olarak yerleştirilen kutuplar yer değiştirilerek 30 saniye ters akım verilmiştir. Bu işlem, kaplanacak parça üzerinde olası kirliliklerin giderilmesi için endüstriyel olarak yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Plakalara ters akım verildikten sonra parça üzerine uygulanacak akım yoğunluğu değerine yaklaşık 3 dakika sürede rampalama yapılarak lineer bir artışla çıkılmıştır. Banyo sıcaklığı tüm kaplamalar için 55 ± 2 °C’de sabit tutulmuştur. Kaplama işleminde kullanılan anotlar Pb-Sn alaşımı olup 14 adet anot silindirik kaplama tankının etrafını saracak şekilde konumlandırılmıştır. Anot-katot mesafesi 1 m olacak şekilde sabit tutulmuştur. Kaplamalar 5 saat süreyle uygulanmıştır. Kaplama sonrasında plakalar saf su ile durulanıp kurutulmuştur.

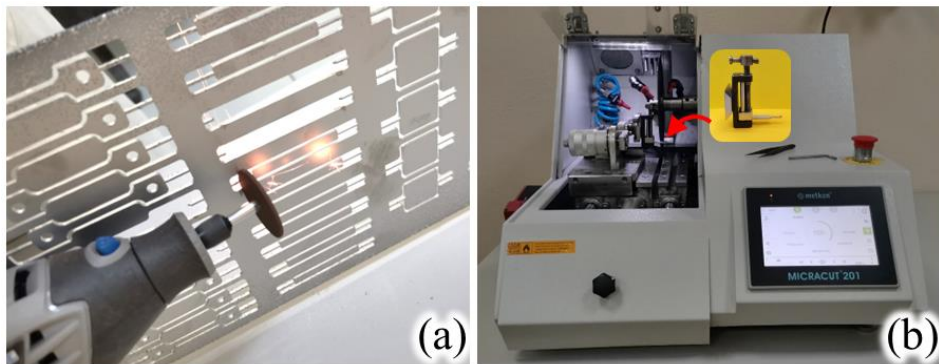
3.6. Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1. Yüzey görüntüleri

Kaplamanın yüzey morfolojisini, nodülüsü yapıları ve mikro çatlakları incelemek amacıyla Zeiss Gemini SEM 500 cihazı ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

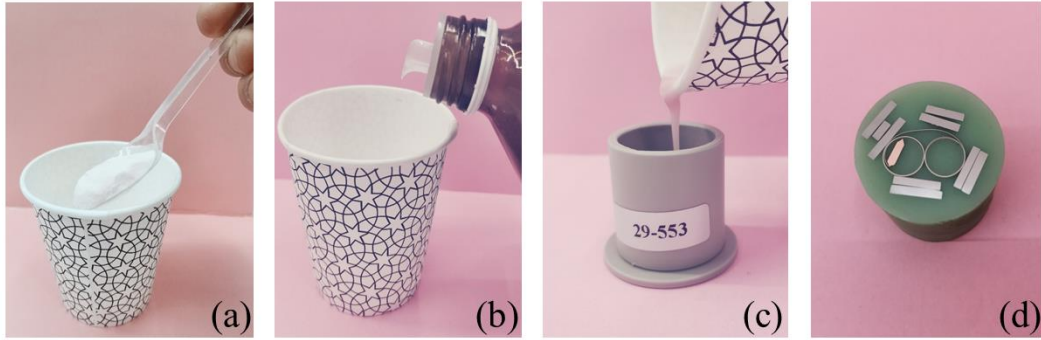
3.6.2. Enine kesit incelemeleri

Enine kesit incelemeleri kaplama kalınlığı ölçümü sağlamanın yanı sıra kaplamanın morfolojik özellikleri hakkında bilgi sağlayan bir karakterizasyon yöntemidir (Jones ve Ringholz, 2002). Plakadaki numuneler (Şekil 3.1) Dremel 3000 cihazı kullanılarak çıkartılmıştır (Şekil 3.7.a). Çıkarılan numunelerin Metkon Microcut-201 hassas kesme cihazında enine kesitleri alınmıştır (Şekil 3.7.b).



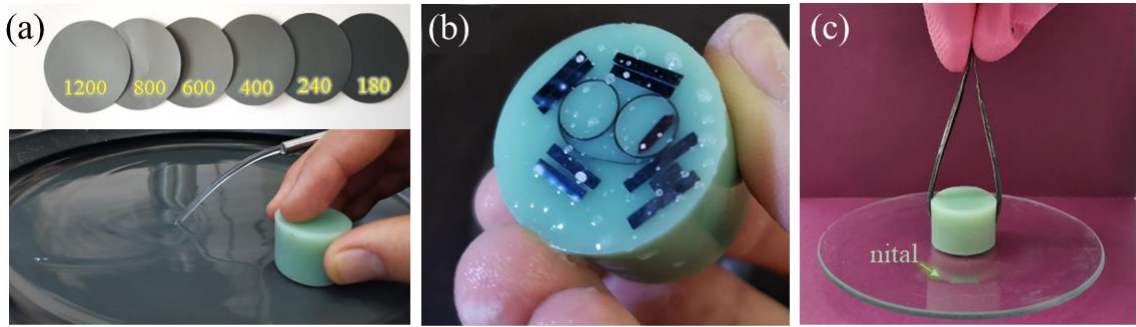
Şekil 3.7. Dremel 3000 cihazıyla numunelerin plakadan çıkartılması (a), Metkon Microcut-201 hassas enine kesit alınması (b)

Enine kesiti alınan parçalar klipsle desteklenerek sandviç şeklinde Şekil 3.8'deki gibi soğuk bakalite alınmıştır.



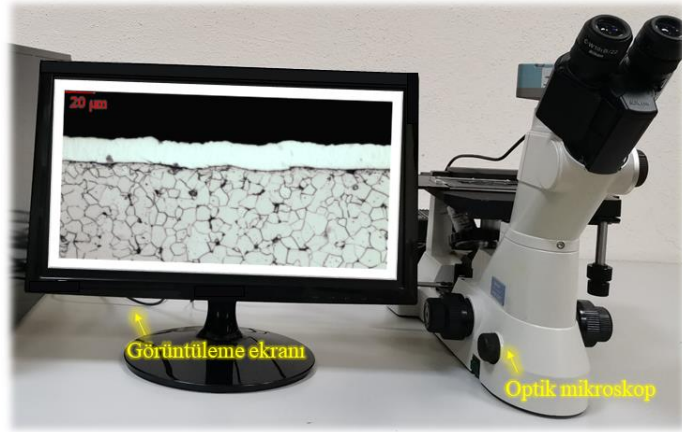
Şekil 3.8. Soğuk bakalit tozu (a), sertleştirici sıvı (b), bakalit tozu ve sertleştirici karışımının bakalite dökülmesi (c), kalıptan çıkarılan numunenin görüntüsü (d)

Bakalite alma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler 180-240-400-600-800-1200 numaralı SiC zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalanmıştır. Ardından 6, 3 ve 1 mikron elmas süspansiyon kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler % 95 etanol - % 5 HNO₃ içeren nital çözeltisiyle dağlanmıştır. Zımparalama, parlatma ve dağlama aşamaları Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Zımparalama (a), parlatma (b) ve dağlama (c) işlemleri

Dağlanmış numunelerin Şekil 3.10'da görülen Nikon Eclipse MA-100 cihazında farklı bölgelerinden görüntüleri alınmıştır.

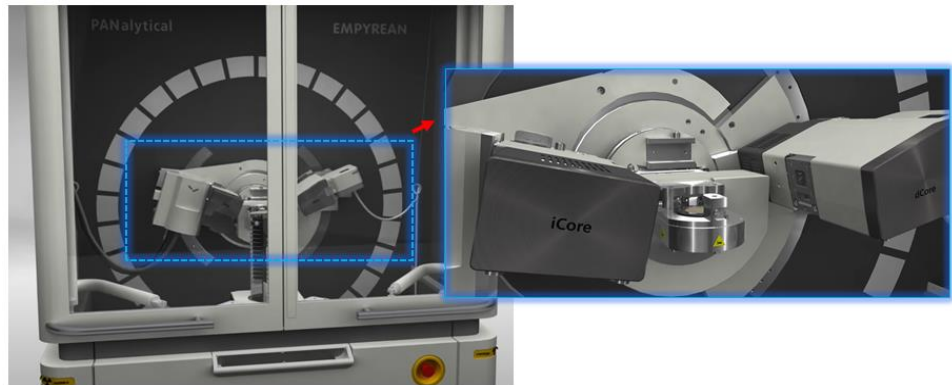


Şekil 3.10. Nicon Eclipse MA-100 optik mikroskop cihazı

Kaplamaların morfolojik yapısını incelemek adına enine kesiti alınan parlatılmış numunelerin Zeiss Merlin SEM cihazında SEM görüntüleri alınarak altlığa doğru elementel değişimlerini incelemek için çizgisel tarama (line scan) yapılmıştır.

3.6.3. Faz analizleri

Kullanılan organik katalizör ilavesi ve değişen akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamalarda farklı kristal yapıların oluşup oluşmadığını tespit edebilmek ve kaplamaların amorf veya kristalin yapıdan hangisine sahip olduğunu karakterize edebilmek için XRD analizleri yapılmıştır. Analizler, Şekil 3.11’de yer alan Panalytical Empyrean cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altlık etkisinden kaçınmak amacıyla giriş açısı $0,5^\circ$ seçilerek tarama yapılmıştır.

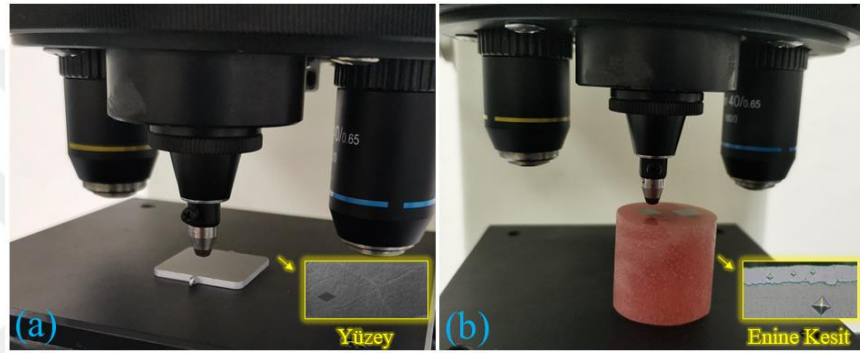


Şekil 3.11. Panalytical Empyrean XRD cihazı

3.6.4. Sertlik ölçümleri

3.6.4.1. Mikro sertlik ölçümleri

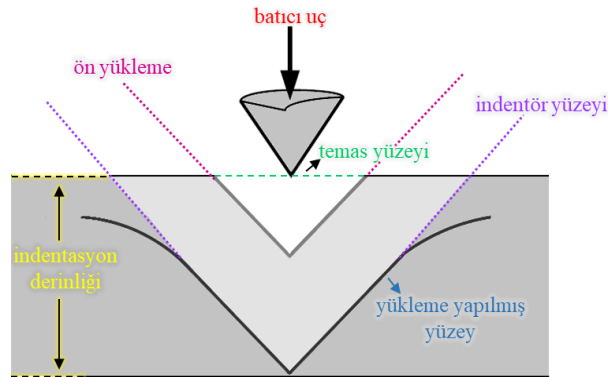
Krom kaplanmış numunelerin ve altlık malzemesi St37 çeliğinin sertliği hem yüzeyden ve enine kesitten ölçülmüştür. Yüzey sertlik ölçümleri için Microbul 1000D Mikrovickers cihazında enine kesit ölçümleri ise Metkon MH cihazında alınmıştır. Yüzey ölçümleri 0,1 kg yük 10 saniye uygulanarak on farklı noktadan; enine kesit ölçümlerinde ise 25 g yük uygulanarak beş farklı noktadan alınarak ortalaması alınmıştır. Şekil 3.12’de yüzeyden ve enine kesitten sertlik alma aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Yüzey mikro sertlik ölçümleri (a) ve enine kesit sertlik ölçümleri (b)

3.6.4.2. Mikro indentasyon deneyleri

Mikro indentasyon analizi uygulanan yük altında malzemenin batma derinliği karakterize eden bir sertlik ölçme yöntemidir (Han ve ark., 2020). Bu analiz, batıcı uçun ne kadar derinliğe indiğini saptayabilmek için derinlik ölçümü yapan sensörlü otomatik bir cihazla bağlantılı olarak çalışmaktadır. Şekil 3.13’te mikro indentasyon deneyinin ölçüm mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



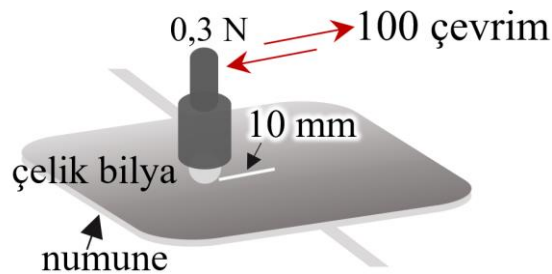
Şekil 3.13. Yüzey mikro indentasyon ölçümleri

Mikro indentasyon yöntemiyle yapılan sertlik ölçümlerinde uygulanan yük sonrasında batma derinliği 0,2 μm 'den daha fazla değerler almaktadır. Bu test yönteminde Vickers ve Knoop batıcı uçları kullanılabilir. Uygulanan yük değeri 2 N ve altındaki değerlerde tutulmaktadır. Karakterizasyon malzemenin üzerine elmas piramit ucla uygulanan yük gösterdiği direnci penetrasyon derinliği değişimi şeklinde yapılmaktadır (Broitman, 2017; Han ve ark., 2020).

Kaplamaların yüzeyden alınan sertlik verilerinin doğrulaması yapmak için Zwick Roell marka mikro sertlik cihazı kullanılarak mikro indentasyon analizleri yapılmıştır. Batıcı uç Vickers tipte olup 10 N/s hızında ilerlemektedir. Tüm kaplamalara 1,961 N büyüklüğündeki yük 10 s uygulanmıştır. Yükün kaldırılma hızı 0,1 N/s'dir. Analiz sonrasında yük - derinlik değişim grafikleri alınmıştır. Bu analiz sayesinde eşit büyüklükte uygulanan yüklemelerde kaplamada ne kadar derinliğe inildiği hakkında bulgular elde edilmektedir. Kaplamalar arasındaki sertlik ve aşınma direnci farklılıkları nedeniyle aynı yüklemeler altında farklı derinlikler ortaya çıkması beklenilmektedir.

3.6.5. Aşınma deneyleri

Kaplamaların aşınmaya olan dirençleri yorumlayabilmek için git-gel (reciprocating) aşınma testleri uygulanmıştır. Aşınma deneyleri Bruker marka UMT-2 model aşınma cihazında 0,3 N kuvvet altında bir çevrimde 10 mm alacak şekilde ve 100 git-gel çevrimi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyinde kullanılan batıcı uç 5 mm çapındaki Cr kaplamalı 100Cr6 çelik bilyedir. Deneyin şematik gösterimi Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Git-gel aşınma deneyinin şematik gösterimi

Aşınma deneyleri sonrasında sırasıyla ağırlık kaybı (m_a), aşınma hacmi (V_a) ve aşınma faktörleri (W_s) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ağırlık kaybı için Denklem 3.1, aşınma hacmi için Denklem 3.2 ve aşınma faktörü için ise Denklem 3.3 kullanılmıştır.

Verilen denklemlerde; h ucun batma derinliğini, d_c kaplamanın yoğunluğunu, F uygulanan yük değerini, S_a ise aşınma mesafesini ifade etmektedir.

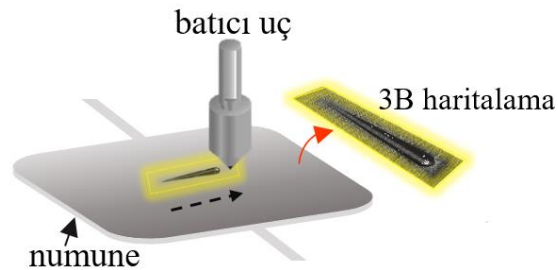
$$m_a = h \cdot d_c \cdot [2 - 2,5 \times (2,5 - h) - h^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

$$V_a = m_a / d_c \quad (3.2)$$

$$W_s = V_a / (F \cdot S_a) \quad (3.3)$$

3.6.6. Çizik (Scratch) testi

Çizik testi, altlığın dışarıdan gelen mekanik zorlamalara ve diğer çevresel etkenlere bağlı olarak kaplamanın tutunma kuvveti hakkında bilgi vermektedir (Fontanesi ve ark., 2008). Çizik testinde, numune yüzeyinde batıcı uç sabit bir hızla hareket ettirilirken uygulanan yük de hareket boyunca artırılmaktadır. Adhesif hasarın olduğu kritik yük (L_c) tespit edilir ve böylece altlık-kaplama sisteminin yapışma dayanımı karakterize edilebilir. Krom kaplı numunelerin çizik testleri CSM Macro Scratch Device (CSM Çizik Testi) cihazında yapılmıştır. Deneyler 0,5 N başlangıç yükü ile elmas uç 6 mm/dk hızla ilerlemektedir. Numune üzerinde oluşan çizik boyu 3 mm olup, 99 N/dk yükleme hızıyla normal yük uygulanarak 150 N'a kadar gerçekleştirilmiştir. Çizik testi için 200 μ m yarıçapında Rockwell elmas uç kullanılmıştır. Analiz sonrasında yüzeylerin üç boyutlu haritalaması yapılmıştır ve yük - derinlik grafikleri alınmıştır. Aynı zamanda oluşan optik mikroskop ve akustik emisyon ölçümleriyle çiziklerin yapısı ve karakteristiği incelenerek karşılaştırmalar yapılmıştır (Vitry ve ark., 2012).

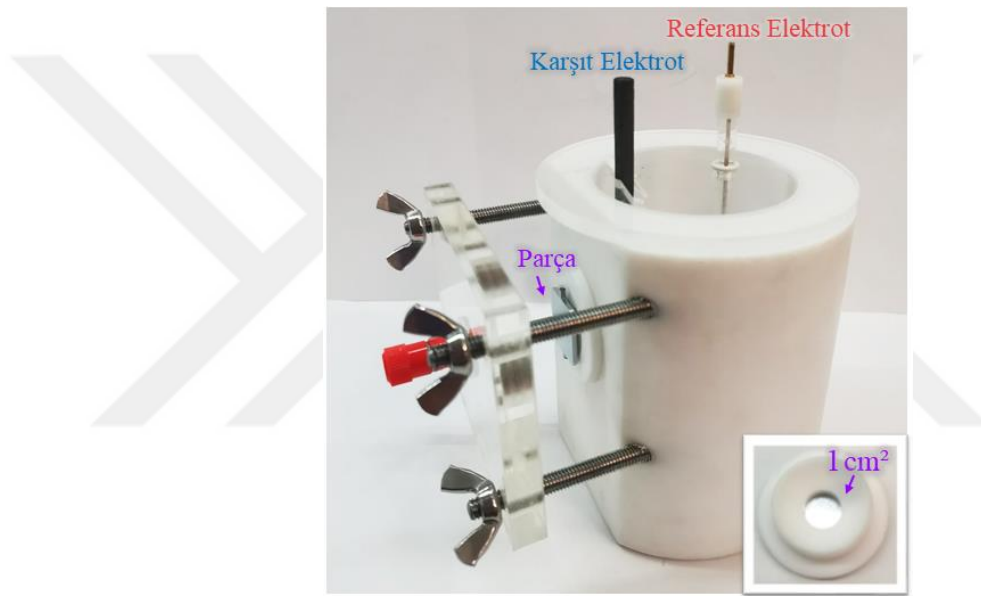


Şekil 3.15. Çizik testinin şematik gösterimi

3.6.7. Korozyon deneyleri

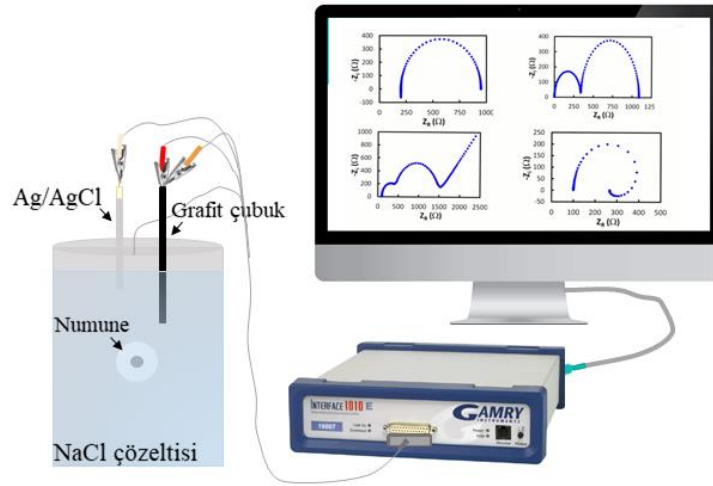
3.6.7.1. Elektrokimyasal korozyon deneyleri

Kaplamaların elektrokimyasal korozyon deneyleri Şekil 3.16’da verilen özel korozyon hücresinde klasik üç elektrot yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemde numune çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrot, karşıt elektrot ise grafit çubuktur. Elektrokimyasal korozyon deneyleri için Açık Devre Potansiyeli (OCP), Elektrokimyasal Empedans Spektrometrisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır.



Şekil 3.16. Özel tasarım elektrokimyasal korozyon hücresi

Deneyler Gamry Interface 1010B-Potansiyostat-Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ve Şekil 3.16’daki özel korozyon hücresi kullanılarak yapılan elektrokimyasal deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.17’de verilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen verilerin düzenlenmesi cihazın yazılımı olan Echem Analyst ile yapılmıştır. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında ve karıştırma yapılmadan 0,1 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların OCP ölçümleri 600 s süreyle gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri 10 mV sinüs dalgası kullanılarak 10^4 - 10^{-2} Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik deneyler, ölçülen OCP değerinden ± 250 mV aralığında ve 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.17. Gamry Interface-1010B potansiyostat-galvanostat cihazı ve özel korozyon hücresi kullanılarak yapılan elektrokimyasal korozyon testinin şematik gösterimi

3.6.7.2. Tuz püskürtme testi

Kaplamaların çalışma koşullarındaki korozyon davranışlarını incelemek amacıyla krom kaplı numunelere ve altlık malzemeye 120 saat tuz püskürtme testi uygulanmıştır. Deneyle için Ascott S450iS marka tuz püskürtme cihazı kullanılmıştır. Cihazın görüntüsü Şekil 3.18’de verilmiştir. Bu test yönteminde bir kabin içerisindeki 45°’lik açıyla duran sabit panel üzerine yerleştirilen numunelerin yüzeylerine altta bulunan bir nodülle çözelti püskürtülmektedir. Deneyle 35 °C’de 120 saat süreyle % 5 NaCl çözeltisi (pH: 7) kullanılarak yapılmıştır. Kapalı tuz püskürtme kabini içerisinde gerçekleştirilen deney sonrasında numunelerin korozyon davranışları gözle muayene edilerek ve yüzeylerde pas oluşup oluşmadığına yorumlanmıştır.

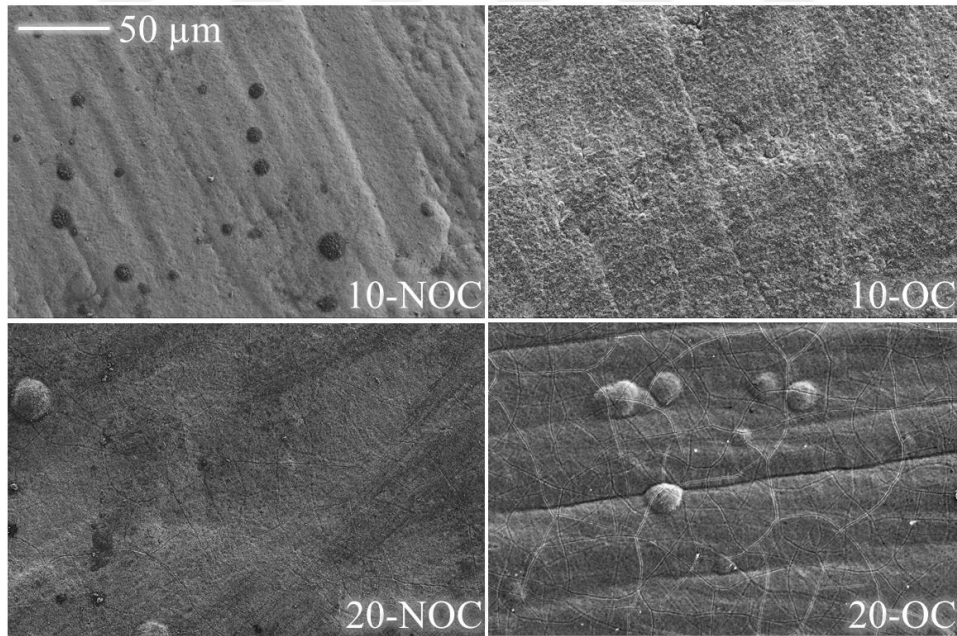


Şekil 3.18. Ascott S450iS tuz püskürtme test kabini

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yüzey Görüntüleri

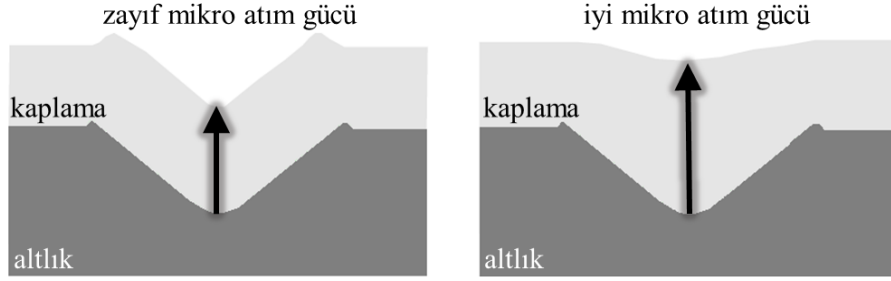
Kaplamalara ait yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Kaplamaların yüzeyi ön işlem ve bitirme işlemleri sonrasındaki yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak farklılaşabilmektedir. Başka bir deyişle yüzey bitirme işlemleri, kaplama yüzey kalitesini etkilemektedir (Mandich, 2003). Kaplamaların endüstriyel ortamda yapılması ve plaka şeklinde tasarlanan malzemenin efektif bir şekilde parlatma işlemi yapılamamasından dolayı yüzey görüntüleri Şekil 4.1’de görüldüğü gibi pürüzlü bir görüntüye sahiptir. Aynı durum mikro çatlakların görünebilirliğini de etkilemiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde sadece 20-OC koşulundaki krom kaplamaların mikro çatlakları belirgin şekildedir. Yüzey görüntülerinde bazı noktalarda oluşan nodülömsü yapılar Vidal ve arkadaşları ile Podgornik ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara benzerlik göstermektedir (Bergenstorf Nielsen ve ark., 1998; Podgornik ve ark., 2018; Sohi ve ark., 2003; Vidal ve ark., 2016).



Şekil 4.1. Kaplamaların yüzey SEM görüntüleri

Yüzeyde istenilen pürüzsüzlükte kaplama elde edilememesi durumu krom kaplamanın zayıf mikro atım gücünden kaynaklanmaktadır (Mandich ve Snyder, 2010). Mikro atım olayı Şekil 4.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Mikro atım gücü yüksek olan kaplamalarda vadimsi ve çukurumsu bölgelerle bu bölgelere göre mikron

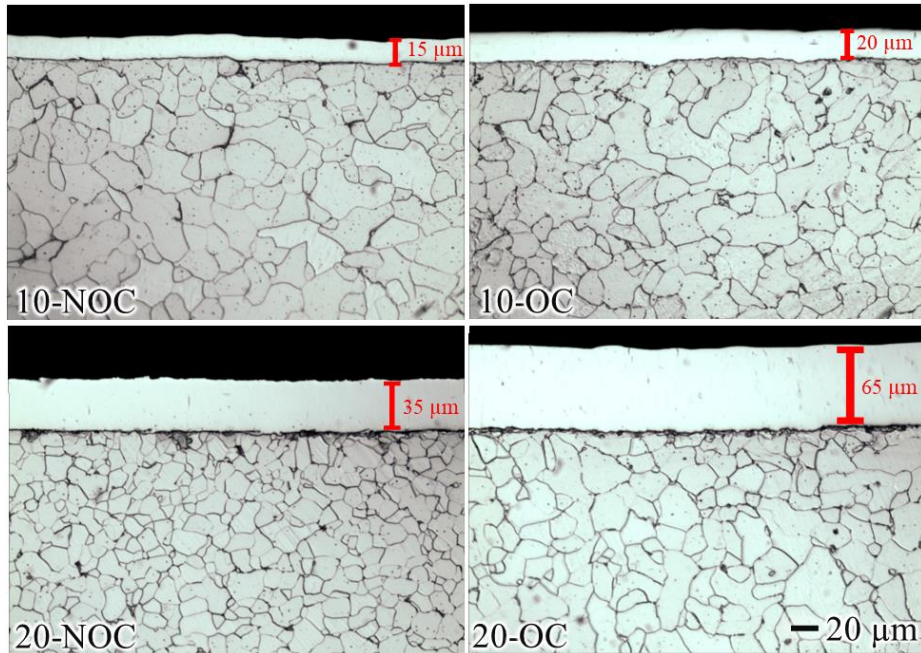
boyutunda daha yüksek kısımlar kaplama sonrasında aynı seviyeye gelirler (Şekil 4.2.b). Ancak mikro atım gücü zayıf kaplamalarda bu seviye kaplama işlemine rağmen korunur. Farklı bir deyişe yüzeydeki vadi ve tümsekler arasındaki seviye farkı kapanmaz. Krom kaplamaların bu özelliği kaplama ön işlem aşamalarında daha hassas çalışmayı beraberinde getirmektedir.



Şekil 4.2. Zayıf ve iyi bir mikro atım gücünün şematik gösterimi (Samfa, 2008)

4.2. Enine Kesit İncelemeleri

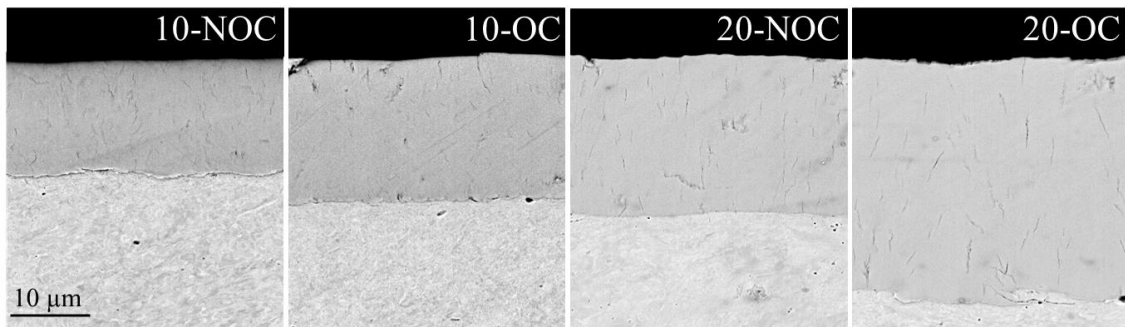
Şekil 4.3'te enine kesit görüntüleri verilen krom kaplamaların her birinin en az on farklı noktada kalınlık ölçümü alınarak ortalamaları alınmıştır. Ortalama kaplama kalınlıkları değerleri Şekil 4.3'teki görsel üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kaplamaların enine kesit dağlanmış optik mikroskop görüntüleri (verilen ölçek tüm enine kesit görüntüleri içindir)

Elektrolitik krom kaplamalarda, kaplama kalınlığı banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, anot-katot mesafesi, akım sürekliliği ya da kullanılan akım kaynağı türü (doğru ya da pulse akım) gibi çok sayıda parametreden etkilenmektedir (Davies, 1973; Salvador ve ark., 2008). En düşük kaplama kalınlığı hem düşük akım yoğunluğu değerinin kullanıldığı hem de organik katalizör içermeyen kaplama olan 10-NOC koşuluna aittir. Kalınlık değerlerine bakıldığında organik katalizör ilavesine bakılmaksızın kullanılan akım yoğunluğu değeri arttırıldığında kaplama kalınlığı artmaktadır. Efimov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, geleneksel banyoya yapılan metanosülfonik asit ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) yani organik katalizör ilavesinin indirgenme reaksiyonunu hızlandırarak daha kısa sürede daha kalın kaplamalar elde edildiği görülmüştür (Efimov ve Tok, 1999). Benzer şekilde ikincil katalizör ilavesi kaplama reaksiyonunu arttırıcı yönde etki yapacağından akım yoğunluğunun sabit tutulup organik katalizör ilave edildiğinde kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür. Ancak nispeten düşük akım yoğunluğu değerlerindeki değişim, yüksek akım yoğunluğunda yapılan kaplamalara oranla daha az seviyededir. Bunun sebebi krom kaplamalardaki düşük verim nedeniyle yüksek akım yoğunluğu değerlerine ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır. Yani organik katalizör ilavesi yapılırsa bile mevcut etki daha yüksek akım yoğunluğu değerlerinde daha belirgin düzeydedir.

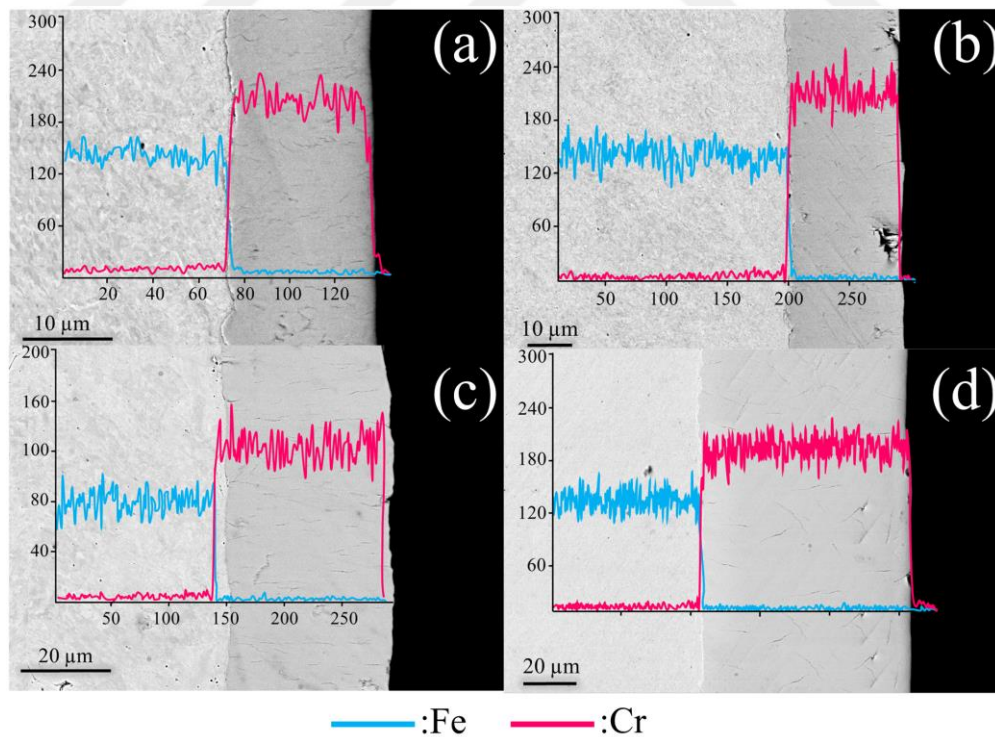
Kaplamaların morfolojisini daha detaylı incelemek adına enine kesit SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 4.4'te verilmiştir. Kaplamalarda yüzey görüntülerinin aksine dört koşulun hepsinde mikro çatlak oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. Mikro çatlaklar kaplamada oluşan gerilmelerin kaplamanın maksimum gerilme değerini aştığı durumlarda meydana gelmektedir (Dennis ve Such, 1993). Kaplamada oluşan iç gerilme mikro çatlaklar yoluyla azaltılmaktadır.



Şekil 4.4. Kaplamaların enine kesit SEM görüntüleri

10-NOC ve 10-OC koşullarında oluşan mikro çatlaklar 20-NOC ve 20-OC koşullarına göre daha az düzeydedir. Bu durum, Bölüm 2.4'te anlatıldığı gibi artan kaplama kalınlığının mikro çatlak oluşumunu teşvik edici etkisinden kaynaklanmaktadır (Sarraf ve ark., 2016). McCormik ve arkadaşları yaptığı çalışmada geleneksel ikincil ve ikincil katalizör içeren bir banyoda yapılan kaplamaların mikro çatlak yoğunluğunu katalizör ilaveli kaplamada daha fazladır. Benzer şekilde Nascimento ve Voorwald'ın çalışmasında yüksek akım yoğunluklarının kullanıldığı koşullarda organik katalizör ilavesiyle mikro çatlak sayısında artış gözlemlenmiştir (Nascimento ve Voorwald, 2008). Bu durum Atotech firmasının teknik raporunda da benzer şekilde anlatılmaktadır. Geleneksel banyoda daha az düzeyde mikro çatlak oluşumu görülürken oluşan çatlaklar daha derin ve dikey yönlü; organik katalizörlü banyolarda oluşan mikro çatlaklar ise daha yoğun ancak daha sığ şekillidir (Atotech, 2016).

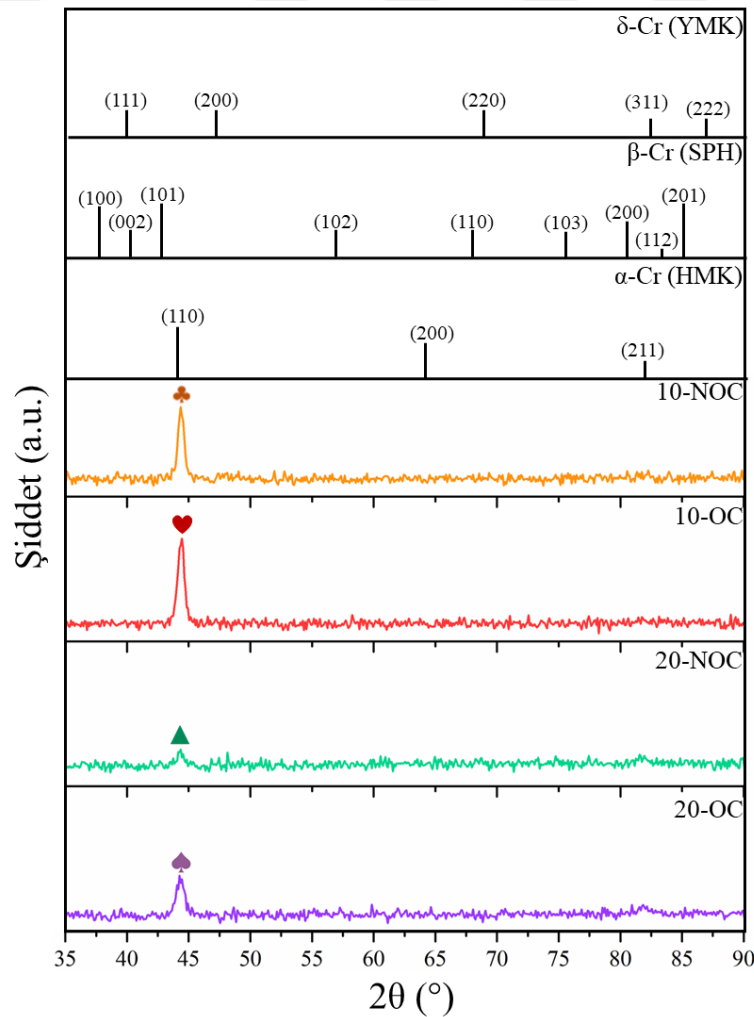
Kaplamaların altlıktan kaplamaya doğru yapılan çizgisel haritalama analizleri görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Çizgisel haritalamada beklenildiği gibi kaplama tabakasına kadar Fe elementi; kaplama tabakasında ise Cr elementi bulunmaktadır. Organik katalizör ilaveli kaplamalarda da farklı bir elemente rastlanmamıştır.



Şekil 4.5. 10-NOC (a), 10-OC (b), 20-NOC (c) ve 20-OC (d) numunelerine ait çizgisel haritalama analizi grafikleri

4.3. Faz Analizleri

Krom kaplamanın kristal yapısı banyodaki CrO_3 miktarı, banyo sıcaklığı, kullanılan akım yoğunluğu değeri, banyonun pH değeri ve ikincil katalizör kullanımı altlık malzemenin kristal yapısı gibi pek çok parametreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Tsai ve Wu, 1991). Krom kaplama sırasında meydana gelen yoğun hidrojen çıkışı sonucu hidrojen krom ile farklı kristal yapı oluşumları gerçekleştirmektedir. Bu kristal yapılar HMK yapılı α -Cr; SPH yapılı β -Cr ve YMK yapılı δ -Cr'dir (Miura ve ark., 2005; Tsai ve Wu, 1991). Bu çalışmada elde edilen dört farklı krom kaplamanın XRD grafikleri ve α , β ve δ -Cr'a ait karakteristik pikler Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



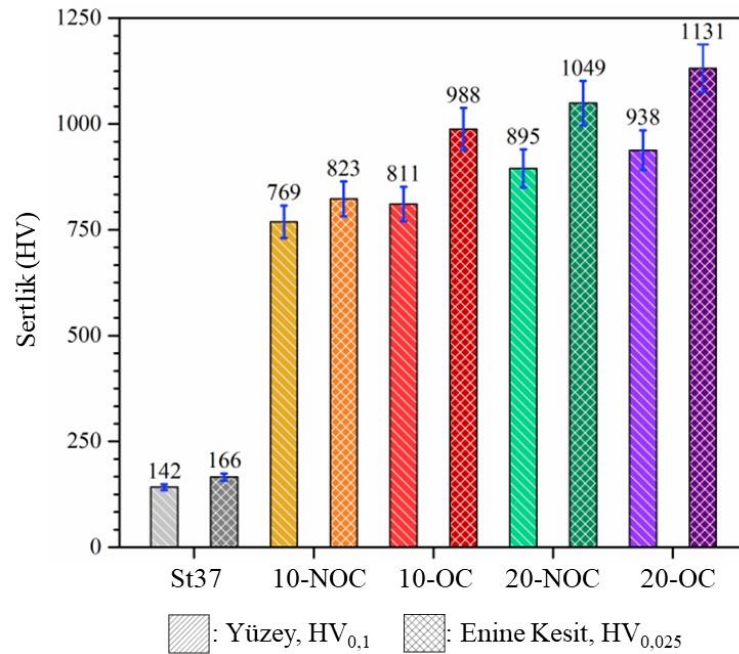
Şekil 4.6. Krom kaplamalara ait XRD grafikleri

Şekil 4.6'daki XRD grafikleri incelendiğinde dört farklı kaplamanın kristal yapısı HMK yapılı α -Cr'la benzerlik göstermektedir. HMK yapıya ait diğer (200) ve (211) pikleri numunenin cihaza düzgün şekilde yerleştirilememesi veya nispeten ince kaplama kalınlıkları nedeniyle texture oluşumu nedeniyle belirgin şekilde görülmektedir. (110) pik şiddetinin akım yoğunluğu ve organik katalizör ilavesine bağlı değişimleri yorumlanacak olursa artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kristalinite azalırken; organik katalizör ilavesiyle artmaktadır (Miura ve ark, 2005; Snavely, 1947).

4.4. Sertlik Ölçümleri

4.4.1. Mikro sertlik ölçümleri

Altlık St37 çeliğinin ve kaplamaların enine kesit ve yüzey mikro sertlik ölçüm sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. St37 çeliğinin sertliği krom kaplandıktan sonra 7-8 kat oranında artmıştır. Kaplamaların sertlik değeri ise 770-1200 HV aralığında değişmektedir.



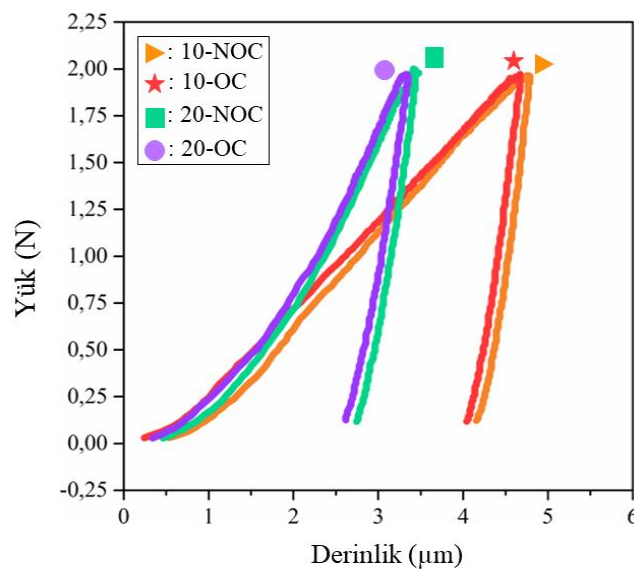
Şekil 4.7. Kaplamaların ve St37 çeliğinin yüzey ve enine kesit mikro sertlik ölçümleri

10-NOC ile 20-NOC ve 10-OC ile 20-OC koşulları karşılaştırıldığında akım yoğunluğu değerinin artışına bağlı olarak kaplamaların sertliği artmaktadır. Benzer şekilde 10-NOC ile 10-OC ve 20-NOC ile 20-OC koşullarının sertlik değerlerine bakıldığında organik katalizör ilavesi kaplamanın sertliğini arttırmaktadır. Yapılan literatür çalışmalar incelendiğinde McCormik ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aynı

oranda $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ oranının kullanıldığı banyolarda artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamanın sertliği artmaktadır (McCormick ve Dobson, 1987). Eliaz ve Uhlig'in yaptığı çalışmada da organik katalizörlü banyoların sertlik değerinin geleneksel banyolara göre daha yüksek sertlik değerindedir. Bu çalışmada aynı zamanda artan kaplama kalınlığına bağlı olarak da sertliğin arttığını söylemektedir (Eliaz ve Uhlig, 2002). Newby ve Jones'in çalışmalarında da organik katalizör ilavesinin sertlik ve aşınma direnci üzerindeki olumlu etkisi sağladığı anlatılmıştır (Newby ve Jones, 1989). Bu iki parametrenin sertliği arttırmadaki ortak rolü, indirgenme reaksiyon kinetiğindeki artış nedeniyle kaplamaya daha fazla hidrojen girişine neden olmaları ve bunun sonucunda sertliğin artması olarak düşünülmektedir (Efimov ve Tok, 1999). Çünkü hidrojen krom kaplamanın sertliğini arttırmaktadır (Erikson, 2014). Akım yoğunluğunu değerini artırma bu etkiyi daha fazla enerji girdisi sağlayarak; organik katalizör ilavesi ise reaksiyon kinetiğini hızlandırarak sağlamaktadır.

4.4.2. Mikro indentasyon ölçümleri

Mikro indentasyon ölçümleri, altlık etkisinin minimuma indirilerek yüzeyden alınan sertlik ölçümlerinde daha doğru sonuçlar sağlamaktadır. Ölçümler yüzeyden 1,961 N yük uygulanarak üç kez tekrarlanmıştır. Uygulanan yük değeri, kaplamada oluşacak deformasyonun derinliğinin kalınlığının % 10'unu aşmayacak şekilde seçilmiştir. Yapılan ölçümler sonucu elde edilen yük-derinlik grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.

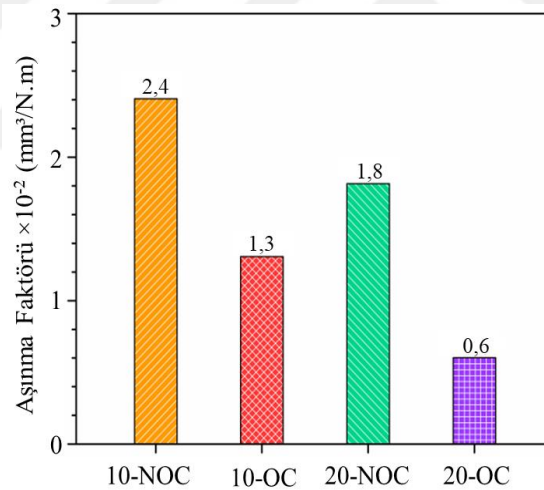


Şekil 4.8. Kaplamaların mikro indentasyon ölçümlerine ait yük-derinlik grafikleri

En derin indentasyon mesafesi 10-NOC ve 10-OC koşulunda oluşmuştur. 20-NOC ve 20-OC koşullarında ise derinlik değerleri düşük akım yoğunluğunun kullanıldığı koşullara göre daha derine inilmiştir. 20-NOC ve 20-OC koşullarının indentasyon derinlikleri birbirine yakın olmakla beraber organik katalizör ilavesi yapılan kaplamada indentasyon derinliği daha sığ kalmıştır. Aynı durum 10-NOC ilave 10-OC koşullarında da görülmektedir. Mikro indentasyon sonuçları mikro sertlik ölçümlerinde olduğu gibi artan akım yoğunluğu ve organik katalizör ilavesine bağlı olarak azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar yüzey ve enine kesit mikro sertlik ölçümleriyle de paralellik göstermektedir.

4.5. Aşınma Deneyleri

Dört farklı kaplamaya ait hesaplanmış aşınma faktörü değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Kaplamaların aşınma değerleri sertlik değerlerine paralellik göstermektedir. Kaplamalarda 10-NOC koşulunda en fazla aşınma hacmi oluşurken bunu sırasıyla 10-OC, 20-NOC ve 20-OC takip etmektedir.



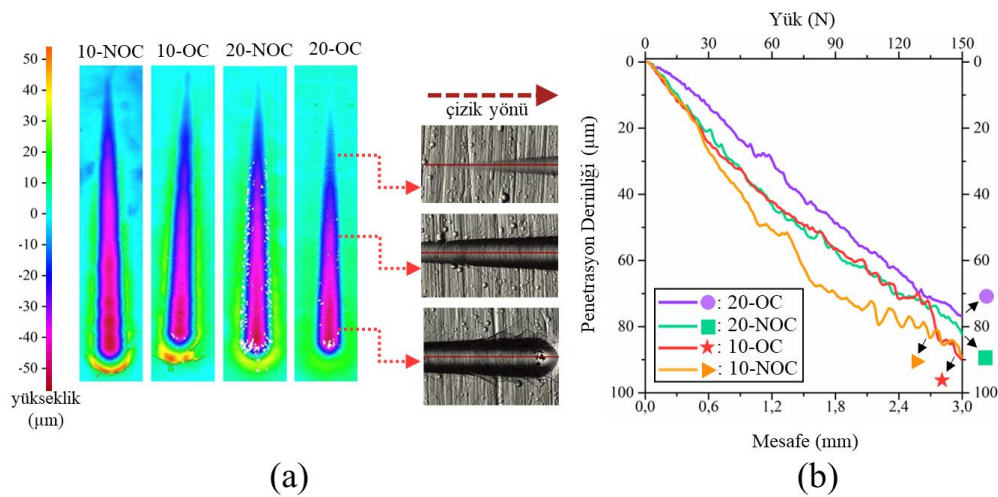
Şekil 4.9. Kaplamaların aşınma faktörleri

Literatürde de bahsedildiği üzere organik katalizör ilavesi kaplamaların hem sertliğini hem de aşınma direncini arttırmaktadır (Atotech, 2016; Mandich ve Snyder, 2010; Newby, 1993; Patton, 2014; Svenson, 2006). Patton'ın yaptığı çalışmada geleneksel, flor katalizörlü ve organik katalizörlü banyoya 10000 çevrimlik Taber aşınma testi sonrasında en az aşınma hacmine organik katalizörlü banyoda ulaşıldığını ve en az aşınma izinin yine organik katalizörlü banyoda oluştuğu anlatılmaktadır (Patton, 2014). Sertlik verilerinin yorumunda da bahsedildiği üzere hidrojen krom

kaplamaya sertlik kazandırmaktadır. Sonuç olarak elektrolitik krom kaplamalarda hem akım yoğunluğu artışı hem de organik katalizör ilavesi kaplamanın aşınma direncini arttırdığını söylemek mümkündür. Bu çalışmada yapılan kaplamalarda, 20-NOC koşulunda 10-OC koşuluna göre daha fazla aşınmanın meydana gelmesi organik katalizör ilavesinin kaplamanın aşınma direncini arttırmada daha baskın rol oynadığını göstermiştir (Newby ve Jones, 1989).

4.6. Çizik Testi Sonuçları

Kaplamalara yapılan çizik testi yorumlamaları net bir standart bulunmamaktadır (Kocabaş, 2017). Bu nedenle krom kaplamalara uygulanan çizik testi sonrasında yüzeylerin optik mikroskop incelenerek yorumlamalar yapılmıştır (Delaunois ve Lienard, 2002). Şekil 4.10.a'da çizik testi sonrasında optik mikroskopla yapılan örnek bir inceleme gösterilmiştir. Yapılan bu incelemedeki temel amaç çizik kenarında ve çizik boyunca meydana gelen çiziğin yapısının karakterize edilmesi, çizik kenarında Chevron çatlaklarının oluşup oluşmadığı, bu çatlakların sünek ya da gevrek karakterden hangisini sergilediğinin incelenmesidir (Vitry ve Bonin, 2017). Bu incelemenin yanı sıra farklı şekilde hesaplamaları bulunan ve tanımsal olarak ise kaplamada meydana gelen ilk kritik çatlakın meydana geldiği yük değerini ifade eden L_C (Load critical) değerleri ölçülmüştür (Yünaçtı ve ark., 2021). Yapılan bu incelemelere ek olarak çizik testi sonrasında çizik başlangıcından çizik bitişine kadar yapılan üç boyutlu yüzey topografik ölçümleriyle, aynı uzunluk ve yük değerinde uygulanan çiziklerin hangi kaplama koşulunda nasıl bir değişim sergilediği karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.10. Krom kaplamalara ait (a) örnek optik mikroskop çizik incelemesi ve çizik testi sonrasında oluşan çiziklerin üç boyutlu haritalama görüntüleri, (b) penetrasyon derinliği-mesafe/yük değişim grafikleri

Kaplamaların çizik testi sırasındaki davranışı kaplamanın karakteristik yapısına göre şekillenmektedir. Krom kaplama sert ve gevrek bir kaplama olduğu için çizik testi sonrasında yapılan optik mikroskop görüntülerinde çok sayıda Chevron çatlaklarının olduğu görülmektedir. Öte yandan çizik testi kaplamanın altlık malzemeye olan uyumunu ve kaplamanın yapışma davranışı hakkında sağladığı bilinmektedir (Kocabaş, 2017; Kocabaş ve ark., 2019) Kaplamada meydana gelen çatlak oluşumuna rağmen kaplamanın bütünlüğü bozulmamıştır (Fontanesi ve ark., 2008).

Kaplamalar arasında en düşük L_C değeri 2,06 N ile 10-NOC koşulunda elde edilmiştir. Organik katalizör ilavesiyle bu değer 10-OC koşulunda 7,38 N'luk bir değere ulaşmıştır. Benzer durum 20-NOC ve 20-OC koşulları arasında da gözlemlenmiştir. 20-NOC'nin L_C değeri 4,86 N iken 20-OC'de 15,94 N'dur. Organik katalizör ilavesiyle kritik yük değerinde 3-4 kat bir artış meydana gelirken; akım yoğunluğunu artırılması durumunda bu artış 1,5-2 kat oranındadır. Bu durum aşınma testi sonuçlarında olduğu gibi kaplamaların aşınma ve çizilmeye karşı direncini arttırmada organik katalizör ilavesinin daha fazla bir etki sağladığı söylenebilir (Newby ve Jones, 1989).

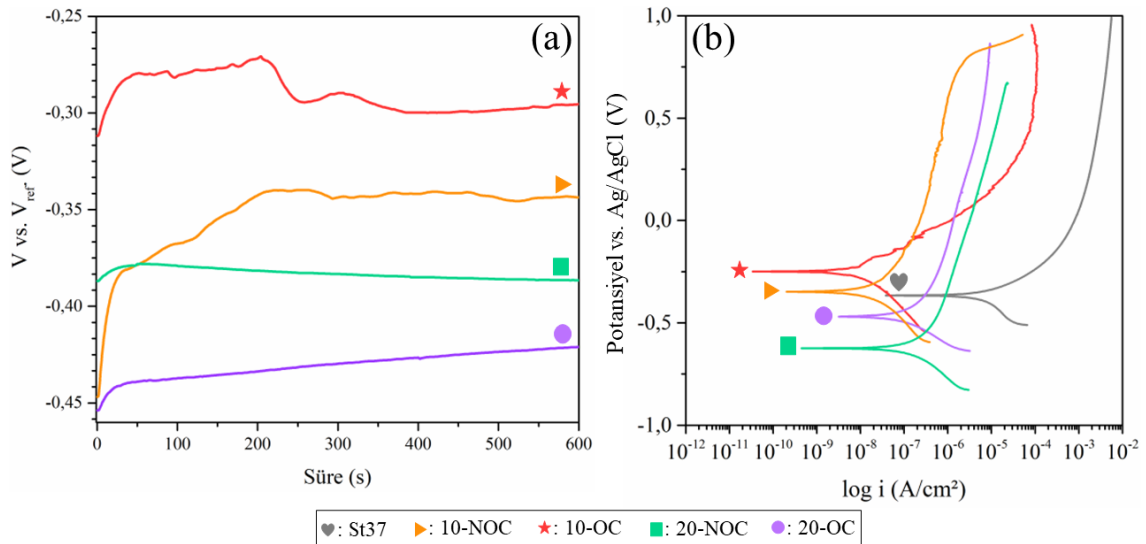
Üç boyutlu haritalama görüntüleri incelendiğinde 10-NOC koşulunda düşük yük değerlerinde çizilme davranışı başlarken 20-NOC'ya doğru daha yüksek yük değerlerinde çizik oluşumu başladığı görülmüştür. Kaplamaların aşınma direnci arttıkça kaplama üzerine yapılan çiziklerin batma derinliğinin de azalması beklenmektedir. Dört koşul içerisinde altlık malzemeye karşı geçişin en erken gözlemlendiği koşul 10-NOC'dir. Şekil 4.10'da yer alan penetrasyon derinliği-yük/mesafe grafiğinden de görüleceği gibi yüzeyden altlığa doğru en fazla inilen kaplama koşulu 10-NOC'dir. Bu koşulu sırasıyla 10-OC, 20-NOC ve 20-OC takip etmektedir.

Çizik testi sırasında kaplama yüzeyinin mekanik zorlama ve belirli bir yönde çizilmesi nedeniyle çizik bitiş noktasına doğru bir yığılma olayı meydana gelmektedir. Kaplamaların bu yığılma davranışı artan sertliğe bağlı olarak daha az düzeyde oluşacağı için kaplamalar arasında en düşük sertliğe sahip olan ve aşınma direnci en düşük 10-NOC koşulunda daha fazla yığılma görülürken bu koşulu sırasıyla 10-OC, 20-NOC ve 20-OC izlemektedir. Sonuç olarak artan sertlik ve aşınma direncine bağlı olarak kaplamanın deformasyonu zorlaşmakta ve daha az çizilme davranışı sergilenmektedir.

4.7. Korozyon Deneyleri

4.7.1. Elektrokimyasal korozyon deneyleri

Kaplamaların OCP ve PDP grafikleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Kaplamaların i_{kor} değerleri Tafel yöntemiyle hesaplanmıştır (Doruk, 2014). PDP eğrilerinden elde edilen E_{kor} , i_{kor} ve OCP deneylerinden elde edilen açık devre potansiyel değerleri Çizelge 4.1’de yer almaktadır.



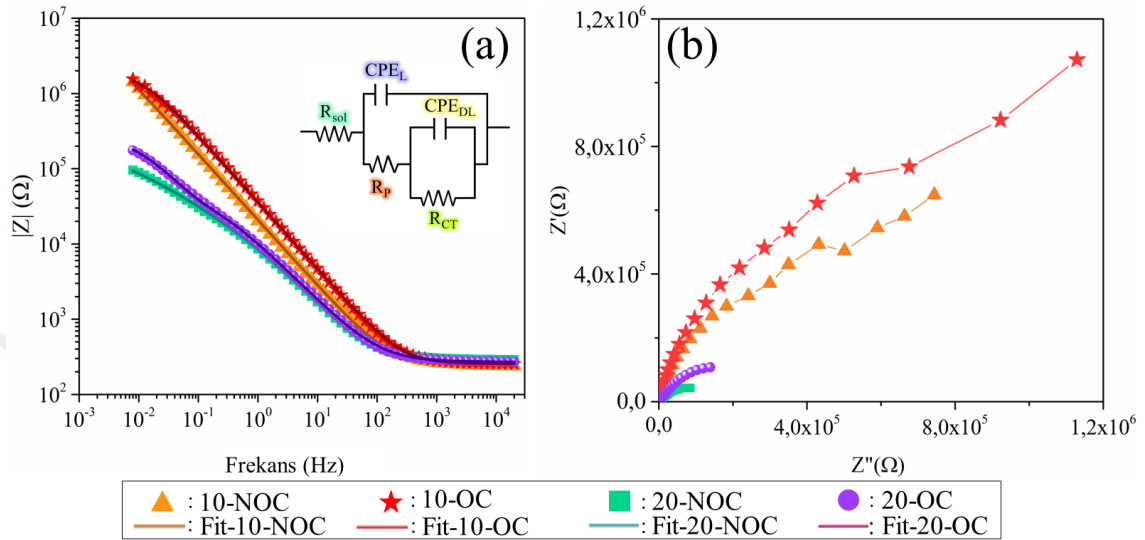
Şekil 4.11. Krom kaplamaların OCP eğrileri (a), St37 çeliği ve kaplamaların PDP eğrileri (b)

Çizelge 4.1. St37 çeliğinin ve krom kaplamalara ait OCP, E_{kor} ve i_{kor} değerleri

Numune	OCP (mV)	E_{kor} (mV)	i_{kor}
St37	-232	-298	2,66 μ A
10-NOC	-203	-348	8,25 nA
10-OC	-311	-249	4,01 nA
20-NOC	-329	-624	93,75 nA
20-OC	-386	-348	48,02 nA

Kaplamaların OCP ve E_{kor} değerleri birbirine yakın değerlerdedir. Organik katalizör ilavesiyle OCP ve E_{kor} değerlerinin pozitif yöne doğru kaydığı görülmüştür. Benzer şekilde i_{kor} değerleri de organik katalizör ilavesiyle azalmıştır. Tüm kaplamaların i_{kor} değerleri altlık St37 malzemesinin i_{kor} değerinden daha düşük değerdedir. Bu durum yapılan kaplamaların altlık malzemenin korozyon direncini arttırdığını göstermektedir.

Kaplamaların korozyon davranışlarını daha iyi karakterize etmek adına yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneylerinden elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir. Bode eğrilerinin Şekil 4.12’deki devre kullanılarak eşleştirilmesiyle elde edilen empedans verileri ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Kaplamalara ait Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri

Çizelge 4.2. Krom kaplamaların Şekil 4.12’teki eşdeğer devreyle fit edilen EIS verileri

Kaplama koşulu	10-NOC	10-OC	20-NOC	20-OC
R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	255,7	250,4	269,7	268,8
R_p ($k\Omega.cm^2$)	271	391	31,3	52,75
CPE_L ($\mu F.cm^{-2}.s^{\alpha_1}$)	11,64	6,94	23,90	21,35
α_1	0,90	0,92	0,79	0,81
CPE_{DL} ($\mu F.cm^{-2}.s^{\alpha_2}$)	11,43	4,42	48,24	32,41
α_2	0,67	0,94	0,74	0,93
R_{CT} ($k\Omega.cm^2$)	346,7	740	104,9	211,4

Kullanılan devrede R_{sol} çözelti direncini, R_p kaplamaların polarizasyon direncini, CPE_L kaplamanın kapasitansını, R_{CT} yüzeye elektron transferi sonucu gerçekleşen korozyona karşı direnci, CPE_{DL} ise kaplama ile elektrolit arasında oluşan çift tabakanın kapasitansını temsil etmektedir. Tüm kaplamaların R_{sol} değerleri birbirine yakın değerde çıkmıştır. Empedans verilerinde daha yüksek R_p ve daha düşük CPE_L değeri korozyona daha dirençli bir kaplama elde edildiğini ifade etmektedir. Kaplamaların empedans verileri incelenirse en düşük CPE_L ve en yüksek R_p değerinin 10-OC koşulunda elde edildiği görülmektedir. Öte yandan korozyon yük-transfer mekanizmasına bağlı olarak

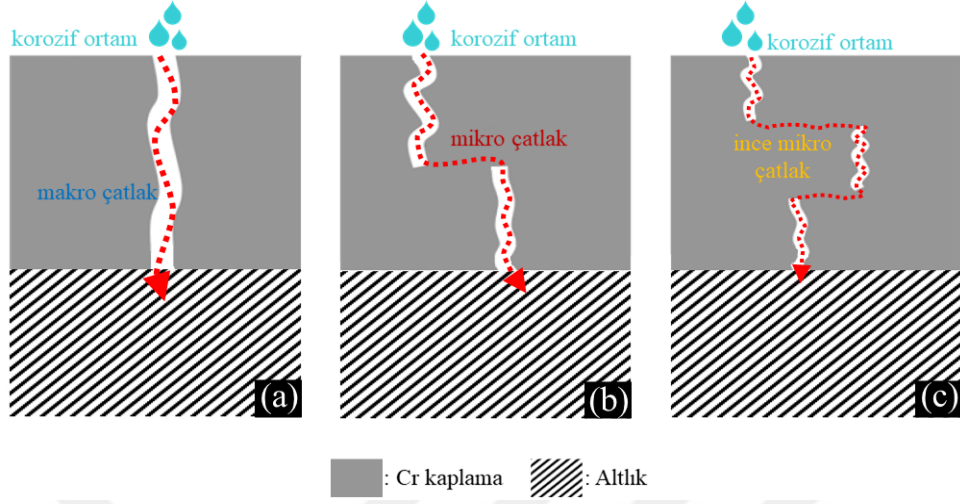
ilerlediği için daha yüksek R_{CT} ve daha düşük CPE_{DL} değerleri kaplamanın daha koruyucu bir davranışa sahip olduğunu gösterir. Bu durum göz önüne alındığında da yine en iyi koşulun 10-OC olduğu sonucu çıkmaktadır.

Krom kaplamaların korozyon direncini etkileyen en önemli faktör mikro çatlakların yoğunluğu ve dağılım şeklidir. Kaplama banyosuna ilave edilen organik katalizör, daha çok sayıda mikro çatlak oluşumu yaratmakla beraber bu çatlaklarını daha sığ ve yüzeysel bir morfolojide oluşmasını sağlamaktadır. Şekil 4.4'teki enine kesit görüntüleri incelendiğinde 10-NOC'den 20-OC koşuluna doğru gidildikçe (10-NOC, 10-OC, 20-NOC, 20-OC sırasıyla) mikro çatlak sayısında bir artış görülmektedir. Ancak organik katalizörsüz kaplamalarda mikro çatlaklar altlık malzemeye doğru dikey morfolojide oluşurken organik katalizör ilavesiyle daha yayvan ve enine doğru bir büyüme sergilemektedirler. Bu durum hem 10-OC ve 10-NOC arasında hem de 20-OC ve 20-NOC arasında yukarıda yorumlanan empedans verileriyle doğrulanmaktadır. Öte yandan akım yoğunluğu artışına bağlı olarak da korozyon direncinde bir azalmanın meydana geldiğini söylemek mümkündür. Bunun nedeni Bölüm 2.4'de de anlatıldığı gibi artan kaplama kalınlığının mikro çatlak oluşumunu teşvik edici bir mekanizmasıdır. Empedans verilerinde de 10-OC ile 20-OC ve 10-NOC ile 20-NOC koşulları kıyaslanırsa daha düşük akım yoğunluklarının kullanılan koşulların korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Yapılan OCP, PDP ve EIS deneyleri sonucunda krom kaplamanın altlık malzemenin korozyon direncini arttığı görülmekle beraber yüzeyde mikro çatlak oluşumundan dolayı kalın kaplama kalınlıklarında koruyuculuk etkisinin zayıfladığı görülmüştür. Bu gibi durumlar nedeniyle krom kaplamanın çok katmanlı kaplama şeklinde uygulamaları söz konusudur. Bu çok katmanlı kaplamalara örnek olarak nikel üzerine krom ya da krom üzerine nitrürleme yapılması örnek verilebilir. Kocabaş ve arkadaşları krom kaplanmış 1010 ve 1040 çeliği üzerine yaptığı nitrürleme ve nitrokarbürleme işlemleri sonrasında korozyon direncinin yüzeyde oluşan nitrür tabakasına bağlı olarak arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır (Danışman ve ark., 2015; Kocabaş ve ark., 2015).

Kaplamalarda artan kaplama kalınlığı değerinin kaplamanın korozyon direncini arttırdığı bilinmektedir. Ancak bu direnç sadece kalınlığa bağlı olmayıp kaplamanın karakteristiğinden de etkilenmektedir. Atotech'in teknik raporunda yer alan mikro çatlak tipleri Şekil 4.13'te görülmektedir (Atotech, 2016). Bu mikro çatlak şekilleri baz

alınarak Şekil 4.4'te yer alan enine kesit görüntüleri incelendiğinde elde edilen kaplamalardaki çatlakların, ince mikro çatlaklar şeklinde bulunduğu görülmektedir.

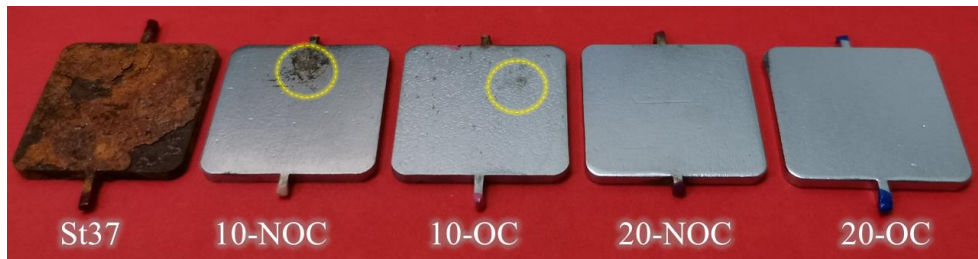


Şekil 4.13. Krom kaplamada oluşan çatlakların şekilsel olarak sınıflandırılması (a) makro, (b) mikro, (c) ince mikro çatlak (Atotech, 2016)

4.7.2. Tuz püskürtme testi sonuçları

Kaplamaların ve altlık St37 çeliğinin tuz püskürtme testi sonrasındaki görselleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Krom kaplamaların korozyon direnci yüksek olan kaplamalar arasında yer almaktadır ve krom kaplamaların sulu, atmosferik, alkali, organik asit içeren ortamlarda korozyona dirençli olduğu bilinmektedir (Zitko ve ark., 2010). Bu çalışmada tuz püskürtme testi için endüstride en çok kullanılan % 5'lik NaCl ortamı tercih edilmiştir.

Krom kaplamalara ve St37 çeliğine yapılan tuz püskürtme testi sonrasında 10-NOC ve 10-NOC koşulunda kırmızı pas oluşumu gözlemlenirken 20-NOC ve 20-OC koşullarında herhangi bir pas oluşumu meydana gelmemiştir. Bu durumun kaplamaların kalınlığına bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir. St37 çeliğinin tüm yüzeyi korozyona uğramış ve kırmızı renkli pas oluşumu meydana gelmiştir.

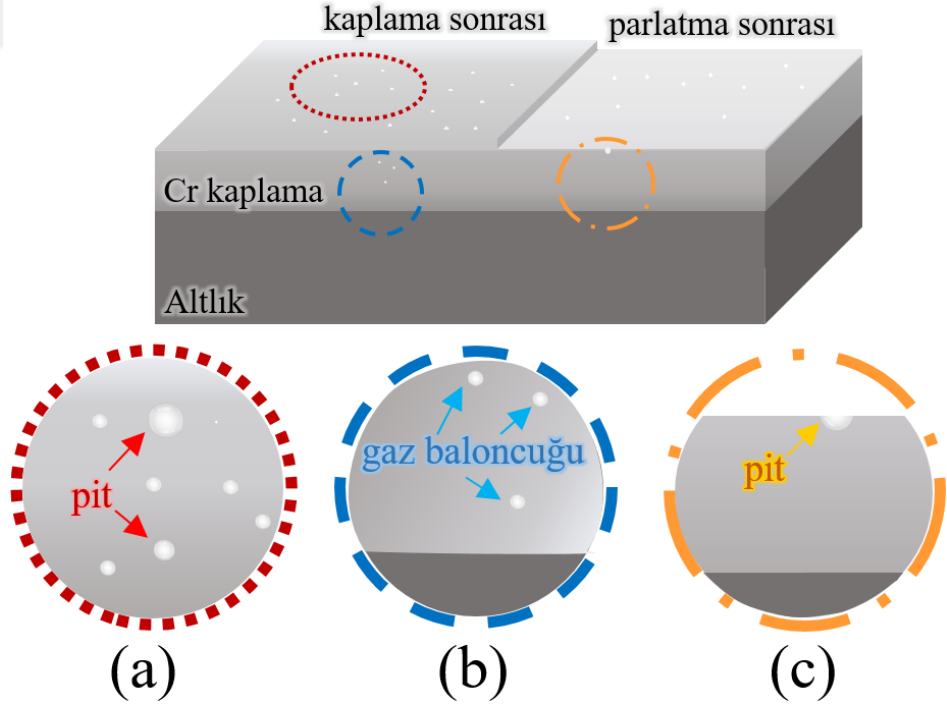


Şekil 4.14. Krom kaplamaların ve St37 çeliğinin 120 saat % 5'lik NaCl ortamında tuz püskürtme testi sonrasındaki yüzey görüntüleri

4.8. Pit Oluşumu

Bölüm 2.5'te anlatıldığı gibi çukur (pit) hatası oluşumu krom kaplamalarda yaygın bir şekilde karşılaşılan kaplama hatalarındandır (Zitko ve ark., 2010). Pit oluşumu özellikle piston, hidrolik gibi aşındırıcı yüklemelerle çalışılan sistemlerde istenmeyen bir durumdur. Çünkü bu parçalarda oluşan pitler çalışma sırasında basınç farklılıklarına yol açarak çalışma verimini düşürmektedir ve aynı zamanda parlak görüntüye sahip olması istenen kaplamalarda görselliği bozmaktadır (Jones, 1994; Tanthadiloke ve ark., 2014). Kayahan Hidrolik'te karşılaşılan pit oluşumunun gerçekleştiği banyo koşulları 20-NOC ve 20-OC koşullarıyla aynı olduğu için bu iki koşulda kaplanan ve pit oluşan silindirik yüzeylerde karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Pit oluşumu bu iki koşulun her ikisinde de oluşmasına rağmen organik katalizör ilavesi yapılan 20-OC koşulunda daha fazla sayıda oluşmaktadır.

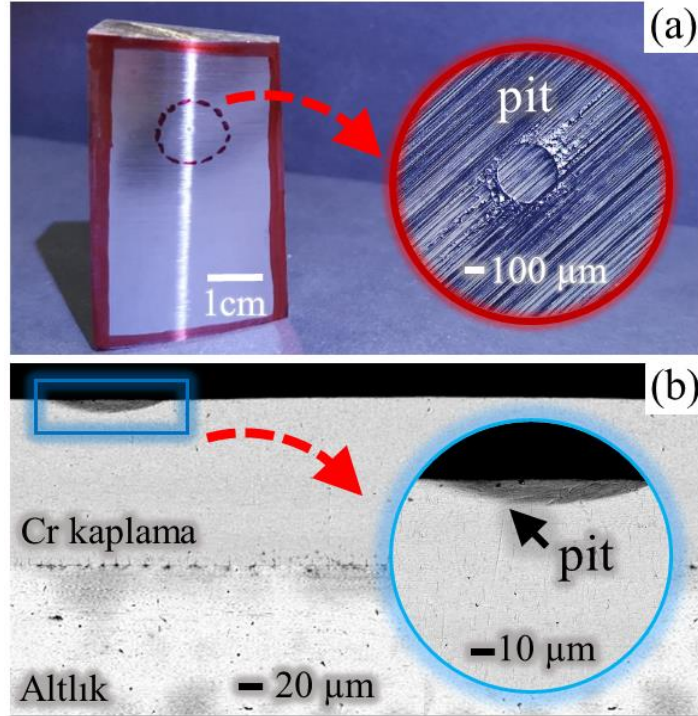
Pit oluşumları oluşum mekanizması açısından aynı olmasına karşın kaplamanın farklı noktalarında meydana gelmesi nedeniyle farklı şekilde isimlendirilmektedirler. Şekil 4.15'te üç farklı konumlarda bulunan pitlerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.15. Krom kaplanmış parçalarda kaplama sonrasında oluşan (a), gaz baloncuğu şeklinde oluşan (b) ve parlatma sonrası ortaya çıkan (c) pitlerin şematik gösterimi

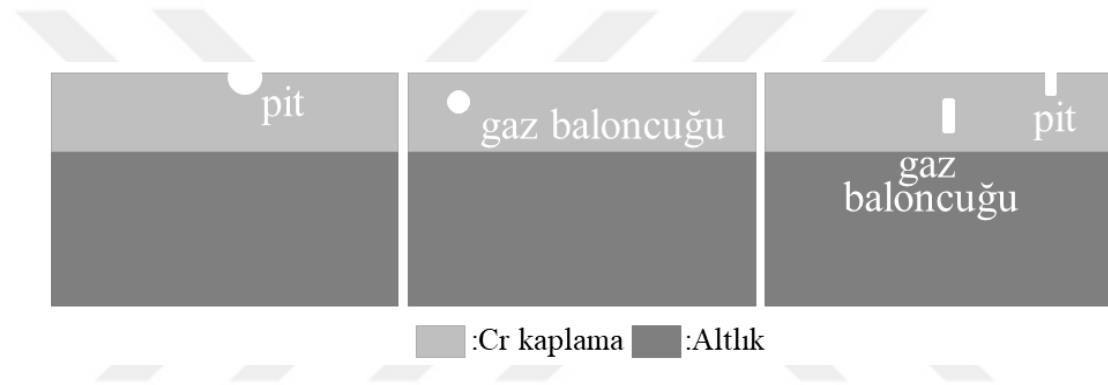
Oluşan pit ve gaz baloncuğu hataları kaplama sırasında meydana gelen hidrojenin kaplama yüzeyinde tutunması ya da kaplama devam ederken kaplama içerisinde hapsolması sonucu oluşmaktadır. Şekil 4.15.a'da kaplama sonrasında gözle görünebilir boyutta olan pit oluşumu gösterilmiştir. Şekil 4.15.b'de ise oluşan hidrojen kaplama içerisinde hapsolarak gaz baloncuğu şeklini almaktadır (Araujo ve ark., 2019). Krom kaplama sonrasında daha parlak bir görüntü elde edebilmek adına kaplama sonrasında bitirme işlemi olarak mekanik parlatma yapılmaktadır. Bu mekanik parlatma işlemi, krom kaplanmış parçalarda yüzey pürüzlülüğü azaltılarak daha parlak bir görünüm elde etmek için endüstriyel olarak yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Lindsay ve James, 1998). Bu işlemle kaplama içerisinde küresel baloncuk (bubble) şeklinde hapsolmuş hidrojen gazı pit şeklinde Şekil 4.15.c'de olduğu gibi yarı-küresel şekilde görünür hale gelmektedir. Farklı bir deyişle pitler hidrojenin kaplamanın dış tabakasına tutunmuş hali iken gaz baloncukları kaplama içerisinde kalmış formudur. Gaz baloncukları mekanik parlatma sonrasında dış tabakaya ulaşarak pit halini almaktadır (Mandich, 2000).

Oluşan pitlerin boyutları ve konumları hakkında yorumlamalar yapabilmek adına yüzeyde ve kaplama içerisinde oluşan pitlerin yaklaşık boyutları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla optik mikroskop ve SEM ile incelemeler yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 4.16'da görülmektedir.



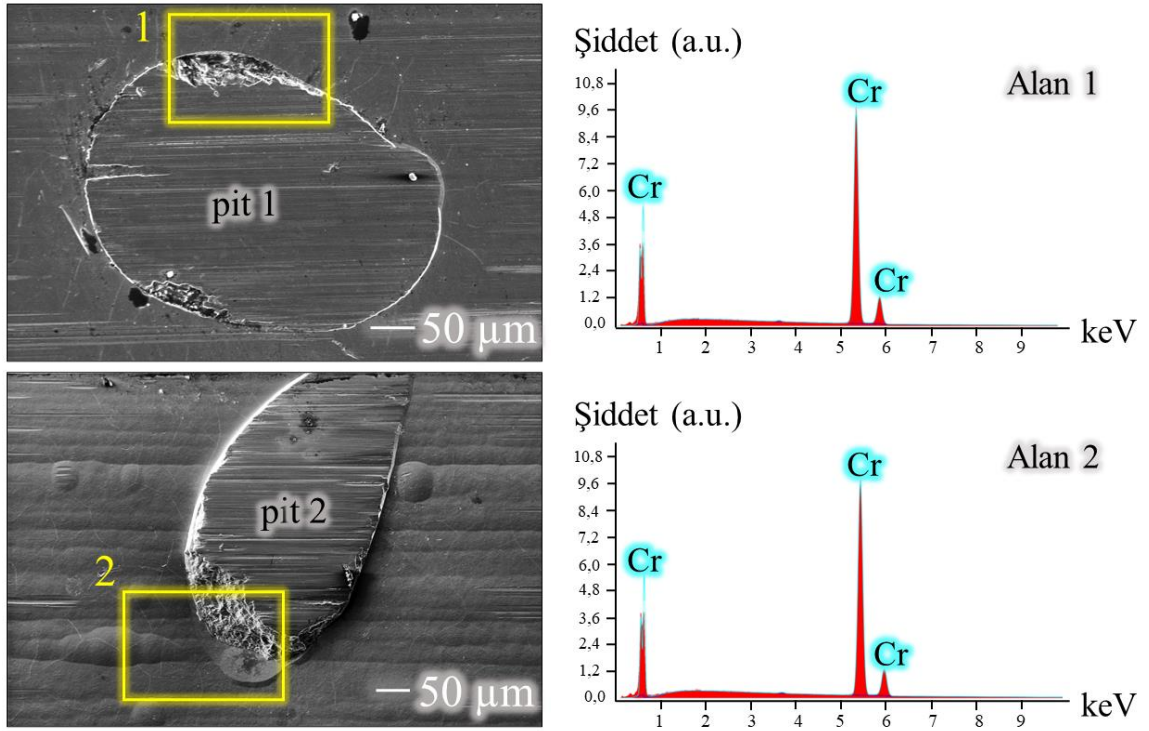
Şekil 4.16. Krom kaplama yüzeyinde oluşan bir pitin (a) yüzey (b) enine kesit görüntüsü

Gaz baloncuğu şeklinde oluşan pitlerin kaplama içerisinde nispeten ne kadarlık bir genişliğe sahip olduğunu karakterize edebilmek adına bu bölge gözle görünür şekilde fark edilinceye kadar zımparalanıp parlatılarak enine kesit SEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.16'daki enine kesit görüntüsüne bakılacak olursa, pitin kaplama içerisinde kaldığını altlık-kaplama ara yüzeyinde oluşmadığı derinliğinin ise en az 6-7 μm civarında olduğu söylenebilir. Öte yandan yüzeyde oluşan pitlerin genişliğinin 100-250 μm aralığında değişmektedir. Mandich'in yaptığı çalışmada pit oluşumunun farklı geometrielerde ve farklı kaplama yüzeylerinde oluşabildiği anlatılmaktadır (Mandich, 2000). Pit oluşumu hem kaplamanın en dış tabakasında hem de kaplama içerisinde ya da bu iki şeklin kombinasyonu şeklinde meydana gelebilmektedir (Araujo ve ark., 2019). Şekil 4.17'de bu çalışmadaki benzer pit geometrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Literatürde benzer geometriye sahip pit oluşumları (Mandich, 2000)

Bu tez çalışmasında, pit oluşumu üzerinde incelenen faktör, aynı akım yoğunluğunda kaplanmış parçalarda organik katalizör ilavesidir. Çünkü aynı koşullarda kaplanan fakat organik katalizör ilaveli banyolarda yapılan kaplamalarda daha fazla pit oluşumu gözlemlenmiştir. Kaplama sonrasında hem kaplandığı haliyle pit oluşan yüzeylerden hem de bitirme işlemi yapılmamış yüzeylerden örnekler alınmıştır. Mekanik parlatma işlemi sonrasında yüzeyde oluşan pitler yok olurken kaplamanın altından yeni pitlerin gözle görünür hale geldiği gözlemlenmiştir. Oluşan pitlerin herhangi bir ikincil faz üzerinde ya da belirli bir bölge üzerinde yoğunlaşp yoğunlaşmadığını karakterize etmek amacıyla 20-OC koşulunda kaplanmış silindirin parlatma yapılan ve kaplandığı haliyle pit gözlemlenen noktalardan EDS analizi alınmıştır. Şekil 4.18'de işaretlenmiş alanlardan alınan EDS sonuçları görülmektedir. EDS analizleri, pit oluşan bölgelerin tamamen Cr elementinden oluştuğunu göstermektedir. Bu durumda pit oluşumunda herhangi bir seçimli bölge bulunmadığını diğer bir deyişle rastgele bir oluşum meydana geldiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.18. (1) Mekanik parlatma işlemi uygulanan, (2) kaplanmış yüzeyde oluşan pit bölgesinden alınan EDS analizi sonuçları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Artan akım yoğunluğu ve organik katalizör ilavesine bağlı olarak daha kalın, daha sert, aşınmaya-çizilmeye daha dirençli kaplamalar elde edilmiştir.
- Organik katalizör ilavesi oluşan mikro çatlakların daha sık ve yüzeysel kalmasını sağlayarak kaplamaların korozyon direncini iyileştirici bir etki sağlamıştır. Bu nedenle organik katalizör ilaveli kaplamalar, ilavesiz olanlara göre korozyona karşı daha dirençlidir. Öte yandan artan kaplama kalınlığıyla mikroçatlak sayısında meydana gelen artış nedeniyle kaplamaların koruyucu etkisinde azalma gözlemlenmiştir. Dört koşul arasından en iyi korozyon direnci daha düşük akım yoğunluğunda organik katalizör ilaveli banyoda kaplanan koşulda elde edilmiştir.
- Endüstriyel krom kaplama koşullarına benzer bileşime sahip koşullarda yapılan kaplamaların farklı noktalarında pit ve gaz baloncuğu oluşumları gözlemlenmiştir. Oluşan pitler herhangi bir tercihli alan seçmeksizin oluşurken, mekanik parlatma işlemi küresel şekilli gaz baloncuklarını yarı-küresel pit haliyle görünür hale getirmektedir. Organik katalizör ilavesi daha fazla hidrojen oluşumuna yol açarak pit oluşumunu hızlandırmıştır.

5.2. Öneriler

- Artan kaplama kalınlığı sertlik, aşınma ve çizilme direncini artırırken kaplamaların yüzeyinde mikro çatlak oluşumunu arttırdığı için korozyon direncini azaltmaktadır. Hem sert ve aşınmaya dirençli hem de korozyon direnci iyi bir kaplama elde edebilmek için kaplama kalınlığının optimum kalınlıkta seçilmesi gerekmektedir.
- Kaplanacak yüzeylere yapılan ön işlemler kaplama kalitesini önemli ölçüde etkilediği için bu işlemlerin mümkün olan en efektif şekilde tamamlanması kaplama sonrasında elde edilen yüzey kalitesini de arttıracaktır. Özellikle krom kaplama gibi mikro atım gücü düşük kaplamalarda bu işlemler daha detaylı yapılmalıdır.
- Elektrolitik krom kaplamalarda banyo parametre ile kaplama karakteristiği arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Kaplamanın çalışma koşullarına bağlı olarak istenilen özellikleri elde etmek için kaplama parametrelerinin doğru seçilmesi ve kaplama prosesinde kullanılan ekipmanlarının kontrolünün belirli periyotlarda yapılması gerekir.
- Pit oluşumu olayı hidrojen çıkışını artırıcı faktörlere bağlı olarak değişim gösterdiği için, bu hatanın meydana gelmemesi daha yavaş kaplanması ya da hidrojen çıkışının efektif bir şekilde gerçekleştirilebilmesi gerekir. Organik katalizör ilavesi de benzer şekilde hidrojen çıkışını artırıcı bir parametre olduğunda kaplama banyolarında kullanılan organik katalizör miktarının optimizasyonunun yapılması pit oluşumunun azaltılmasına yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Alp, A., Arıkan, M. M., Aslanoğlu, Z., Çelik, E., Elkoca, O., Erdem, G., Karakaş, Y. 2006, Çelik Yüzeylerin Kaplanması, Karakaş, Y., Soykan, H., Mahmutoğlu, M., Z., Aslanoğlu, Z., *Ereğli Teknoloji ve Bilim Serisi*, Ereğli, 1-8.
- Araujo, L. S., Almeida, L. H., Santos, D. S., 2019, Hydrogen Embrittlement of a Hard Chromium Plated Cylinder Assembly, *Engineering Failure Analysis*, 103, 259-265.
- Atotech, 2016, Hardchrom en de Alternatieven Karakteristieken-Applicaties van Hardchrom, *Atotech*, 1-28.
- Bergensstof Nielsen, C., Leisner, P., Horsewell, A., 1998, On Texture Formation of Chromium Electrodeposits, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(2), 141-150.
- Branstead, M., Bieler, C., 2009, Technically Speaking : Trivalent Chromium for a New Generation, *Metal Finishing*, 107(1), 27-31.
- Broitman, E., 2017, Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview, *Tribology Letters*, 65(1), 13-18.
- Danışman, M., Kocabaş, M., Cansever, N., 2015, Diffusion Characteristics of Plasma Nitrided Hard Chromium on AISI 1010 Steel, *Materials Testing*, 57(5), 443-446.
- Davies, G. R., 1973, Effect of Current Source on the Properties of Chromium Electroplate, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 51(1), 47-55.
- Delaunois, F., Lienard, P., 2002, Heat Treatments for Electroless Nickel-Boron Plating on Aluminium Alloys, *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3), 239-248.
- Dennis, J. K., Such, T. E., 1993, Nickel and Chromium Plating, *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, 205-244.
- Drela, I., Szykarczuk, J., Kubicki, J., 1989, Electrodeposition of Chromium from Cr (III) Electrolytes in the Presence of Formic Acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19(6), 933-936.
- Doruk, M., 2014, Metalik Malzemeler ve Korozyon, *Korozyon Derneği*, Ankara, 51-60.
- Dubpernell, G., 1977, Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Solutions : Chapter The Catalyst Balance, *Permagon Press*, USA, 21-35.
- Dubpernell, G., 2012, History of Chromium Plating, *National Association for Surface Finishing*, 99(11), 84-91.
- Efimov, E. A., Tok, L. D., 1999, Effect of Methanesulfonic Acid on Chromium Electrodeposition, *Russian Journal of Electrochemistry*, 36(1), 90-92.

- Eliasz, N., Uhlig, H. H., 2002, High Efficiency Aeronautical Hard Chromium Platings, *Materials Technology*, 17(2), 81-86.
- Erikson, M., 2014, Sliding Wear Performance of Electroplated Hard Chromium and Autocatalytic Nickel-Phosphorus Coatings at Elevated Temperatures, Yüksek Lisans Tezi, *Karlstads University The Faculty of Health Science and Technology*, Karlstads,7-11.
- Fontanesi, C., Giovanardi, R., Cannio, M., Soragni, E., 2008, "Chromium Electrodeposition from Cr(VI) Low Concentration Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(4), 425-436.
- Fox, J., 2009, Technically Speaking : Testing Methods for Electroplating Baths, *Metal Finishing*, 107(7-8), 20-22.
- Gabe, D. R., Wilcox, G. D., Carter, V. E., 2010, General Principles of Protection by Coatings, *Metallic and Inorganic Coatings*, 2, 2519-2531.
- Gardam, G. E., 2017, Chromium Plating, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 4(1), 113-128.
- Hall, T., Taylor, E. J., Inman, M., 2010, Functional Trivalent Chromium Electroplating, *National Association for Surface Finishing*, 2(10), 42-48.
- Han, Q., Qu, Z., Wang, P., Bi, G., Qu, G., 2020, Applications of Micro-Indentation Technology to Estimate Fracture Toughness of Shale, *Materials*, 13(18), 1-15.
- Hoare, J. P., 1989, An Electrochemistry Mystery Story : A Scientific Approach Chromium Plating, *National Association for Surface Finishing*, 76(9), 46-52.
- Jones, A. R., Ringholz, C., 2002, Analysis of Functional Chromium Electrodeposits, *Surface & Coatings Technology*, 344-355.
- Jones, A. R., 1994, Eliminating Substrate Defects, *Plating and Surface Finishing*, 81(10), 14-17.
- Karthikeyan, S., Jeeva, P. A., Raja, K., Arun, K., Aravindh, K., 2018, An Eco- Friendly Process on the Improvement of Hardness and Corrosion Resistance Characteristics of Trivalent Hard Chromium Electrodeposition, *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 13085-13089.
- Kern, R., 2005, Servicing a Hard Chromium Plating Operation, *National Association for Surface Finishing Annual Technical Conference 2005*, 6651(630), 788-808.
- Kocabas, M., 2012, Elektrolitik Sert Krom Kaplanmış 1010 ve 1040 Çelik Yüzeylerin Nitrülenmesi ve Nitrokarbürülenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 91-95.
- Kocabaş, M., 2017, Ön İşlemlenmiş Akımsız Nikel ve Bor Nitrit Takviyeli Akımsız Nikel Kaplanmış Anodize Alüminyum Yüzeylerin Özellikleri, Doktora Tezi, *Yıldız*

Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 91-95, 4-6.

- Kocabaş, M., Danişman, M., Cansever, N., Ülker, Ş. 2015, Effect of Plasma Nitriding Time on Surface Properties of Hard Chromium Electroplated AISI 1010 Steel, *Materials Testing*, 57(5), 437-442.
- Kocabaş, M., Örnek, C., Curioni, M., Cansever, N., 2019, Nickel Fluoride as a Surface Activation Agent for Electroless Nickel Coating of Anodized AA1050 Aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, 364, 231-238.
- Kornosky, R., Lindsay, J. H., 2007, An Overview of Hard Chromium Plating using Trivalent Chromium Solutions, *Plating and Surface Finishing*, 94(2), 12-13.
- Kornosky, R., Lindsay, J. H., 2011, Non-PFOS, Permanent Mist Suppressants for Hard Chromium Plating, Decorative Chromium Plating and Chromic Etch Applications, *Plating and Surface Finishing*, 98(2), 10-17.
- Liang, A., Li, Y., Liang, H., Ni, L., Zhang, J., 2017, A Favorable Chromium Coating Electrodeposited from Cr(III) Electrolyte Reveals Anti-Wear Performance Similar to Conventional Hard Chromium, *Materials Letters*, 189, 221–224.
- Lindsay, J., James, H. 1998, Decorative & Hard Chromium Plating, *Plating and Surface Finishing*, 95(11), 46–48.
- Mandich, N. V., 1999, Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Electroplating , Part V, *Metal Finishing*, 5, 30–34.
- Mandich, N. V., 2000, Troubleshooting Decorative Electroplating Installations - Part 3: Pores, Spotting-out, Pits, Peeling & Blistering, *Plating and Surface Finishing*, 87(12), 74–79.
- Mandich, N. V., 2003, Surface Preparation of Metals Prior to Plating, *Metal Finishing*, 101(9), 8–10.
- Mandich, N. V., Snyder, D., 2010, Modern Electroplating : Electrodeposition of Chromium, *John & Wiley Sons*, New Jersey, 205-240.
- McCormick, M., Dobson, S. J, 1987, Characteristics and Properties of Electrodeposited Chromium from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(2), 303–314.
- Miura, Y., Yokota, S., Fukai, Y., Watanabe, T., 2005, Hydrogen Dissolution and Structural Changes in Electrodeposited Cr Films, *Materials Transactions*, 46(5), 963–968.
- Nahorniak, M., Eliason, P., 2012, Trivalent Chromium Plating Conversion Case Study, *Toxic Use Reduction Institute*, 1–8.
- Nascimento, M. P., Voorwald, H. J. C., 2008, The Significance and Determination by Image Analysis of Microcrack Density in Hard Chromium Plating, *Plating and*

Surface Finishing, 95(4), 36–42.

Newby, K. R., 1994, ASM Handbook, Cilt 5 : Surface Engineering, Industrial (Hard) Chromium Plating, ASM, USA, 1446-1471.

Newby, K. R., 1999, Functional Chromium Plating, *Metal Finishing*, 97(1), 227–238.

Newby, K. R., Jones, A. R., 1989, Hardness and Wear Characteristics for A New Non-Fluoride High Efficiency Chromium Plating Chemistry, *Journal of Materials Engineering and Manufacturing*, 98(1989), 763–769.

Obaid, N., Sivakumaran, R., Lui, J., Okunade, A., 2013, *Comsol*, Boston, Modelling the Electroplating of Hexavalent Chromium, 1-6.

Patton, N., 2014, Greener Hard Chromium Plating, *National Association for Surface Finishing*, 78(10), 1–17.

Podgornik, B., Massler, O., Kafexhiu, F., Sedlacek, M., 2018, Crack Density and Tribological Performance of Hard-Chrome Coatings, *Tribology International*, 121, 333–340.

Poulsen, P. B., Jensen, A. A., 2005, More Environmentally Friendly Alternatives to PFOS Compounds and PFOA, *Danish Ministry of the Environment*, 1-162.

Poulsen, P. B., Jensen, A. A., Møller, P., 2011, Substitution of PFOS for Use in Non-decorative Hard Chrome Plating, *Danish Ministry of the Environment*, 1-22.

Prado, P., 1986, Advances in the Theory and Practice of Chromium Plating, Doktora Tezi, Sheffield University, *Department of Metallurgy*, 1-184.

Protsenko, V. S., Danilov, F. I. 2014, Chromium Electroplating from Trivalent Chromium Baths as an Environmentally Friendly Alternative to Hazardous Hexavalent Chromium Baths: Comparative Study on Advantages and Disadvantages, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(6), 1201–1206.

Renz, R. P., Fortman, J. J., Taylor, E. J., Inman, M. E., Miller, P., 2003, *Environmental & Process Excellence*, Clayton, A Functional Trivalent Chromium Process to Replace Hexavalent Chromium Plating, 196-207.

Salvador, B. R., Jilberto, P. F., Marcelo Jara, V., Jacqueline Cuevas, S., Rodrigo Egaña, A., 2008, Study of the Effect of Temperature on the Hardness, Grain Size, and Yield in Electrodeposition of Chromium on 1045 Steel, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53(1), 1440–1443.

Samfa, 2008, *Metal Finishing Handbook*, 1-30.

Samfa, 2010, *Products Finishing Magazine*, 94(11), 1-6.

Sarraf, S. H., Soltanieh, M., Aghajani, H., 2016, Repairing the Cracks Network of Hard Chromium Electroplated Layers using Plasma Nitriding Technique, *Vacuum*, 127, 1-9.

- Schario, M., 2008, Technically Speaking : Decorative Trivalent Chromium Plating, *Metal Finishing*, 106(6), 66-68.
- Snavely, C. A., 1947, A Theory for the Mechanism of Chromium Plating : A Theory for the Physical Characteristics of Chromium Plate, *Transactions of The Electrochemical Society*, 92, 537-577.
- Snavely, C. A., 1947, The Theory for the Mechanism of Chromium Plating : The Theory for the Physical Characteristic of Chromium Plate, Doktora Tezi, Ohio State University, Ohio, 1-98.
- Snyder, D. L., 2012, Technically Speaking : Decorative Chromium Plating Basics, *Metal Finishing*, 110(2), 14–21.
- Hopwood D., 2012, 80th Universal Metal Finishing Guidebook, Snyder, D. L., Barlowe, G., *Metal Finishing Magazine*, USA, 293-313.
- 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(1–3), 219-222.
- Survilienė, S., Nivinskienė, O., Češunienė, A., Selskis, A., 2006, Effect of Cr(III) Solution Chemistry on Electrodeposition of Chromium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(6), 649-654.
- Svenson, E., 2006, DuraChrome Hard Chromium Plating, *Plating Resources*, (321), 1-40.
- Tanthadiloke, S., Kittisupakorn, P., Mujtaba, I. M., 2014, Modelling and Design a Controller for Improving the Plating Performance of a Hard Chromium Electroplating Process, *Computer Aided Chemical Engineering*, 805-810.
- Temelkuran, T., 1997, Elektroliz ile Nikel Krom Kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Torres-González, J., Benaben, P., 2003, Study of the Influence of Electrolyte Chemical Composition on the Properties of Chromium Electrodeposits - Microstructure, Crystallographic Texture, Residual Stress, and Microhardness, *Metal Finishing*, 101(6), 107-116.
- Tsai, R., Wu, S., 1991, Influence of Pulse Plating on the Crystal Structure and Orientation of Chromium, *Journal of The Electrochemical Society*, 138(9), 2622–2626.
- Üneri, S., 2011, Korozyon ve Önlenmesi, *Korozyon Derneği*, Ankara, 270-278.
- Vidal, M., Ostra, M., Imaz, N., García-Lecina, E., Ubide, C., 2016, Analysis of SEM Digital Images to Quantify Crack Network Pattern Area in Chromium Electrodeposits, *Surface and Coatings Technology*, 285, 289-297.

- Vitry, V., Bonin, L., 2017, Increase of Boron Content in Electroless Nickel-Boron Coating by Modification of Plating Conditions, *Surface and Coatings Technology*, 311, 164-171.
- Vitry, V., Kanta, A. F., Delaunois, F., 2012, Application of Nitriding to Electroless Nickel-Boron Coatings: Chemical and Structural Effects; Mechanical Characterization; Corrosion Resistance, *Materials and Design*, 39, 269-278.
- Wade, W. H., Yntema, L. F., 1938, The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salt Solutions, *Transactions of The Electrochemical Society*, 74(1), 461.
- Yli-Pentti, A., 2014, Electroplating and Electroless Plating, *Comprehensive Materials Processing*, 4, 288-291.
- Yunacti, M., Alexandre, M., Staia, M. H., Montagne, A., Vitry, V., 2021, Characterization of Electroless Nickel-Boron Deposit from Optimized Stabilizer-Free Bath, *Coatings*, 11(5), 576.
- Zarnitz, C. E., 1999, Chemical-Resistant Tanks and Linings, *Metal Finishing*, 97(1), 667-678.
- Zhu, Z., Wang, S., Qu, N., Zhu, D., 2016, Electrodeposition, Assisted by Abrasive Polishing, of Crack-Free Hard Chromium with Compressive Stress, *Philosophical Magazine Letters*, 96(6), 205-211.
- Zitko, L., Cushine, G., Rand, T., 2010, Hard Chrome Plating Training Course, *National Center for Manufacturing Sciences*, Atlanta