

**PEO YÖNTEMİ İLE AA2014 ALAŞIMI  
ÜZERİNE h-BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOKOMPOZİT  
KAPLAMALARIN BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL  
VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU**

**Taha Çağrı ŞENOCAK**

**Yüksek Lisans Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilim Dalı**

**Doç. Dr. Ersin ARSLAN**

**2015**

**Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PEO YÖNTEMİ İLE AA2014 ALAŞIMI ÜZERİNE h-BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL  
VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

**Taha Çağrı ŞENOCAK**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Malzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2015**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

PEO YÖNTEMİ İLE AA2014 ALAŞIMI ÜZERİNE h-BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL VE  
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Doç. Dr. Ersin ARSLAN danışmanlığında, Taha Çağrı ŞENOCAK tarafından hazırlanan bu çalışma 02/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı – Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ahmet GÜRAL

İmza

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 09.07.2015 tarih ve 27/905 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PEO YÖNTEMİ İLE AA2014 ALAŞIMI ÜZERİNE h-BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Taha Çağrı ŞENOCAK

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ersin ARSLAN

Alüminyum (Al) ve alaşımları, yüksek dayanım-ağırlık oranı, iyi döküm özelliği ve düşük termal genleşme özelliklerinden dolayı otomotiv ve havacılık sektöründe önemli bir yere sahiptir. Al ve alaşımları üzerinde doğal olarak oluşan pasif oksit tabakası onları aşınma ve korozyona karşı korumasına rağmen bu karakteristik özellikleri agresif çevrelerde çokta yeterli olmamaktadır. Birçok yüzey iyileştirme işlemleriyle Al ve alaşımlarının aşınma özellikleri artırılarak uygulama alanları genişletilmektedir. Bu işlemler arasında plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi kullanılarak büyütülen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalar Al ve alaşımlarının aşınma ve korozyon özellikleri üzerinde önemli katkılar sağlamaktadır. Bununla birlikte sert seramik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakasının yüksek abrazyon aşınma davranışından dolayı aşınma oranındaki hızlı artış bu kaplamalar için ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, AA2014 alaşımının tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, PEO yöntemi kullanılarak katı yağlayıcı özelliğe sahip h-BN nanopartiküller içeren bir elektrolit içerisinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamalar büyütüldü. Kaplamalar parametrelerinin farklı seviyelerinde TaguchiL<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) deney tasarımı yöntemine göre büyütüldü. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamaların kalınlıkları girdap akımlarıyla, yapısal özellikleri XRD, SEM-EDS, atmosfer şartlarındaki tribolojik özellikleri pin-on-disk aşınma testi ile tespit edildi. Sonuçlar PEO yönteminde kullanılan gerilim, görev döngüsü, frekans parametrelerinin ve nanopartikül miktarının sürtünme katsayısı ve aşınma oranı üzerinde bağıl etkiye sahip olduğunu gösterdi. Doğrulama deneyleri sonrası en düşük sürtünme katsayısı 0.23 ile 420/-100V, 1000 Hz, %20 görev döngüsü ve 8 g/L nanopartikül miktarında, en düşük aşınma oranı ise 7.79x10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/Nm ile 420/-100V, 1000 Hz, %10 görev döngüsü ve 12 g/L nanopartikül miktarında büyütülen kaplamalardan elde edildi.

**2015, 71 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** AA2014, PEO, h-BN, Katı yağlayıcı, Aşınma, Sürtünme katsayısı

## ABSTRACT

Master Thesis

### DEPOSITION OF NANOCOMPOSITE h-BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATINGS ON AA2014 ALLOYS BY PEO PROCESS; CHARACTERISATION OF STRUCTURAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Taha Çağrı ŞENOCAK

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Metallurgical and Materials Engineering  
Department of Materials

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin ARSLAN

Aluminium and its alloys have an important role in automotive and aerospace industries, because of their high strength to weight ratio, good castability and low thermal expansion coefficient. Despite passive oxide layer that forms naturally on Al and its alloys preserve their relatively shorter against wear and corrosion, the properties of this characteristic is hardly inadequate in aggressive environment. Many surface treatment techniques enhance the wear properties of Al and its alloys and their application areas can be extended. Among these techniques, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process provides significant contribution on the wear and corrosion properties of the Al and its alloys. However, it is a serious disadvantage for this coatings due to the high abrasive wear behaviour and increasing rapidly in the rate of wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.

In this study, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanocomposite coatings were deposited by using PEO process in an electrolyte containing h-BN nanoparticles that have solid lubricating properties with the aim of improving the tribological properties of the AA2012 alloy. The coatings were deposited at different levels of the parameters according to the Taguchi L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) experimental design method. Thicknesses and structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanocomposite coatings were determined by eddy currents, XRD, SEM-EDS respectively, tribological properties in atmospheric conditions were determined by pin-on-disc wear test. The results showed that the voltage, duty cycle, frequency parameters used in the PEO process and the amount of nanoparticles were provided regarding the relative effect of friction coefficient and wear rate. It was determined that the lowest friction of coefficient and wear rate were 0.23 and 7.79x10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/Nm for coatings deposited at 420/-100V, 1000 Hz, %20 duty cycle and 8 g/L of nanoparticles and at 420/-100V, 1000 Hz, %10 duty cycle and 12 g/L of nanoparticles, respectively.

**2015, 71 pages**

**Keywords:** AA2014, PEO, h-BN, Solid lubricant, Wear, Friction coefficient

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında kıymetli vaktini, bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın oluşmasında gösterdikleri yardımlardan ötürü Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU, Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK, Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre BENKLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışma aşamalarımda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Fatma SONGUR, Sayın Arş. Gör. Mehmed Selim ÇÖGENLİ, Sayın Arş. Gör. Halim KOVACI, Sayın Arş. Gör. Taha Alper YILMAZ, Sayın Arş. Gör. Erdem ŞAKAR, Sayın Arş. Gör. Hikmet ÇİÇEK'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan canım annem, canım babam, çok değerli ablam ve çok değerli abime, çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşime minnetimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

**Taha Çağrı ŞENOCAK**

**Haziran, 2015**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>6</b>
2.1. Alüminyum ve Alaşımları .....	6
2.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) .....	9
2.3. Katı Yağlayıcılar ve Hegzagonal Bor Nitrid (h-BN) .....	15
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1. Taban Malzemeler .....	24
3.2. Deney Tasarım Teknikleri ve Taguchi Deney Tasarımı .....	25
3.3. PEO Kaplama İşlemi .....	27
3.4. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri .....	29
3.5. XRD Analizleri.....	29
3.6. SEM-EDS Analizleri.....	30
3.7. Aşınma Deneyleri.....	31
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>33</b>
4.1. Yüzey Pürüzlülüğü .....	33
4.2. Kaplama Kalınlığı .....	33
4.3. XRD Analizleri.....	34
4.4. SEM-EDS Analizleri.....	38
4.5. Aşınma Deneyleri.....	43
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>57</b>
KAYNAKLAR .....	60
EKLER .....	66
EK 1.....	66
EK 2.....	68
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA2014	: Al-Cu-Mg alaşımı
AC	: Alternatif akım
BN	: Bor nitrür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
h-BN	: Hegzagonal bor nitrür
PEEK	: Polieter eter keton
PEO	: Plazma elektrolitik oksidasyon
PTFE	: Politetra floro etilen
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
S/N	: Düzeltme ve etkisiz faktörler (Signal to noise)



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alüminyum alaşımlarından üretilen tipik otomotiv ürünleri.....	6
Şekil 2.2. PEO prosesi çalışma düzeneği.....	12
Şekil 2.3. PEO prosesini etkileyen parametreler .....	13
Şekil 2.4. Al alaşımlarının PEO prosesi sırasındaki yapısal değişimi ve çeşitli kimyasal reaksiyonları .....	14
Şekil 2.5. Tabakalı katı yağlayıcıların kristal yapıları .....	18
Şekil 2.6. h-BN kristal kafes yapısı .....	22
Şekil 3.1. Mahr M2 yüzey profilometresi.....	24
Şekil 3.2. Yüzey pürüzlülük profili .....	25
Şekil 3.3. PEO ünitesi .....	28
Şekil 3.4. Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı .....	29
Şekil 3.5. X Işını Difraktometre Cihazı (XRD).....	30
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDS).....	30
Şekil 3.7. Pin-on-disk aşınma cihazı.....	31
Şekil 4.1. AA2014 taban malzemesinin XRD spektrumları .....	35
Şekil 4.2. PEO yöntemi ile deney 1, 2 ve 3 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları .....	35
Şekil 4.3. PEO yöntemi ile deney 4, 5, 6 ve 7 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları .....	36
Şekil 4.4. PEO yöntemi ile deney 8-9 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları .....	37
Şekil 4.5. PEO yöntemi ile deney 1-9 şartlarında büyütülen kaplamaların h-BN miktarına göre sıralanmış XRD analizleri .....	38
Şekil 4.6. PEO yöntemi ile deney 1, 2 ve 3 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi .....	40
Şekil 4.7. PEO yöntemi ile deney 4, 5 ve 6 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi .....	41
Şekil 4.8. PEO yöntemi ile deney 7, 8 ve 9 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi .....	42

<b>Şekil 4.9.</b> Deşarj kanalları içerisine biriken h-BN nanopartiküllerin SEM görüntüsü .....	43
<b>Şekil 4.10.</b> AA2014 taban malzemesinin sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü .....	45
<b>Şekil 4.11.</b> Deney 1 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	46
<b>Şekil 4.12.</b> Deney 2 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	46
<b>Şekil 4.13.</b> Deney 3 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	47
<b>Şekil 4.14.</b> Deney 4 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	47
<b>Şekil 4.15.</b> Deney 5 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	48
<b>Şekil 4.16.</b> Deney 6 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	48
<b>Şekil 4.17.</b> Deney 7 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	49
<b>Şekil 4.18.</b> Deney 8 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	49
<b>Şekil 4.19.</b> Deney 7 şartlarında büyütülen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h-BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	50

<b>Şekil 4.20.</b> PEO yöntemi ile büyütülen $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit yapıların multi-plot olarak sürtünme katsayısı-süre ilişkisi .....	51
<b>Şekil 4.21.</b> PEO yöntemi ile büyütülen $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalarına ait aşınma oranlarının grafiksel gösterimi.....	52
<b>Şekil 4.22.</b> Sürtünme katsayısı için en küçük en iyi performans istatistiği sonuçları.....	53
<b>Şekil 4.23.</b> Aşınma oranı için en küçük en iyi performans istatistiği sonuçları .....	54
<b>Şekil 4.24.</b> PEO yöntemi ile deney 10 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları.....	55
<b>Şekil 4.25.</b> PEO yöntemi ile Deney 10 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi .....	55
<b>Şekil 4.26.</b> Deney 10 şartlarında büyütülen $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> 2014 alaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık) ve uygulama alanları .....	8
<b>Çizelge 2.2.</b> 2014 alaşımının uygulanan ısı işleme bağlı olarak mekanik özelliklerinin değişimi .....	8
<b>Çizelge 2.3.</b> Anodizasyon ile PEO kaplama teknolojilerinin karşılaştırılması.....	11
<b>Çizelge 2.4.</b> Tribolojik uygulamalarda katı ve sıvı yağlayıcılara karşı önemli avantajları .....	16
<b>Çizelge 2.5.</b> Katı yağlayıcıların sınıflandırılması ve karakteristik sürtünme katsayıları .....	20
<b>Çizelge 2.6.</b> h-BN/h-BN'nin sürtünme katsayısı üzerinde farklı basınçlarda çeşitli gazların etkisi .....	23
<b>Çizelge 3.1.</b> AA2014 taban malzemesinin kimyasal kompozisyonu.....	24
<b>Çizelge 3.2.</b> PEO kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve değerleri .....	27
<b>Çizelge 3.3.</b> PEO kaplama prosesi için $L_9(3^4)$ ortogonal dizi deney planı. ....	27
<b>Çizelge 3.4.</b> $Al_2O_3/h-BN$ nanokompozit kaplamalar için kullanılan kimyasallar ve miktarları .....	29
<b>Çizelge 3.5.</b> Pin-on-disk aşınma testinde kullanılan deney şartları. ....	31
<b>Çizelge 4.1.</b> Büyütülen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....	33
<b>Çizelge 4.2.</b> PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen $Al_2O_3/h-BN$ nanokompozit kaplamaların kalınlıkları .....	34
<b>Çizelge 4.3.</b> $Al_2O_3/h-BN$ nanokompozit kaplamalarda B, N ve O elementlerinin miktarları .....	40
<b>Çizelge 4.4.</b> PEO yöntemi ile büyütülen $Al_2O_3/h-BN$ nanokompozit yapıların aşınma oranı, sürtünme katsayısı değerleri .....	51
<b>Çizelge 4.5.</b> Sürtünme katsayısı için varyans analizi sonuçları .....	53

## 1. GİRİŞ

Yakıt emisyonlarının sebep olduğu çevresel problemler ve sınırlı yakıt kaynakları son yıllarda otomotiv endüstrisini hafif malzeme kullanmaya yöneltmiştir. Verimliliğin artırılması amacıyla yakıt ekonomisi ve egzoz emisyonlarını azaltma ihtiyacı; araçlarda ağırlık, sürtünme ve motor sıcaklığı gibi bazı bileşenlerin tasarımında yenilenme gereksinimini de beraberinde getirmiştir. Alüminyum (Al) ve alaşımları, iyi döküm özelliği, düşük termal genleşme ve yüksek korozyon direnci gibi arzu edilen özelliklerin eşsiz kombinasyonu nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Demirle (Fe: 7.86 g/cm<sup>3</sup>) kıyaslandığında daha düşük yoğunluğa sahip alüminyum (Al: 2.7 g/cm<sup>3</sup>), magnezyum (Mg: 1.74 g/cm<sup>3</sup>), titanyum (Ti: 4.506 g/cm<sup>3</sup>), zirkonyum (Zr: 6.52 g/cm<sup>3</sup>) gibi hafif metaller, yüksek dayanım-ağırlık oranlarına sahiptirler. Belirtilen özelliklerin yanı sıra fabrikasyon uygulamalarının kolay olması ve gün geçtikçe uzay ve otomobil araştırmalarında kullanımlarındaki artış bu metallerin önemini daha da vurgulamaktadır. Örneğin, otomotiv endüstrisinde 1996 yılında araç başına yaklaşık 110 kg Al kullanılırken bu oran 2015 yılına gelindiğinde yaklaşık olarak 250-340 kg seviyesine yükselmiştir. Al alaşımları özellikle motor iç parçalarında bulunan piston, silindir bloğu ve silindir başı gibi hafif bileşenlerin üretiminde artan uygulama alanına sahiptir. Yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip olan Al alaşımları aşınma direncinin çalışma ömründe kritik bir rol oynadığı motor silindir blok üretiminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Motor silindir blokları piston segmanları ile birlikte termal ve mekanik döngüsel gerilim altında bağlantılı olarak hareket eder. Al alaşımları içerisinde farklı alaşım elementleri ile ikincil fazlar oluşturularak tribolojik uygulamalardaki kullanım alanları arttırılabilmektedir. Buna rağmen, Al alaşımları demir ve çelikle kıyaslandığı zaman düşük mukavemet, rijitlik, kuru şartlar altında aşınmaya karşı zayıf tribolojik özellikler sergiler. Bununla beraber, Al alaşımları, içeriğinde bulunan korozyona dirençsiz elementlerin (Cu, Si, Mg vb.) varlığı ve mikro yapısal kusurlarından (örneğin, gözenekler) dolayı zayıf bir korozyon direncine sahiptir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla yeni alaşım sistemlerinin geliştirilmesi, inhibitör kullanımı ve yüzey modifikasyonları gibi birçok endüstriyel çalışma yapılarak hafif metallerin aşınma ve korozyona karşı dirençlerinin arttırılması hedeflenmektedir.

(Zhang and Alpas 1993; Yerokhin *et al.* 1999; Ye 2003; Kainer 2006; Krug *et al.* 2006; Jiang and Wang 2010; Cheng *et al.* 2013; Li *et al.* 2013; Dehnavi 2014).

Al ve alaşımları üzerine büyütülen  $Al_2O_3$  seramik kaplamalar yüksek aşınma ve korozyon direncine sahiptirler. Bu kaplamaların üretilmesi için kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon destekli manyetik sıçratma (PVD) ve termal sprej gibi kaplama yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bu yöntemler düşük ergime noktasına sahip Al alaşımları için sıklıkla tercih edilmemektedir. Ayrıca Al alaşımlarının yüzey modifikasyonu için anodizasyon, elektrolitik kaplama, elektriksiz kaplama ve plazma sprej kaplama yöntemleri de kullanılmaktadır. Anodizasyon yöntemi Al alaşımlarının yüzey modifikasyonunda önemli bir yere sahiptir. Ancak korozyon ve aşınmaya karşı etkili koruma sağlayamamasının yanında çevreye zararlı asit esaslı çözeltiler ile hazırlanması bu yöntemin kullanılmasında dezavantaj oluşturmaktadır. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) belirtilen uygulamalara göre daha yeni bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Al, Mg, Ti ve Zr gibi çeşitli hafif metaller üzerinde seramik oksit tabakalar geliştirilerek uygulanan bir kaplama prosesidir. PEO prosesi, CVD, PVD ve termal sprej prosesi ile kıyaslandığında karmaşık geometrideki ve büyük boyutlardaki parçaların kaplanmasında daha kullanışlı, aynı zamanda ucuz ve çevre dostu bir metottur. PEO prosesi ile yapılan yüksek kalitedeki kaplamalarda mükemmel adezyon, yüksek sertlik, iyi elektriksel direnç, yüksek aşınma, ve iyi korozyon direncine sahip ürünler elde edilmektedir. Bu kaplamalar özellikle uçak-uzay, biyomedikal, optoelektronik ve enerji sektörü uygulamaları gibi özel üretim gerektiren sektörlerde kullanılmaktadır (Sarkar 1975; Clarke and Sarkar 1979; Gupta *et al.* 2007; Xu *et al.* 2009; Jiang and Wang 2010; Cheng *et al.* 2012; Dehnavi *et al.* 2013; Liang 2013; Dehnavi 2014).

PEO, Plazma destekli vakum gerektiren proseslerle karşılaştırıldığında sadece görünen yüzeyin kaplanıyor (non-line-of-sight) olmaması ve atmosferik basınçta çalışması en önemli üstünlüklerindedir. Ancak PEO prosesi kimyasal, elektrokimyasal, plazma-kimyasal gibi çeşitli şartlar gerektirdiği için ısı, kütle ve şarj transferinin etkisinde kompleks bir prostedir. PEO kaplamalarda istenilen morfolojik ve mikroyapısal

özelliklerin sağlanmasında prosesin karakteristiği, kaplamanın büyüme mekanizması, faz dönüşümü ve prosesin kontrolü önemli rol oynayan parametrelerdir. Uygulanan yüksek potansiyelin sonucunda plazma mikro deşarjlar oluşur ve malzeme yüzeyinde fazla sayıda spark meydana gelir. Sparkların bölgesel ısıl hareketlerinden dolayı elektrolitte ve numunede oluşan oksitler seramik kaplamaları oluşturur. PEO hafif metallerde kalın koruyucu kaplamalar meydana getirerek, aşınma direncini ve ana metalden kopma mukavemetini geliştirir (Yerokhin *et al.* 1999; Hussein *et al.* 2010; Hussein *et al.* 2012; Dehnavi *et al.* 2013; Liang 2013).

PEO prosesi kullanılarak Al alaşımları üzerinde büyütülen seramik oksit kaplama çalışmalarının birçoğu 2XXX ve 6XXX serisi üzerine odaklanmıştır. Al alaşımlarına uygulanan PEO prosesi, dielektrik kırılma geriliminin etkisiyle yüksek sertlikte seramik kaplama katmanı oluşmasını sağlamaktadır. Kaplama ve taban malzeme arasında ara yüzey oluşması neticesinde, güçlü adezyon oluşur ve buna bağlı olarak aşınma direncinde yükselme gözlenir. Ancak kaplama kalınlığının artması ile birlikte yüzey pürüzlülüğündeki artış kaplama yüzeyi ve aşındırıcıdan parça kopma olasılığını da beraberinde getirmektedir. Bu durum sürtünme katsayısında artışa neden olur. PEO kaplamalarını geliştirmek amacıyla çeşitli bileşenler ve partiküller elektrolite ilave edilmektedir. PEO tekniğinde nanopartikül ilave edilerek büyütülen nanokompozit kaplamalar, ara yüzey problemine sebep olmadan üstün özellikler sergiler (Mulligan and Gall 2005; Yerokhin *et al.* 2005; Pan *et al.* 2012; Sreekanth *et al.* 2012; Treviño *et al.* 2012; Ma *et al.* 2014; Sarbishei *et al.* 2014). PEO tekniğiyle ilgili yapılan çalışmalarda; 2A02 Al alaşımı üzerinde yoğun, düşük gözenekli nanokompozit kaplamalar büyütebilmek için Fe mikropartikülleri (Fanya *et al.* 2006), Ti üzerinde sialon nanokompozit kaplama ile aşınma özelliklerini arttırmak için  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanopartikülleri (Aliofkhazraei and Rouhaghdam 2011),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaplaması içerisine dağıtılarak sert bir kaplama elde etmek için monoklinik zirkon partikülleri (Matykina *et al.* 2008) ve  $\text{TiO}_2$  üzerinde poroziteyi düşürerek korozyon direncini arttırmak için  $\text{Al}_2\text{O}_3$  partikülleri ilave edilerek istenilen özelliklere sahip kaplamalar (Aliofkhazraei *et al.* 2010) elde edilmiştir.

Yumuşak bir malzeme seçilerek üretilen makine elemanları üzerine büyütülen sert kaplamalar taban malzeme üzerinde plastik deformasyonun başlamasına ve kaplamanın kırılmasıyla birlikte malzemenin fonksiyonel özelliklerini yitirmesine neden olur. Bunun sonucunda taban malzemedan ayrılan kaplama temas eden yüzeylerde abrazyon etkisi oluşturur. Diğer bir deyişle transfer filmi oluşturamazlar. Bu sebeple karşı yüzeyi koruyabilecek, aşınma direnci sağlayabilecek ve karşı yüzeyde transfer filmi oluşturabilecek yağlayıcılara gereksinim duyulmaktadır (Arslan 2003).

Tribolojik uygulamalarda, sürtünme ve aşınmaya karşı sıvı ve gres yağlayıcılar sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak servis şartlarında (yüksek veya düşük sıcaklıklar, vakum, radyasyon, aşırı temas basınçları vb.) bu yağlayıcıların kullanımlarında yaşanan zorluklardan dolayı tribolojik uygulamalarda sürtünme ve aşınmayı kontrol etmede katı yağlayıcılar tercih edilmektedir. Sıvı ve gres yağlayıcıların içerisine eklenen katı yağlayıcılar, birbirleri üzerinde kayan yüzeylerde sürtünme ve aşınma performanslarını artırıcı etki gösterir. Ancak katı yağlayıcılar yalnız başlarına da sıvı ve gres yağlayıcıların gösterdiği benzer etkiyi göstermektedir. Özellikle birbiri üzerinde hareket eden yüzeylerde aşınma hasarını önleyerek düşük sürtünme sağlar. Molibden disülfür, grafit, hegzagonal bor nitrür, borik asit gibi farklı inorganik malzemeler katı yağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Barnett 1976; Broman *et al.* 1978; Sliney 1982; Booser 1984; McMurtrey 1985; Sutor 1991; Erdemir 1995; Kimura *et al.* 1999; Lansdown 1999).

Hegzagonal bor nitrür (h-BN), grafit, MoS<sub>2</sub> ve polimerler gibi kendinden yağlayıcı katılar ayrıca ilave yağlayıcı madde kullanılmadan kayma durumunda düşük sürtünme ve/veya aşınma sergiler. h-BN kimyasal olarak kararlı, aşırı yüklemelere karşı dirençli, iyi ısıl genişleme ve yüksek sıcaklıktaki kararlılığının yanı sıra sıvı metal, oksit ve cürufa karşı dayanıklı olması diğer katı yağlayıcılara göre üstünlükleridir. h-BN tozları, grafit ve molibden disülfür gibi diğer katı yağlayıcılar ile kıyaslandıklarında belirtilen özellikleri diğer katı yağlayıcılara göre üstündür. h-BN'nin kafes yapısı ve özellikleri ise en iyi doğal yağlayıcılardan birisi olarak bilinen grafitte benzerlik göstermektedir (Erdemir 2001; Chen *et al.* 2008; Shahri *et al.* 2013).



PEO prosesi kullanılarak katı yağlayıcı özelliğe sahip bileşikler metal malzemeler üzerine kaplanabilmektedir. Ti6Al4V alaşımı üzerine  $TiO_2/MoS_2$  kompozit kaplaması aşınma oranı ve sürtünme katsayısını,  $TiO_2$  kaplamasına kıyasla düşürmektedir (Mu *et al.* 2013). Kendinden yağlayıcı özelliğe sahip bir başka katı yağlayıcı olan politetrafloroetilen (PTFE)'de Al taban malzeme üzerine  $Al_2O_3/PTFE$  kompozit olarak kaplanması ile uzun süreli aşınma testleri sonucunda sürtünme katsayısı ve ağırlık kaybını minimuma düşürmektedir (Wang *et al.* 2010). İmplant malzemesi olarak Mg taban malzeme üzerine üretilen PTFE/hidroksiapatit kaplaması korozyona karşı direnç göstermektedir (Gnedenkov *et al.* 2014).

Bor nitrür (BN) birçok kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Co-hBN nanokompozit kaplama düşük pH'lerde darbeli akımlı elektrokaplama (pulse current electrodeposition) metoduyla, BN ince film kaplama PVD tekniğine alternatif olarak kullanılan darbeli lazer biriktirme (PLD: Pulsed laser deposition) sistemiyle, PEEK ve h-BN tozları toz alev püskürtme yöntemi kullanılarak çeşitli kaplamalar elde edilebilmektedir (Shahri *et al.* 2013; Glavin *et al.* 2014; Tharajak *et al.* 2015).

Bu çalışma; h-BN katı yağlayıcı nanopartiküllerinin eklenmesiyle ile büyütülen  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplamaların tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. PEO prosesi ile üretilen  $Al_2O_3$  kaplamalarının tribolojik özelliklerinin artırılması için AA2014 alaşımı taban malzeme olarak seçilmiştir. h-BN nanopartiküllerin atmosfer ortamındaki kullanımını iyileştirmek amacıyla  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplamalar PEO prosesi ile büyütülmüştür. Deneysel maliyetleri minimum düzeyde tutmak ve kontrol edilebilen parametrelerin optimum değerlerini belirlemek için Taguchi  $L_9(3^4)$  deney planı seçilmiştir. Prosesi etkileyen kaplama parametrelerini (Gerilim, Frekans, Görev Döngüsü, Nanopartikül miktarı) üç farklı seviyede 9 büyütme ile yapılmıştır. En düşük aşınma oranı ve sürtünme katsayısı üzerinde etkin olan parametre ve seviyelerine bağlı olarak "En düşük en iyi" S/N analizi ile kaplamaların aşınma ve sürtünme değerleri doğrulama deneyi ile kontrol edilmiştir. Parametrelerin farklı seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplamaların

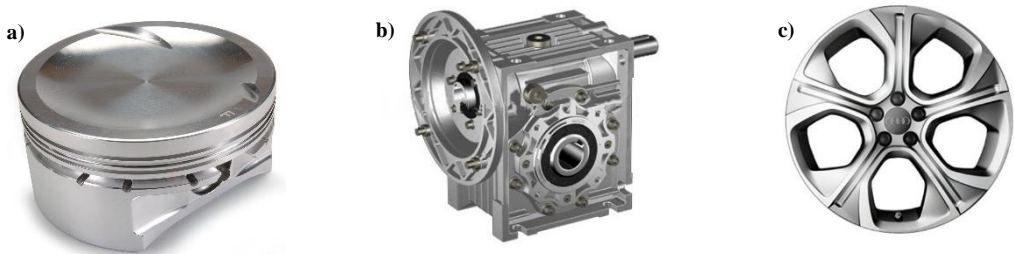
kalınlıkları girdap akımlarıyla, yapısal özellikleri XRD, SEM-EDS, atmosfer şartlarındaki tribolojik özellikleri pin-on-disk aşınma testleriyle ile belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Alüminyum ve Alaşımları

Yer kabuğunda silisyum ve oksijenden sonra en çok bulunan üçüncü element olan, Al sembolü ile gösterilen ve atom numarası 13 olan alüminyum, YMK (Yüzey merkezli kübik) kristal yapısına,  $2.7 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğuna ve  $660^\circ\text{C}$  ergime sıcaklığına sahip bir metaldir. Alüminyumun, oksijene karşı çok yüksek afinite göstermesi doğada oksit ve silisyumlu bileşikler oluşturmasına sebep olur. Bu bileşiklerden en yaygın olanı boksit cevherinin içeriğinde bulunan ve Bayer prosesi ile saflaştırılan alüminyum oksit (alümina) tir. Elde edilen alümina, Hall-Heroult prosesi kullanılarak saf alüminyum metaline dönüştürülür (Dong 2010).

Al ve alaşımları, sahip olduğu yüksek mukavemet-düşük ağırlık oranı, iyi korozyon direnci, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik ve iyi işlenebilirlik karakteristiği gibi önemli özelliklerden dolayı mutfak eşyaları, uçak, uzay, otomotiv, inşaat, ambalaj ve makine endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Smith and Hashemi 2006). Otomotiv alanındaki kullanımıyla ilgili tipik örnekler Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Alüminyum alaşımlarından üretilen tipik otomotiv ürünleri  
a) Piston kafası b) Dişli kutusu c) Tekerlek jantı (Kochan 2000)

Alüminyumun çeşitli elementlerle alaşımlandırılması sonucu, farklı özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir. İmalat yöntemi, döküm ve dövme olmak üzere iki ana grupta ve alaşımları 4 haneli rakamlarla sınıflandırılmaktadır. Döküm alaşımları için; 1XX.X saf alüminyumu, 2XX.X bakır, 3XX.X silisyumu (bakır ve/veya magnezyum ilavesi), 4XX.X silisyumu, 5XX.X magnezyumu, 6XX.X yaygın olarak kullanılmayan diziyi, 7XX.X çinkoyu, 8XX.X kalay alaşımlarını ve 9XX.X diğer alaşım elementlerini simgelenmektedir. Bu gösterim şeklinde ilk rakamlar temel alaşım elementlerini, ikinci ve üçüncü rakamlar alaşım türü veya saflığını, noktadan sonraki son rakam ise üretim yönteminin döküm veya ingot olduğunu belirtir. Dövme alaşımları için; 1XXX saf alüminyumu, 2XXX bakır, 3XXX mangani, 4XXX silisyumu, 5XXX magnezyumu, 6XXX magnezyum-silisyumu, 7XXX çinkoyu, 8XXX lityum alaşımlarını, 9XXX ise yaygın olarak kullanılmayan seriyi göstermektedir (Handbook 1948; Smith 1993).

Al alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirmek için bir dizi ısıl işlem uygulanmaktadır. Bu işlemler homojenizasyon, tavlama ve çökeltme sertleşmesidir. Homojenizasyon, döküm sonrası alaşım elementlerinin segregasyonunu engellemek, tavlama, soğuk işlem sonrası çalışma sertleşmesi gösteren alaşımları (1XXX, 3XXX ve 5XXX) yumuşatmak, yaşlandırma, çökeltme sertleşmesi (2XXX-9XXX aralığı) gösteren alaşımları sertleştirmek amacıyla kullanılır. Isıl işlem sonrası simgelerin sonuna üretildiği gibi "F" tavlama işlemi için "O", ısıl işlem için "T", çözeltilme ısıl işlemi için "W" ve soğuk şekillendirilmiş için "H" harfleri eklenir. Al ve alaşımlarına uygulanan ısıl işlemler farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Uygulanan ısıl işlemler TX sembolleri ile serinin sağına eklenmektedir (Kvande 1999). Bu işlemler;

- **T1:** Sıcak şekillendirme sonrası soğutulmuş ve doğal yaşlandırılmış,
- **T2:** Sıcak şekillendirme sonrası soğutulmuş, soğuk şekillendirilmiş ve doğal yaşlandırılmış,
- **T3:** Çözeltilme ısıl işlemi uygulanmış, soğuk işlenmiş ve doğal yaşlandırılmış,
- **T4:** Çözeltilme ısıl işlemi uygulanmış ve doğal yaşlandırılmış,
- **T5:** Sıcak şekillendirme işleminden ve soğuduktan sonra yapay yaşlandırılmış,

- **T6:** Çözeltiye alma ısıl işlemleri görmüş ve yapay yaşlandırılmış,
- **T7:** Çözeltiye alma ısıl işlemleri görmüş ve kararlılaştırılmış,
- **T8:** Çözeltiye alma ısıl işlemleri uygulanmış, soğuk işlenmiş ve yapay yaşlandırılmış,
- **T9:** Çözeltiye alma ısıl işlemleri uygulanmış, yapay yaşlandırılmış ve soğuk işlenmiş,
- **T10:** Sıcak şekillendirme sonrası soğutulmuş, soğuk şekillendirilmiş ve yapay yaşlandırılmış, yöntemlerini içerir.

Yaşlandırma ısıl işlemleri ile sertleştirilebilen alaşımlar arasında ilk olarak 2014, 2017, 2018, 2024, 2218 ve 2618 serilerini içeren alüminyum-bakır-magnezyum alaşımları kullanılmıştır. Otomotiv, uçak ve havacılık uygulamalarında sıklıkla tercih edilen Al-Cu-Mg alaşımlarının, yaşlandırma işlemi ile mukavemetinde artış olmasının en önemli etkenlerinden birisi içeriğinde Mg elementi bulundurmasıdır. Bu alaşımlar arasında Çizelge 2.1’de kimyasal kompozisyonu ve uygulama alanları belirtilen 2014 alaşımı en çok tercih edilen Al alaşımıdır. Bu alaşımın uygulanan ısıl işlemlere bağlı olarak mekanik özelliklerindeki değişim ise Çizelge 2.2’de verilmiştir (Smith 1993).

**Çizelge 2.1.** 2014 alaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık) ve uygulama alanları

Element	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Uygulamaları
İçerik	Kalan	4.4	0.5	0.8	0.8	Otomotiv, uçak ve havacılık sanayi

**Çizelge 2.2.** 2014 alaşımının uygulanan ısıl işleme bağlı olarak mekanik özelliklerinin değişimi

Uygulanabilen ısıl işlem	Çekme mukavemeti, MPa	Akma dayanımı, MPa	Sertlik, Brinel	Kesme mukavemeti, MPa	Yorulma sınırı, MPa
O	186	96	45	124	89
T4, T451	427	289	105	262	137
T6, T651	482	413	135	289	124

2014 alaşımları otomotiv, uçak ve havacılık sektörlerinde çok cazip malzemeler olmalarına rağmen endüstriyel uygulamalardaki kullanımı ümit edildiği kadar genişlememiştir. Bunun nedeni onların mekanik ve tribolojik özelliklerinin zayıf

olmasıdır. 2014 alaşımları yüksek yükleme şartlarındaki aşınmaya dirençli uygulamalarda kullanılacak kadar sert değildir. Ayrıca korozyon özelliklerinin de iyileştirilmesi gerekir. Yüzey modifikasyon tekniklerindeki hızlı gelişmeler sayesinde bu alaşımın kullanım alanı genişletilmektedir (Arslan *et al.* 2009). 2014 Al alaşımlarının yüzey özellikleri kimyasal buhar biriktirme (CVD-Chemical vapor deposition), fiziksel buhar biriktirme (PVD-Physical vapor deposition), elektrolitik kaplama (electrolytic coating), anodizasyon prosesi (anodising) ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO-Plasma electrolytic oxidation) gibi metodlar ile iyileştirilebilmektedir (Dong 2010; Dehnavi 2014).

## **2.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)**

PEO, titanyum, magnezyum, alüminyum alaşımları gibi hafif metaller üzerinde sert seramik kaplamaların büyütülmesinde kullanılan bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi, mikro ark oksidasyon (MAO - Micro arc oxidation), mikroplazma oksidasyon (MPO - Microplasma oxidation), mikro spark deşarj oksidasyon (MDO - Microarc discharge oxidation), anodik spark biriktirme (ASD - Anodic spark deposition), spark biriktirme ile anodik oksidasyon (ANOF - Anodic oxidation by spark discharge) gibi farklı isimlerle de adlandırılmaktadır (Yerokhin *et al.* 1999).

PEO, geleneksel anodizasyon (anodik oksidasyon, anotlama) prosesi ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, anodizasyon yöntemi, “plazma elektrolitik oksidasyon” kelimesinin sadece “elektrolitik oksidasyon” kısmını karşılamaktadır. PEO, anodizasyon prosesine benzer şekilde sıvı elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilir ancak PEO işlemine uygulanan gerilim 400-800V iken anodizasyon yönteminde bu aralık 10-50V dir. Böylece uygulanan bu yüksek gerilim değerleri numune yüzeyinde mikro plazma deşarjların meydana gelmesine neden olmakta ve anodizasyon prosesinde büyütülen kaplamalara göre korozyon, sertlik, aşınma ve sürtünmeye karşı daha fazla avantajlar sunmaktadır. PEO ve anodizasyon proseleri, karşılaştırmalı olarak Çizelge

2.3'de verilmiştir (Funatani 2000; Walsh *et al.* 2009; Dong 2010; Jiang and Wang 2010; Mirelman *et al.* 2012; Li *et al.* 2013; Dehnavi 2014).

**Çizelge 2.3.** Anodizasyon ile PEO kaplama teknolojilerinin karşılaştırılması (Dong 2010)

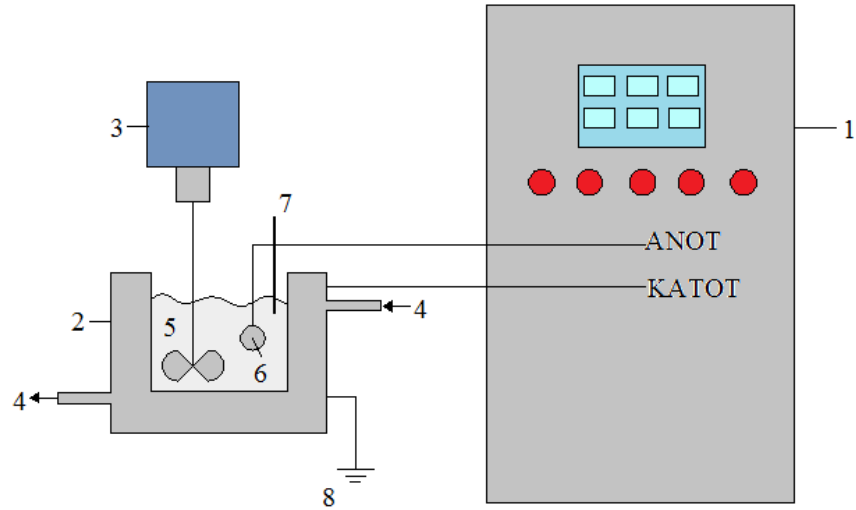
	<b>Anodizasyon</b>	<b>PEO</b>
<b>Uygulanan Gerilim (V)</b>	10-50	150-800
<b>Akım Yoğunluğu (A/dm<sup>2</sup>)</b>	0.5-2.5	5-20
<b>Proses Akışı</b>	Kanal açılması → temizleme → asit nötralizasyon → oksidasyon → kapatma	Temizleme → oksidasyon → kapatma (ön işlem olmaksızın)
<b>Oksidasyon Süresi (dk)</b>	10-60	10
<b>Çalışma Sıcaklığı (°C)</b>	0-30	<50
<b>Elektrolit Türü</b>	Asit	Zayıf Alkalın
<b>Kaplama Sertliği (HV)</b>	150-300	800-200 (Al alaşımı) 300-600 (Mg alaşımı) 400-700 (Ti alaşımı)
<b>Kaplama Kalınlığı (µm)</b>	0.1-3	200 µm'nin üzerinde (ayarlanabilir)
<b>Kaplama Bileşimi</b>	Amorf	Amorf ve nanokristal oksitler
<b>Aşınma Direnci</b>	Düşük	Yüksek
<b>Korozyon Direnci</b>	Düşük	Yüksek
<b>Elektriksel Yalıtkanlık</b>	Düşük	Yüksek
<b>Gözeneklilik</b>	Yüksek	Düşük
<b>Yorulma Kaybı</b>	Düşük	Orta (~%23)
<b>Çevre Konusu</b>	Asit içeriğinden dolayı kirleticisi	Çevre Dostu

PEO prosesi sadece anodizasyon yöntemine değil, diğer yüzey modifikasyon tekniklerine göre de birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlar;

- Aşınma direnci, korozyon direnci ve diğer fonksiyonel özelliklere (termo optik, dielektrik, termal bariyer) sahip olması,
- Numuneye ısı geçişinin çok fazla gerçekleşmemesinden dolayı mekanik özelliklerinde bozulma olmaması,
- Kaplama ve taban malzeme arasında metalurjik bağlanma mukavemetinin yüksek olması (ara yüzey problemi olmaması),
- Proseste kullanılacak parçalar kompleks geometrik şekillerde ve geniş boyutlarda olabilmesi,
- Basit ve kolay çalışan kaplama ekipmanına sahip olması,
- Koruyucu gaz ve vakum ihtiyacının bulunmaması,
- Çevre dostu olmasıdır (Patel and Saka 2001; Dong 2010).

PEO bilimsel çevrelerde araştırma alanı olarak kabul görmesinin yanı sıra ticari olarak da artık kendini kabul ettirmiş bir prosedir. Avrupa’da KEPLA-COAT, Almanya’da MAGOXID-COAT, İsrail’de ALMAG-AL ve Amerika’da KERONITE ve MICROPLASMIC bilinen en önemli ticari PEO kaplama şirketleridir (Dong 2010; Dehnavi 2014).

Şekil 2.2 de şematik olarak gösterilen PEO kaplama düzeneği, alternatif akım (AC) veya doğru akım (DC) güç kaynağı, paslanmaz çelik elektrolit banyo, elektrolit karıştırıcı ve soğutma sisteminden oluşmaktadır. Alternatif akım (AC) veya doğru akım (DC) güç kaynakları kullanılarak paslanmaz çelik bir banyo içerisinde homejenliği sağlamak amacıyla sürekli karıştırılan bazik bir çözelti vasıtasıyla kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemde paslanmaz çelik banyo katot, numune ise anot görevini üstlenmektedir. Uygulanan yüksek gerilimle birlikte yüzeyde oluşan mikrodeşarjlar çözelti sıcaklığının artışına neden olduğu için paslanmaz çelik banyo cidarları içerisinde su geçirilmektedir. (Yerokhin *et al.* 1999; Curran 2011; Li *et al.* 2013).

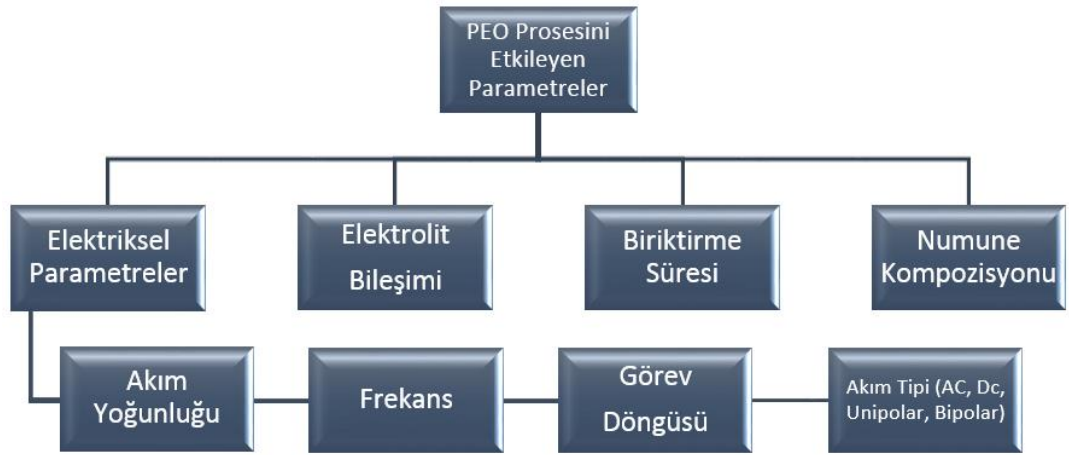


**Şekil 2.2.** PEO prosesi çalışma düzeneği

1- Güç kaynağı 2- Paslanmaz çelik elektrolit banyosu 3- Dönme hızı ayarlanabilir karıştırıcı 4- Elektrolit soğutma suyu giriş/çıkış 5- Elektrolit 6- Numune 7- Termokupul 8- Topraklama

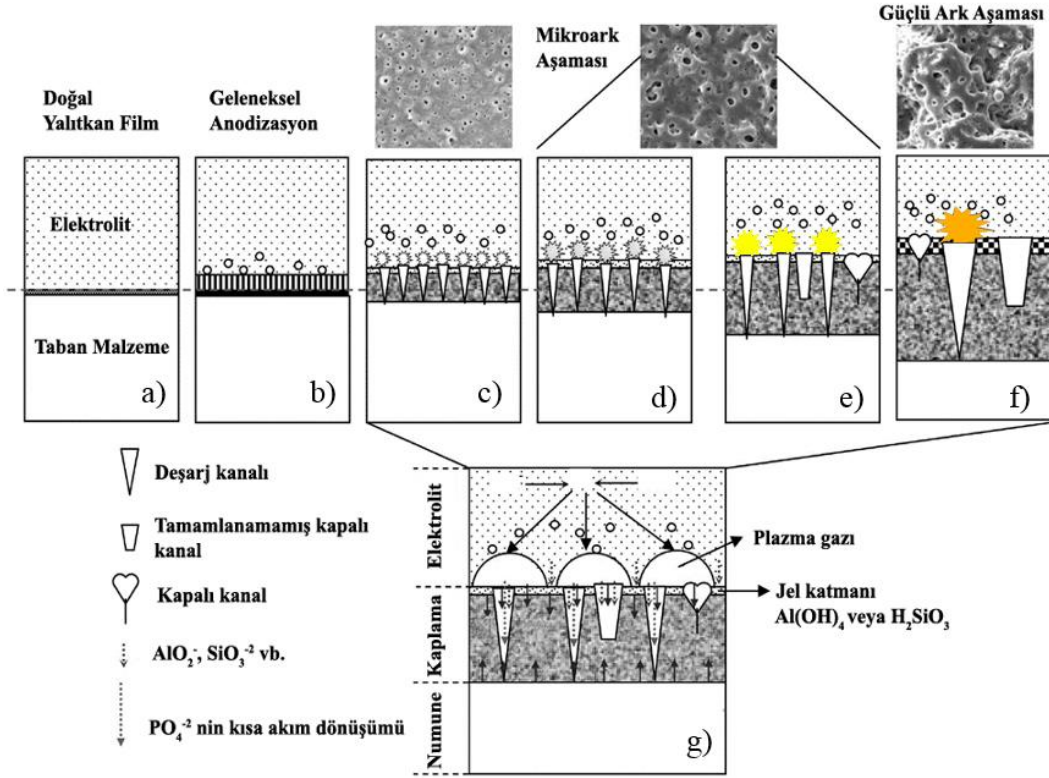


PEO dahili ve harici kontrol edilebilir bir çok parametreye bağımlı kompleks bir prosestir. İyi bir kaplama için elektrolitin bileşimi, konsantrasyonu ve elektriksel parametreler önemli rol oynar. Prosesi etkileyen parametreler Şekil 2.3’de verilmiştir (Yerokhin *et al.* 1999; Walsh *et al.* 2009; Jiang and Wang 2010).



**Şekil 2.3.** PEO prosesini etkileyen parametreler (Dehnavi 2014)

PEO prosesi ile elde edilen kaplamalar elektriksel deşarjlar ile oksit büyütme fenomeni esasına dayanmaktadır (Yerokhin *et al.* 1999). Şekil 2.4’te sabit akım modunda oksit tabakasının büyüme evreleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Al alaşımlarının PEO prosesi sırasındaki yapısal değişimi ve çeşitli kimyasal reaksiyonları (Dong 2010)

Şekil 2.4a'da görüldüğü gibi, kaplama öncesi taban malzeme yüzeyinde çok ince, doğal ve pasif film tabakası mevcut olup, bu tabaka numune yüzeyinde sınırlı bir koruma sağlamaktadır. Şekil 2.4b'de geleneksel anodizasyon aşaması başlayarak artan gerilimle birlikte taban malzeme yüzeyinde çok sayıda gaz baloncukları oluşmaktadır. Bu durum gaz çıkışıyla birlikte numune yüzeyinde dikey kolonsal gözenekler ile koruyucu ve yalıtıcı bir film büyümesine neden olmaktadır. Uygulanan gerilimin kırılma geriliminin üzerine çıkması ile numune yüzeyinin farklı bölgelerinde zayıf dielektrik kırılmalar ile birlikte spark oluşumu da başlar. Kırılma geriliminde ulaşılan deşarj sıcaklığı 4000-10000 K arasındadır (Şekil 2.4c). Yüzeyde oluşan çok sayıda, ince, uniform ve beyaz renkteki sparklar küçük, homojen, mikro gözeneklerin oluşumuna neden olur (Şekil 2.4d). Deşarj merkezinde veya çevresinde çok kısa bir sürede ( $10^{-6}$  s) yüksek basınçlara ( $\sim 10^2$  MPa) ulaşılır. Güçlü elektriksel alan kuvveti altında  $PO_4^{3-}$  ve  $SiO_3^{2-}$  gibi anyonik bileşenler elektroforez süresince kanallara girer. Bu durum yüksek sıcaklık ve yüksek basıncın etkisi altında alaşım elementlerinin ergiyip kanallar

içerisine difüze olmasına izin verir. Okside ürünler elektrolite yakın bölgelerde hızlıca soğuyarak katılaşır. Bu sebeple deşarj kanalları yakınındaki lokal bölgelerde kaplama kalınlığı artar. Deşarj kanalları soğuduğunda reaksiyon ürünleri kanal duvarlarına birikir ve deşarj kanallarını kapatır. Şekil 2.4e’de sparkların rengi beyazdan sarıya, Şekil 2.4f’de ise sarıdan turuncuya doğru dönüşürken, spark sayısı azalır ve kaplama büyüme hızı artar. Kaplama kalınlığının artması ile gerilim değerinde ve buna bağlı olarak sparkların yoğunluğunda doğrusal bir artış gözlenir. Yoğunluğu artan sparkların sayısı azalırken oldukça pürüzlü bir yüzey elde edilir (Yerokhin *et al.* 1999; Dong 2010; Hussein *et al.* 2010).

### **2.3. Katı Yağlayıcılar ve Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN)**

Birçok tribolojik uygulamada, aşınma ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla sıvı ve gres yağlayıcılar kullanılmaktadır. Ancak servis şartlarının çok zor olduğu durumlarda (çok yüksek/düşük sıcaklık, vakum, radyasyon, aşırı temas basınçları vb.) sürtünme ve aşınmayı kontrol altında tutabilmek için katı yağlayıcılar tercih edilmektedir. Katı yağlayıcıların, sıvı ve gres yağlayıcılara karşı önemli avantajları Çizelge 2.4’de verilmiştir. Katı yağlayıcılar ile sıvı ve gres yağlayıcıların birleşimi, birbirleri üzerinde hareket halindeki yüzeylerin sürtünme ve aşınma performansına yarar sağlamaktadır. Bu sebeple katı yağlayıcılar, aşırı basınç ve/veya sıcaklık şartları altında sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek amacıyla su, yağ ve gres içerisinde dağıtılabilmektedir (Barnett 1976; Broman *et al.* 1978; Erdemir 1995; Kimura *et al.* 1999).

**Çizelge 2.4.** Tribolojik uygulamalarda katı ve sıvı yağlayıcılara karşı önemli avantajları (Erdemir 2001)

Uygulanan Çevre	Katı Yağlayıcılar	Sıvı ve Gres Yağlayıcılar
<b>Vakum</b>	Dikalkojenidler yüksek vakum altında düşük buhar basıncına sahiptir ve aşırı iyi yağlayıcıdırlar.	Bazı sıvılar bu şartlarda buharlaşır fakat perfloropolialkieter(PFPE) ve polialfaolefinler(PAO) dayanıklıdır.
<b>Basınç</b>	Aşırı yüksek basınçlara dayanabilmektedir.	Katkı elemanları olmadan aşırı yüksek basınca dayanamaz.
<b>Sıcaklık</b>	Düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Tabakalar arasındaki kaymadan dolayı düşük ısı meydana gelir.	Düşük sıcaklıklarda katılaşabilir, yüksek sıcaklıklarda oksitlenebilir veya bozunabilir. Viskozitesi ısıyla değişir.
<b>Elektriksel İletkenlik</b>	Bazıları mükemmel elektriksel iletkenliğe sahiptir.	Genellikle yalıtıcıdır.
<b>Aşınma</b>	Düşük hızlarda, aşınma şartları altında dayanıklıdır, aşınma performansları çok iyidir. Yağlayıcı tabakanın kalınlığı ve aşınma oranı hesaplanabilir.	Düşük hızlarda, aşınma şartları altında değişkendir. Yağlayıcı olarak sınır filmi oluşturabilen katkı elemanlarına gereksinim duyar.
<b>Sürtünme</b>	Aşırı düşük sürtünme katsayısı mümkündür.	Viskozite, sınır filmi ve sıcaklığa bağlıdır.
<b>Termal iletkenlik ve ısı dağıtma kapasitesi</b>	Metalik yağlayıcılarda mükemmeldir, inorganik ve tabakalı yağlayıcılarda düşüktür.	İyidir.
<b>Depolama</b>	Uzun süre saklanabilir. (dikalkojenidler nem ve oksijene karşı hassastır.)	Depolama esnasında buharlaşabilir, sızabilir, sürünebilir.
<b>Çevre Faktörü</b>	Çevreye zararlı değildir.	Genellikle yanıcıdır, çevreye zararlıdır.
<b>Tribolojik yüzeylerle uyumu</b>	Sert yağlayıcı yüzeylerle uyumlu (Al, Ti, paslanmaz çelik ve seramikler vb.)	Demirdışı ve seramik yüzeylerde kullanımı uygun değildir.
<b>Sıvı ve kimyasal saldırgan ortamlara direnci</b>	Kimyasal çözücüler, yakıtlar, genel asit ve bazlardan etkilenmez.	Asidik ve diğer sıvı çevrelerle etkileşim göstererek değişebilir.

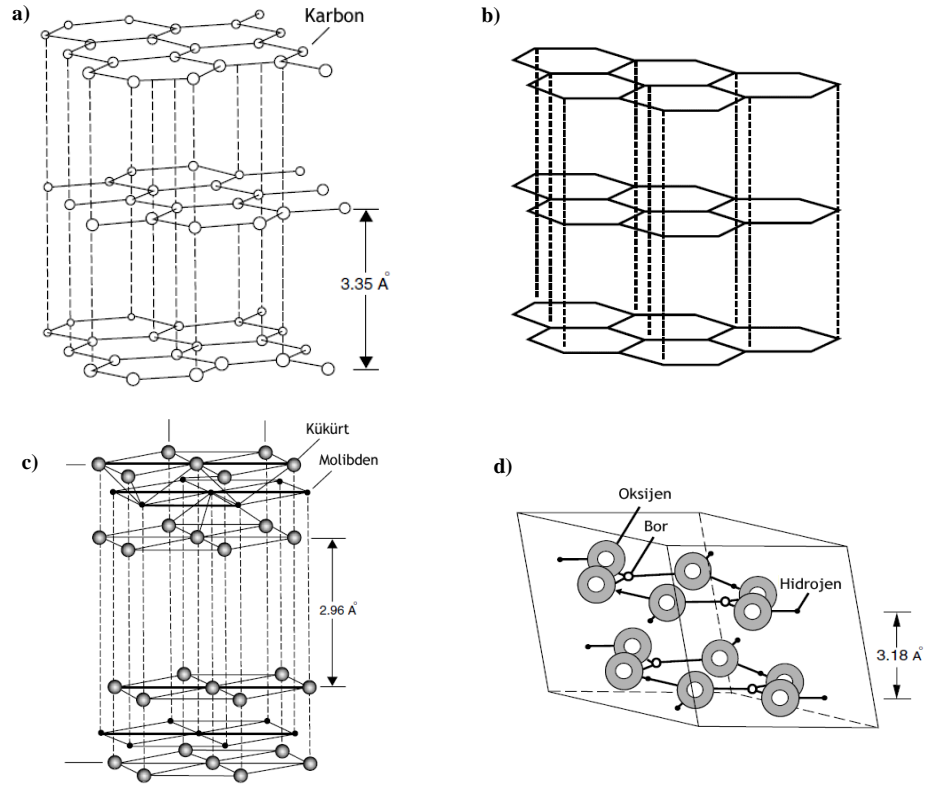
Hareket halindeki arayüzeylerde, katı yağlayıcılar sıvı yağlayıcılara benzer özellikler göstermektedir. Özellikle, katı yağlayıcılar kolay kayma hareketi sağlayarak, temas eden yüzeylerde sürtünme katsayısının düşük olmasına ve aşınma hasarının önlenmesine olanak sağlamaktadır. Birçok inorganik malzeme (Molibden disülfür, grafit, hegzagonal bor nitrür, borik asit) mükemmel yağlayıcı özelliği sergiler (Sliney 1982; Booser 1984; McMurtrey 1985; Sutor 1991; Lansdown 1999). Bu malzemelerin

birçoğu, yağlayıcı özelliklerini lamelli veya tabakalı kristal yapılarına borçludur, bazıları (yumuşak metaller, politetrafloroetilen, polyamid, belirli oksitler ve toprak alkali floritler, elmas ve elmas benzeri karbon, fuleren) ise tabakalı yapıda olmamasına rağmen yağlama özelliğine sahiptir. Diğer taraftan, amorf yapılı elmas benzeri karbon filmler tüm malzemelere karşı düşük sürtünme özelliği göstermektedir (Erdemir *et al.* 2000).

Tabakalı kristal yapılı katı yağlayıcılar grafit, hegzagonal bor nitrür, borik asit ve molibdenin, tungstenin veya niobyumun sülfürleri, selenyumları veya tellürleri olan dikalkojenidlerdir. Bu katıların tabakalı kristal yapıları Şekil 2.5’de gösterilmiştir (Erdemir 1994).

Katı yağlayıcıların temel eksiklikleri genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Yumuşak metaller hariç, birçok katı yağlayıcı düşük ısıl iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle kayma arayüzeyinden ısıyı uzaklaştıramazlar,
- Çevre ve temas şartlarına bağlı olarak, sürtünme katsayıları yüksek ve kararlı olmayabilir,
- Aşınma ömürleri sınırlıdır ve yüzeylere tatbiki sıvı yağlayıcılardan daha zordur,
- Oksidasyon ve yaşlanmayla ilişkili degregasyon zamanla meydana gelebilir.
- Yüksek sıcaklık veya oksidatif çevrelere maruz kalması durumunda yağlayıcı özelliklerinin kaybına neden olan kimyasal-yapısal değişimlere uğrar ve devamında bazı abrazif ve yağlayıcı olmayan partiküllerin oluşumuna neden olur.



**Şekil 2.5.** Tabakalı katı yağlayıcıların kristal yapıları

a) Grafit b) Hegzagonal bor nitrid c) Molibden disülfür d) Borik asit (Erdemir 1994)

Grafit, h-BN ve dikalkojenidler olarak bilinen katı yağlayıcıların yağlama özellikleri tabakalı yapılarından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.5'te gösterildiği üzere, bu katıların kristal yapıları incelendiğinde, her bir tabakadaki atomları bir arada tutan kuvvetler güçlü kovalent bağdır. Bununla birlikte tabakalar arasındaki bağlanma ise zayıf van der Waals bağıdır. Bu zayıf bağlanmaya bağlı olarak düşük sürtünme direnci ve bunun sonucu olarak yağlayıcı özelliği sağlanmış olur. Diğer taraftan atomlar arası güçlü kovalent bağlanma ve sıkı paketli düzen ise aşınma direncine katkıda bulunur. Bahsedilen bu mekanizma, düşük sürtünme katsayısı ve uzun aşınma ömrüne olanak sağlamasına rağmen bu katıların kristal yapıları, etkili bir yağlama için yeterli değildir. Çünkü ortamdaki nem ve belirli kimyasal absorbatların bulunması katı yağlayıcıların yağlama özelliğini oldukça etkilemektedir. Örneğin, çalışma ortamının nemli olması, birçok katıda kayma olayının kolaylaşmasına sebep olurken molibden disülfür ve diğer dikalkojenidler için bu durum tam tersidir. Bu katı yağlayıcılar oksidatif ortamlarda ve nem altında çalıştıklarında kimyasal olarak bozunmaya uğrar, ancak vakum ve kuru

çalışma şartlarında ise daha iyi sürtünme özellikleri sergilerler (Winer 1967; Farr 1975; Kanakia and Peterson 1987; Erdemir 2001). Kendinden yağlayıcı özelliğe sahip dikalkojenidlerin sürtünme katsayıları kuru ve inert atmosferlerde 0.002–0.05 aralığındayken, nemli havada bu değer hızlı bir şekilde 0.2'ye yükselmektedir. Bu durumdan da anlaşılacağı üzere katı yağlayıcıların sürtünme ve aşınma özellikleri, çalışma ortamı ve test şartlarına doğrudan bağlıdır (Erdemir 2001).

Yumuşak metalik yağlayıcılar, çoklu kayma düzlemlili kristal yapıya sahiptir ve kayma esnasında sertleşme özelliği göstermezler. Kayma boyunca sertlikteki artışı sağlayan dislokasyonlar ve noktasal hatalar, oluşan sıcaklık artışı nedeniyle etkinliğini kaybeder. Çoğu yüksek sıcaklık yağlayıcıları termal yumuşama ve/veya kayma yüzeyleri ile sınırlı kimyasal reaksiyon özelliklerine sahiptir. Buna karşın uzun molekül zincirleri içeren kendinden yağlayıcı polimerler, kimyasal kararlılıkları ve düşük yüzey enerjisine sahip olmaları sebebiyle iyi yapışmama özelliği gösterirler ve kimyasal bağlanmaya oldukça duyarlıdırlar (Erdemir 2001).

Katı yağlayıcıların yağlama özellikleri üzerinde ortam sıcaklığı güçlü bir etkiye sahiptir. Grafit 400°C'ye kadar yağlama özelliğini korurken, bu sıcaklık h-BN için 1000°C'dir. Çoğu dikalkojenidler ise artan sıcaklıklarda oksidasyona uğrar ve böylece yağlama özelliğini kaybeder. WS<sub>2</sub> 500°C'ye dayanırken MoS<sub>2</sub> 400°C'ye kadar yağlama sağlayabilir (Sliney 1982). Genel olarak daha yüksek oksidasyon direncine ve kimyasal/yapısal stabiliteye sahip olan yağlayıcılar artan sıcaklıklarda daha iyi performans sergilerler. Oksit ve florit esaslı katı yağlayıcılar (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi) (Sliney 1991) ve bazı yumuşak metaller (Ag, Au gibi) artan sıcaklıklarda fonksiyonelliklerini korurlar. Bununla birlikte, bu katı yağlayıcıların oda ve düşük çevre sıcaklıklarında sürtünme davranışları zayıftır (Erdemir *et al.* 1990; Maillat *et al.* 1993; Erdemir *et al.* 1997).

Katı yağlayıcılar tribolojik uygulamalarda farklı pek çok şekilde kullanılabilir. Bu uygulamalara verilebilecek en eski ve en temel örnek; yüzeylerin yağlayıcı özelliğini arttırmak için ince tozlarla aşındırılması ve cilalanmasıdır. Bu uygulama, kaymalı

yatakların yüzeylerine yağlayıcı özellik kazandırmak için kullanılmaktadır. Belirli katı yağlayıcıların ince tozları kaymaya maruz kalan yüzeyler üzerine başarılı bir şekilde tatbik edilebilmektedir. Bununla birlikte çeşitli solüsyonlarla karıştırılan katı yağlayıcılar doğrudan yüzey üzerine püskürtülmesi ile uygulanabilir. Katı yağlayıcıların, yüzeylere tutunma özellikleri uygun yapıştırıcılar ve epoksi reçineler ile arttırılabilmektedir (Gresham 1984). Buna bağlı olarak yüzeyde güçlü bağlanma sağlanır. Ayrıca bu yağlayıcılar kompozit yapılar içerisine dağıtılarak emdirilebilmektedir. h-BN ve borik asit gibi bazı katı yağlayıcılar yağ veya gres içerisine toz halinde ilave edilerek aşırı basınç ve sıcaklık şartları altında malzemelerin yağlayıcı özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılabilir (Erdemir 1995; Kimura *et al.* 1999). Bununla birlikte birçok modern uygulamalarda, toz veya yapıştırıcı formunda kullanılan katı yağlayıcılar yerine ince film katı yağlayıcılar tercih edilmektedir. Bunlar yoğun mikroyapı, üniform kalınlık ve uzun aşınma ömrünün sağlanabilmesi için püskürtme, iyon kaplama, iyon destekli kaplama gibi ileri vakum teknikleriyle yüzeyler üzerine büyütülmektedir. (Spalvins 1980; Erck *et al.* 1992; Bhattacharya *et al.* 1993). Ancak birçok katı yağlayıcının ömrü yağlayıcı film kalınlığının belirli boyutlarda olması sebebiyle sınırlıdır. Katı yağlayıcılar; kimyasal yapılarına, kristal yapılarına ve yağlayıcı özelliklerine göre Çizelge 2.5’de gösterildiği üzere farklı pek çok şekilde sınıflandırılabilirler (Erdemir 2001).

**Çizelge 2.5.** Katı yağlayıcıların sınıflandırılması ve karakteristik sürtünme katsayıları (Erdemir 2001)

Sınıflandırma	Örnekler	Karakteristik Sürtünme Katsayısı Oranları
Tabakalı katılar	MoS <sub>2</sub>	0.002-0.25
	WS <sub>2</sub>	0.01-0.2
	h-BN	0.150-0.7
	Grafit	0.07-0.5
	Grafit florid	0.05-0.15
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.02-0.2
	GaSe, GaS, SnSe	0.15-0.25
Yumuşak metaller	Ag	0.2-0.35
	Pb	0.15-0.2
	Au	0.2-0.3
	In	0.15-0.25
	Sn	0.2



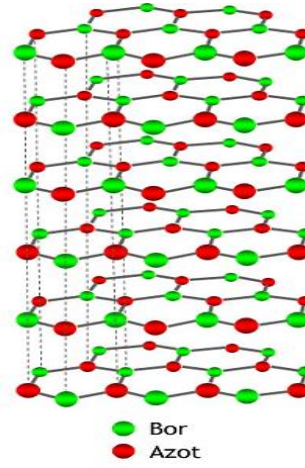
Çizelge 2.5. (devam)

Karma oksitler	CuO-Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.3-0.1
	CuO-MoO <sub>3</sub>	0.35-0.2
	PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2-0.1
	CoO-MoO <sub>3</sub>	0.47-0.2
	Cs <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	0.18
	NiO- MoO <sub>3</sub>	0.3-0.2
Yalnız Oksitler	Cs <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	0.1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15-0.6
	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.2
	MoO <sub>3</sub>	0.2
	TiO <sub>2</sub>	0.1
Toprak alkali metallerin halojen ve sülfatları	ZnO	0.1-0.6
	CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub>	0.2-0.4
Karbon esaslı katılar	CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>	0.15-0.2
	Elmas	0.02-1
	Elmas benzeri karbon	0.003-0.5
	Camsı karbon	0.15
	Karbon nanotüp	-
	Fuleren	0.15
Organik malzemeler/polimerler	Karbon-karbon ve karbon-grafit esaslı kompozitler	0.05-0.3
	Çinko sterat	0.1-0.2
	Vaks	0.2-0.4
	Sabun	0.15-0.25
Bulk veya kalın kompozit film (>50 µm)	PTFE	0.04-0.15
	Grafit, WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Ag, CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> içeren metal, polimer ve seramik matrisli kompozit	0.05-0.4
İnce kompozit film (<50 µm)	Yağlayıcı olarak PTFE, grafit, elmas, B <sub>4</sub> C partikülleri içeren elektrolizle kaplanmış Ni ve Cr filmler	0.1-0.5
	MoS <sub>2</sub> , Ti, DLC içeren nanokompozit veya çoklu tabakalı kaplamalar	0.05-0.15

Çizelge 2.5’de görüldüğü gibi verilen katı yağlayıcıların sürtünme katsayı aralıkları oldukça geniştir. Bunun nedeni sürtünmenin çalışma ortamı ve şartlarına bağlı olmasıdır. Ortam sıcaklığı ve taban malzemenin cinsi katı yağlayıcının sürtünme özelliğini büyük ölçüde etkiler. Katı yağlayıcıların biçim veya şekilleri de (ince film, toz, bulk, kompozit ve kristal/amorf durumu) sürtünme katsayısında farklılıklar oluşmasına sebep olmaktadır (Erdemir 2001).

Katı yağlayıcılar içerisinde son yıllarda yoğun bilimsel çalışmalara konu olan h-BN, yüksek sıcaklıklarda yüksek refrakter özelliği ve yüksek yağlayıcılık kalitesi gösteren sentetik bir katı yağlayıcıdır. Grafitte benzer kristal yapısı ve yağlama davranışından dolayı beyaz grafit olarak da bilinen h-BN 1000°C’e kadar oksidasyona dirençli bir katı yağlayıcıdır. Bunun yanı sıra sıvı metal, oksit, cam, cüruf ve ergimiş tuzlara karşı

dirençli ve kimyasal olarak inert olması ona ayrı bir önem kazandırmaktadır. Kristal yapısı Şekil 2.6’da gösterilen h-BN, atomik düzlemde bor ve azot atomlarının iki boyutlu dizilimi ile bal peteği modelinde sıralanmıştır (Rowe 1960). Grafitte olduğu gibi h-BN’nin herbir tabakasındaki atomlar güçlü kovalent bağlarıyla bağlıdır. Tabakalar arasında ise zayıf van der Waals bağları bulunmaktadır.



**Şekil 2.6.** h-BN kristal kafes yapısı (Naftaly *et al.* 2013)

Genellikle toz formunda üretilen h-BN,  $B_2O_3$  ile üre veya amonyak gazının yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Üretim şartlarına bağlı olarak h-BN, farklı türlerde (turbostatik, yarı-turbostatik, orta-grafitik ve grafitik) elde edilir. Yağlama performansı açısından en iyi sonuçlar grafitik yapıdaki h-BN’den elde edilmektedir. h-BN’nin saflığı ve tane boyutu da onun yağlayıcılık özelliği üzerinde etkilidir (Erdemir 2001). h-BN tozlar sıcak presleme ile yoğun katı parçacıklara dönüştürülebilmektedir. Ayrıca kompozit yapılar şeklinde veya kendinden yağlayıcı bir kaplama elde etmek için diğer seramiklerle birlikte plazma-püskürtme ile ince film şeklinde de büyütülebilmektedir. Ancak genellikle h-BN tozlar yağlar ve gresler içerisine ilave edilerek etkili bir şekilde kullanılmaktadır. %1 kadar çok küçük miktarlardaki h-BN ilavesi dahi çeliğin diğer temas yüzeylerine karşı aşınma dayanımını önemli ölçüde iyileştirmekte ve yapıya ilave edilen h-BN konsantrasyonundaki artış ile bu etki daha da artmaktadır (Kimura *et al.* 1999).

h-BN yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir ve 1000°C'ye kadar oksidasyona uğramaz. 700°C'ye kadar, h-BN'nin atmosfer şartlarındaki sürtünme katsayısı  $\mu=0.2-0.3$  arasındadır. Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen bir katı yağlayıcıdır. Yüksek vakum şartlarında ise h-BN yağlayıcılık özelliğini kaybetmektedir (Buckley 1978) ve ultra yüksek vakum altında h-BN/h-BN arasındaki sürtünme katsayısı 1 gibi yüksek değerlere ulaşmaktadır (Erdemir 2001). h-BN'nin ortam şartlarına bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim Çizelge 2.6'da verilmiştir (Martin *et al.* 1992).

**Çizelge 2.6.** h-BN/h-BN'nin sürtünme katsayısı üzerinde farklı basınçlarda çeşitli gazların etkisi

Çalışma şartları	Kararlı haldeki sürtünme katsayısı
UHV, $10^{-8}$ Pa	0.6-0.7
CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> O, hava (50%RH); 10–3 Pa	0.6-0.7
CO, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ; 10 Pa	0.6-0.7
Hava (50%RH); 10 Pa	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 10 Pa	0.4
Hava (50%RH); $10^5$ Pa	0.2
Hava (50%RH), atmosferik basınç	0.1

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Taban Malzemeler

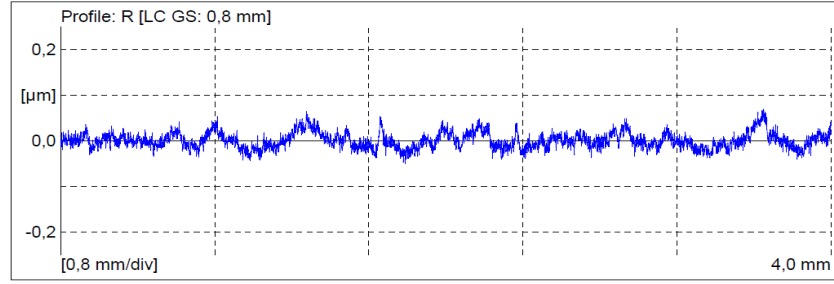
Taban malzemesi olarak kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilen boyutları 25x25x3 mm olan AA2014 alaşımı seçildi. Taban malzeme yüzeyi sırasıyla 180, 240, 400, 600, 800, 1200 mesh SiC zımparalarla, daha sonra 6 µm tane boyutundaki elmas pasta ile parlatılarak  $Ra \approx 0,15$  µm pürüzlülük değerine ulaşıldı. Taban malzemelerin pürüzlülük değerleri kaplama öncesi ve sonrası Şekil 3.1’de gösterilen Mahr M2 marka profilometre ile ölçüldü. Örnek bir yüzey pürüzlülük profili Şekil 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AA2014 taban malzemesinin kimyasal kompozisyonu

<i>Elementler (% Ağırlık)</i>			
<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>
93.65	4.68	0.74	0.45



Şekil 3.1. Mahr M2 yüzey profilometresi



**Şekil 3.2.** Yüzey pürüzlülük profili

### 3.2. Deney Tasarım Teknikleri ve Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi tekniği, Dr. Genichi Taguchi tarafından prosesi, kaliteyi, ürün karakteristiğini geliştirmek, aynı zamanda gelişim zamanı ve maliyeti en aza indirmek için deneysel teknikleri ilerletmek amacıyla geliştirilen bir deney tasarım tekniğidir (Ross 1988; Chen *et al.* 2010). Bu teknik içerisinde kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler mevcuttur (Arslan 2003).

Deneysel çalışmalar sonunda kontrol faktörleri, düzeltme faktörleri, etkisiz faktörler (gürültü: noise) yardımıyla performans değerleri ve performans istatistiği (S/N:signal to noise) verileri analiz edilir. Kontrol faktörleri ile değişkenlik, düzeltme faktörleri ile ortalama hedeflenen değer, etkisiz faktörler ile en ekonomik değerler belirlenir (Arslan 2003).

Taguchi deney planı hesaplamalarında çeşitli verilerin bilinmesi gerekmektedir. Serbestlik derecesi (The degree of freedom) deney planında kullanılan seviye sayısının bir eksiği olarak belirlenir. Deney dizaynında, S/N oranı için en çok kullanılan iki hesaplama bulunmaktadır.

En yüksek en iyi (the larger the better)

$$Z_L = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right)$$

En küçük en iyi (the smaller the better)

$$Z_S = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right)$$

Burada, performans istatistiği  $Z_L$ ,  $Z_S$ , deney planına göre deney sayısı  $n$ , deney gözlemlerinden edinilen veriler  $Y_i$ 'dir.

Faktör etkisi ise tüm anlamlı değerlerden sapmayı göstermektedir ve  $m$  simgesiyle gösterilmektedir.

$$m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$$

Kareler toplamı hesaplanırken;

$$Kareler\ Toplamı = \sum_{i=1}^n Y_i^2$$

Yapılan literatür araştırması sonucunda plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) sisteminin kontrol edilebilen parametreleri (gerilim, frekans, görev döngüsü, nanopartikül miktarı), bu çalışma kapsamında; üç farklı seviyede alınarak bunların deneylerde incelenecek değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** PEO kaplama prosesinde kullanılan parametreler ve değerleri.

<i>Parametreler</i>		<i>Seviyeler</i>		
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>A</b>	Gerilim (V)	420/-100	460/-100	480/-100
<b>B</b>	Frekans (Hz)	500	1000	2000
<b>C</b>	Görev Döngüsü (%)	10	20	30
<b>D</b>	Nanopartikül Miktarı (g/L)	4	8	12

Tamamı üç seviye olan dört parametre incelendiği için Çizelge 3.3’de verilen  $L_9(3^4)$  (Phadke 1995) ortogonal dizi deney planı olarak seçildi.

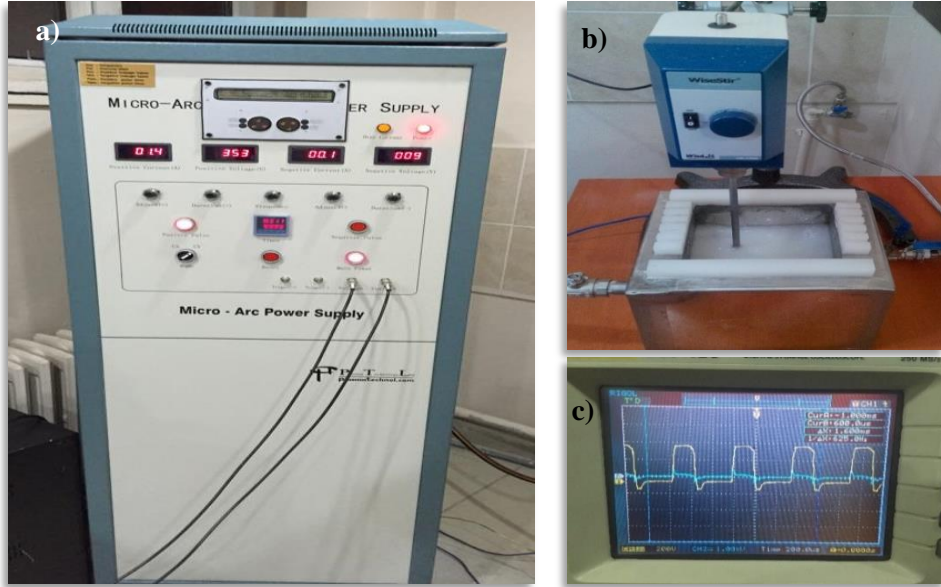
**Çizelge 3.3.** PEO kaplama prosesi için  $L_9(3^4)$  ortogonal dizi deney planı.

Deney No	Değişkenlik Kaynakları ve Seviyeler			
	Gerilim (V)	Frekans (Hz)	Görev Döngüsü (%)	Nanopartikül Miktarı (g/L)
<b>1</b>	1	1	1	1
<b>2</b>	1	2	2	2
<b>3</b>	1	3	3	3
<b>4</b>	2	1	2	3
<b>5</b>	2	2	3	1
<b>6</b>	2	3	1	2
<b>7</b>	3	1	3	2
<b>8</b>	3	2	1	3
<b>9</b>	3	3	2	1

PEO işlemi üzerinde bozucu faktörlerin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla her deney farklı zamanlarda iki defa tekrar edilmiştir. Varyans ve performans analizi hesapları Minitab paket programı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.3. PEO Kaplama İşlemi

$L_9(3^4)$  deney planına (Çizelge 3.3) göre  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar Plasma Technology Ltd. tarafından üretilen ve Şekil 3.3’te gösterilen PEO-15 sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.



**Şekil 3.3.** PEO ünitesi

a) Güç kaynağı b) Paslanmaz çelik banyo c) Osiloskop

Alternatif akım (AC) güç kaynağı (Şekil 3.3a) kullanılarak paslanmaz çelik bir banyo içerisinde  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar AA2014 taban malzemesi üzerine büyütüldü. Hegazagonal bor nitrür (h-BN) nanopartiküller (<120 nm) BORTEK A.Ş. ve Sodyum alüminat ( $NaAlO_2$ ), potasyum hidroksit (KOH) kimyasalları ise Sigma-Aldrich'den temin edildi. Çözeltinin içeriği ve kullanılan kimyasalların miktarları Çizelge 3.4'de verildi. Yaklaşık pH değeri 12 olan sulu bir çözelti içerisinde gerçekleştirilen kaplama işleminde AA2014 taban malzemesi anot, paslanmaz çelik banyo duvarları ise katot olarak seçildi ve homojen bir karışım sağlamak amacıyla bir karıştırıcı kullanıldı (Şekil 3.3b). İşlem süresince alternatif akım (AC) dalga formu bir osiloskop (Şekil 3.3c) aracılığıyla gözlendi. 10 dakikalık sabit kaplama süresinde gerçekleştirilen kaplama işlemi esnasında elektrolit sıcaklığını  $25^{\circ}C$ 'nin altında tutabilmek amacıyla paslanmaz çelik banyo cidarından su geçirildi. Kaplama işlemlerinden sonra numuneler alkol ile yıkandıktan sonra kurutuldu.



**Çizelge 3.4.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamalar için kullanılan kimyasallar ve miktarları

Miktar (g/L)		
NaAlO <sub>2</sub>	KOH	h-BN nanopartikül
10-15	0-5	4-12

### 3.4. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

PEO kaplama kalınlıkları Şekil 3.4’de gösterilen EBAN 5006 Paint Tester Equipment cihazıyla Non-Ferrous prob kullanılarak ölçüldü.



**Şekil 3.4.** Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı

### 3.5. XRD Analizleri

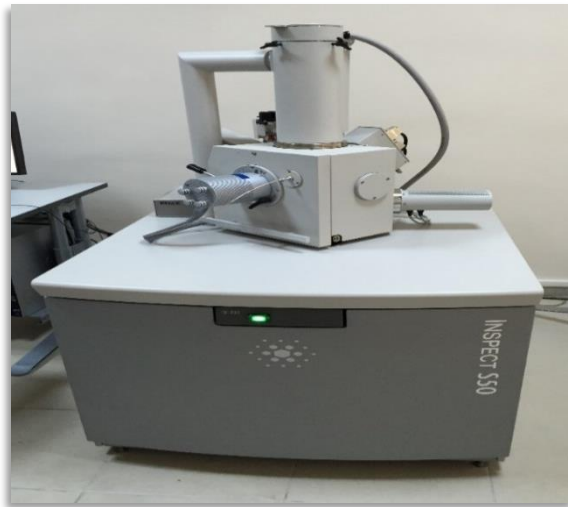
Kaplama işlemi öncesi ve sonrası numunelerin XRD ölçümleri  $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$  dalga boyunda, Cu-K $\alpha$  radyasyon kaynaklı Şekil 3.5’de gösterilen Rigaku-2200D/Max X-Ray Difraktometresi ile gerçekleştirildi. Ölçüm değerleri, 10-90° tarama açısında, 2 derece/dk tarama hızında ve 0,1° tarama adımında elde edildi. XRD sonuçları, PANalytical X’Pert HighScore yazılımında, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kullanılarak mukayese edildi.



**Şekil 3.5.** X Işını Difraktometre Cihazı (XRD)

### **3.6. SEM-EDS Analizleri**

PEO prosesi ile büyütülen nanokompozit kaplamaların yüzey topografyası ve aşınma profilleri Şekil 3.6'da gösterilen INSPECT S50 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM:Scanning Electron Microscope) ile elementel analizler ise EDAX marka enerji dağılımlı spektroskopi (EDS:Energy Dispersive Spectroscopy) ile belirlendi.



**Şekil 3.6.** Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

### 3.7. Aşınma Deneyleri

AA2014 taban malzemesinin ve  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların aşınma davranışları Şekil 3.7’de gösterilen Teer-POD2 pin-on-disk aşınma cihazı ile belirlendi. Sürtünme ve aşınma test parametreleri Çizelge 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Pin-on-disk aşınma cihazı

Çizelge 3.5. Pin-on-disk aşınma testinde kullanılan deney şartları.

Parametreler	Deney Şartları
Uygulanan yük, (N)	2
Hız, ( $mms^{-1}$ )	197.9
İz çapı, (mm)	6
Ortam	Hava
Sıcaklık, °C	19±1
İzafi nem, (%RH)	40±5
Süre, sn	600
Pürüzlülük, ( $R_a$ , $\mu m$ )	0.12
WC-%6Co bilye çapı, (mm)	5

Aşınma deneyi sonrasında yüzey profilometresi kullanılarak aşınma profilleri belirlenmiş ve aşınma profilinin iz boyunca aynı kesitte olduğu varsayılarak aşınma hacmi hesaplanmıştır. Aşınma oranı hesabı ile ilgili örnek bir çözüm **EK 1**'de verilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Yüzey Pürüzlülüğü

AA2014 taban malzemesi üzerine PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Büyütülen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Deney	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Yüzey pürüzlülüğü ( $\mu m$ )	1.118	0.425	0.450	0.869	1.178	0.504	1.328	0.901	1.081

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi en büyük pürüzlülük değeri deney 7 (480V/-100V, 500Hz, %30 GD, 8g/L h-BN), en küçük pürüzlülük değeri ise deney 2 (420V/-100V, 1000Hz, %20 GD, 8g/L h-BN) şartlarında büyütülen kaplamalar üzerinde elde edildi. Parametrelerin farklı seviyelerinde büyütülen kaplamaların pürüzlülük değerleri üzerinde gerilimin etkin bir rol oynadığı belirlendi. En yüksek gerilim (480V) şartlarında büyütülen kaplamada (Deney 7) en yüksek pürüzlülük değerinin elde edilmesi, anodik gerilimin artışı ile spark deşarjlarının, spark şiddetinin ve sıcaklığın artışı, buna bağlı olarak mikro gözenek çaplarının büyümesi ile ilişkilendirildi (Xu *et al.* 2013).

### 4.2. Kaplama Kalınlığı

PEO yöntemi kullanılarak parametrelerin farklı seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların kalınlık değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. En yüksek kalınlık değeri deney 7 (480V/-100V, 500Hz, %30 GD, 8g/L h-BN), en düşük kalınlık değeri deney 2 (420V/-100V, 1000Hz, %20 GD, 8g/L h-BN) şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi. Pürüzlülük sonuçlarına benzer şekilde kaplama kalınlığı

üzerinde de gerilimin etkili olduğu tespit edildi. Ayrıca nanopartikül miktarı, frekans ve görev döngüsünde kaplama kalınlığı üzerinde bağıl etkiye sahip olduğu belirlendi

**Çizelge 4.2.** PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların kalınlıkları

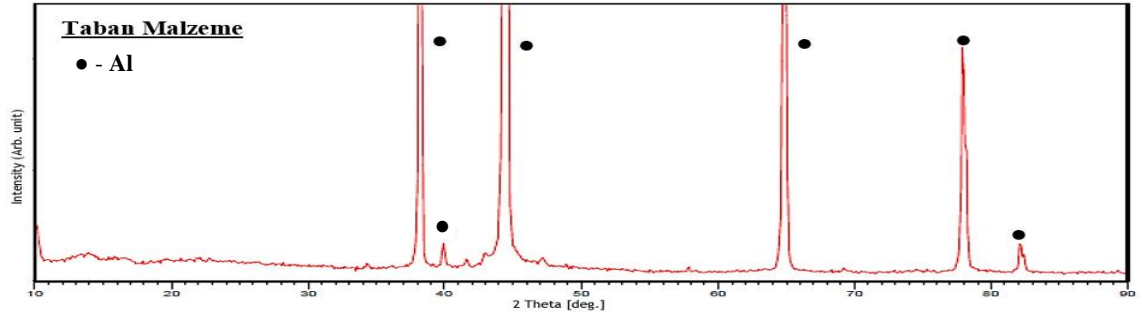
Deney	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kaplama kalınlığı ( $\mu m$ )	5	3	3	7	14	6	20	8	12

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; artan frekansın kaplama büyüme oranını arttırdığı, dolayısıyla aynı sürede yapılan işlemlerde frekansın artışıyla kaplama kalınlığının arttığı belirtilmiştir (Yang and Wu 2010). Görev döngüsündeki artışın ise gözeneklilik ve kaplama kalınlığını azalttığı bilinmektedir (Tang *et al.* 2010). Ancak mevcut çalışmada kullanılan h-BN nanopartikül miktarı ve frekansın artışı ile kaplama kalınlığının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum artan partikül miktarıyla birlikte mikro gözenekler içerisine nanopartiküllerinin birikmesi buna bağlı olarak deşarj kanallarının kısmen kapanması kaplama büyüme hızının düşmesiyle açıklanabilir.

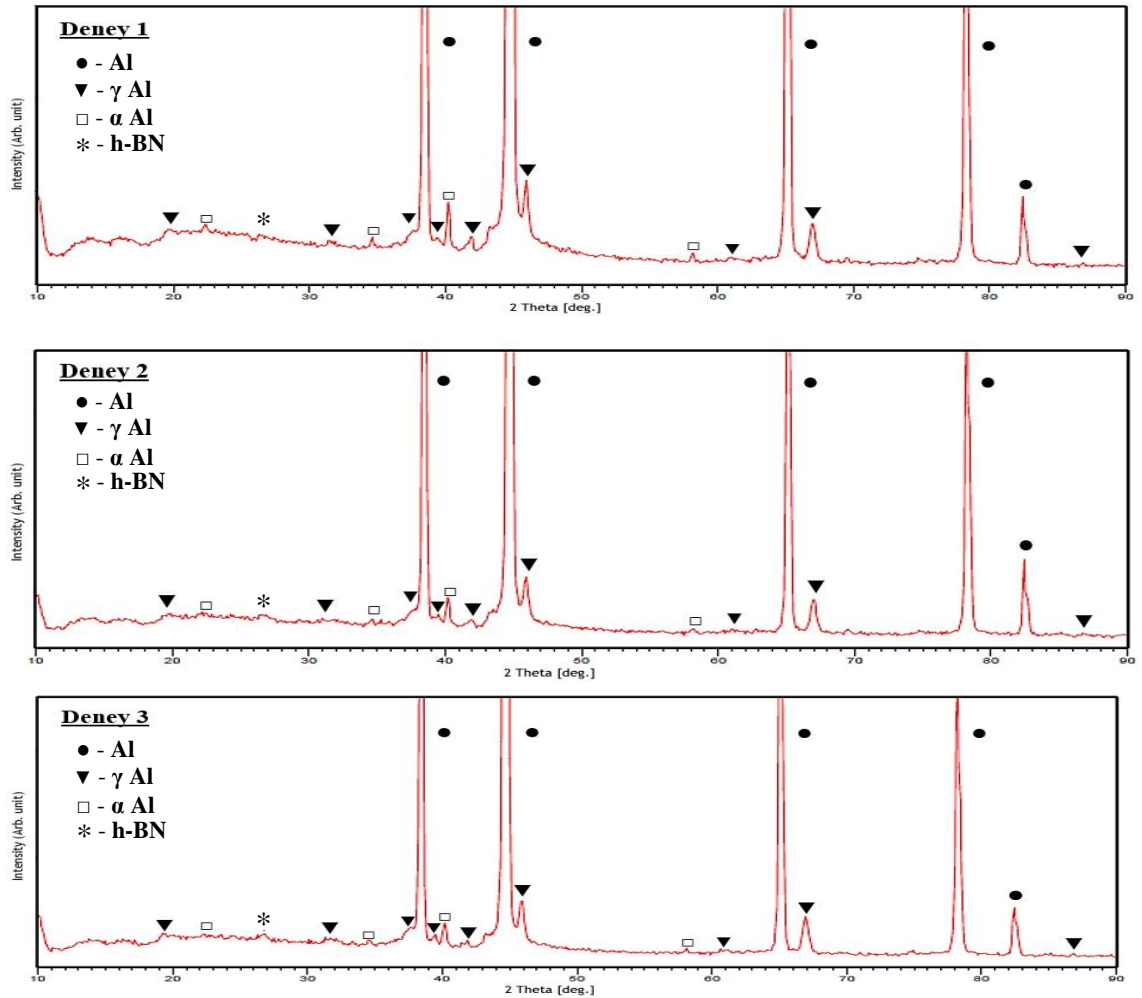
### 4.3. XRD Analizleri

AA2014 taban malzemesi için Şekil 4.1’de ve PEO yöntemi ile parametrelerin farklı seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar için ise Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’de XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi AA2014 alüminyum alaşımını karakterize eden farklı yoğunluk ve yansıma açılarında birçok pike rastlandı.  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar için  $\alpha$ -Alümina,  $\gamma$ -Alümina ve h-BN fazlarını karakterize eden pikler sırasıyla JCPDS 10-0173, JCPDS 10-0425 ve JCPDS 45-0896 kartları kullanılarak belirlendi. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’deki XRD analizlerinde ise parametrelerin farklı seviyelerinde PEO yöntemi ile büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalarda farklı yoğunluklarda ve yansıma açılarında  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Alümina, h-BN ve taban malzemedeki yansıyan piklere ve deney şartlarına bağlı olarak  $\alpha$ -Alümina,  $\gamma$ -Alümina ve h-BN fazlarının yoğunluklarında kısmen değişiklikler olduğu gözlemlendi. Çok sayıdaki yarı kararlı  $\gamma$ -Alümina fazının mevcudiyeti PEO yöntemi

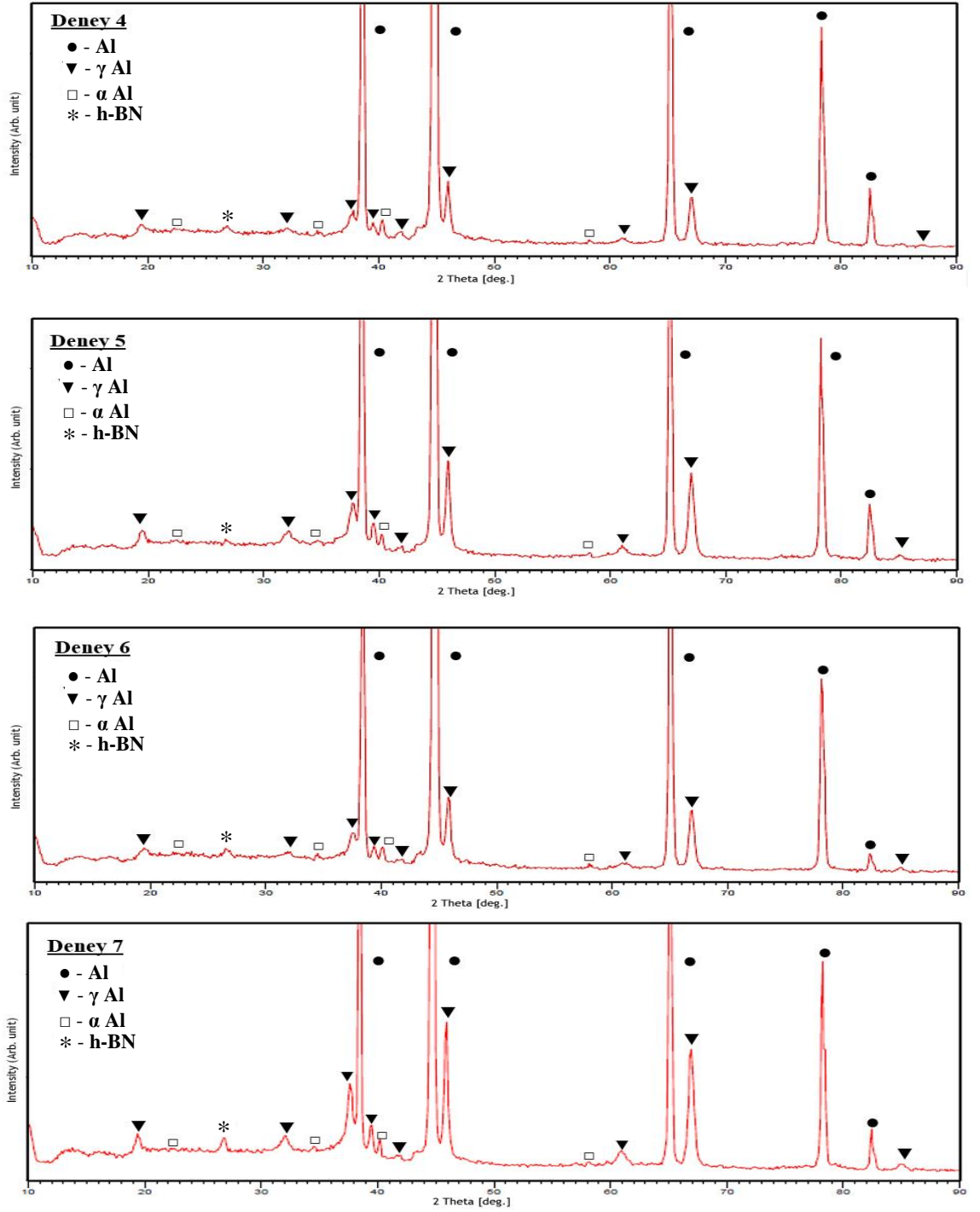
esnasında meydana gelen yüksek sıcaklıkla birlikte oluşan  $Al_2O_3$  fazının hızlı soğuma ile  $\gamma$ -Alümina fazına dönüşmesiyle açıklanabilir (Sundararajan and Krishna 2003).



Şekil 4.1. AA2014 taban malzemesinin XRD spektrumları

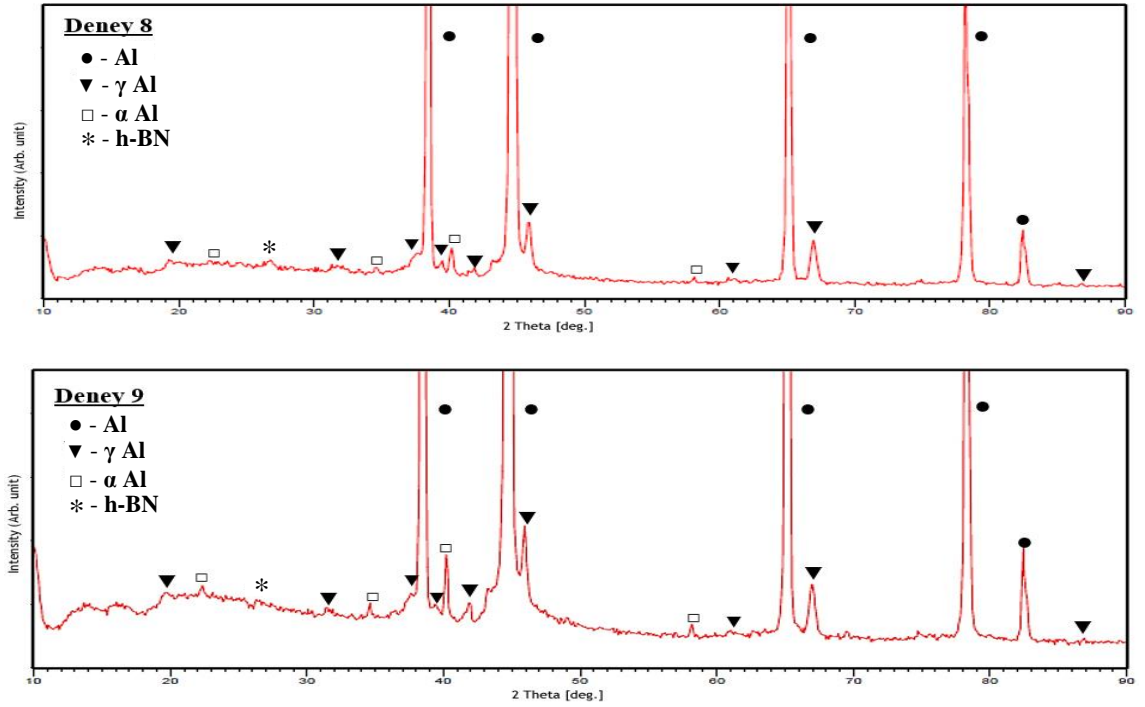


Şekil 4.2. PEO yöntemi ile deney 1, 2 ve 3 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları



**Şekil 4.3.** PEO yöntemi ile deneç 4, 5, 6 ve 7 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları

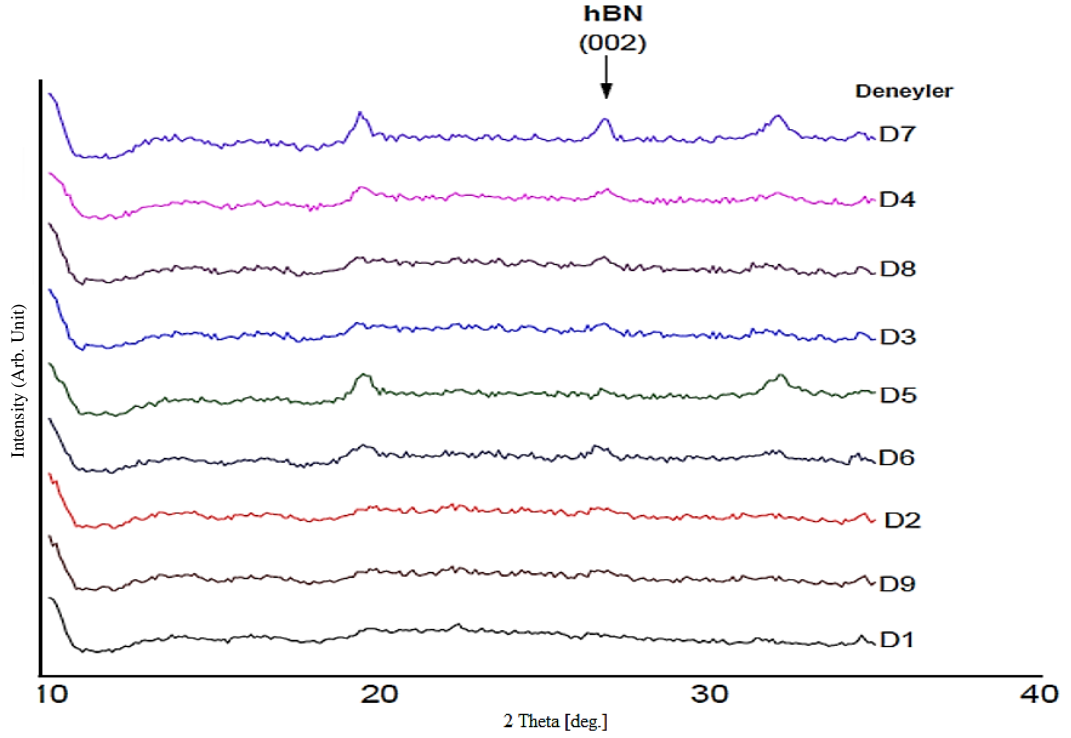




**Şekil 4.4.** PEO yöntemi ile deney 8-9 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'deki XRD spektrumları incelendiğinde,  $\gamma$ -Alümina fazına göre daha az sayıda termodinamik olarak tam kararlı  $\alpha$ -Alümina fazı gözlemlendi.  $\alpha$ -Alümina'nın 1050°C üzerinde  $\gamma$ -Alümina'dan dönüştüğü bilinmektedir (Levin and Brandon 1998; Yerokhin *et al.* 1999). Artan gerilim ve frekansla birlikte akım yoğunluğu ve buna bağlı olarak spark şiddetindeki artış,  $\alpha$ -Alümina fazının oluşumunu arttırmaktadır (Khan *et al.* 2010) Bu durum yüksek gerilim ve frekans değerlerinde büyütülen (Deney 8 ve 9) kaplamaların XRD spektrumları ile doğrulanmaktadır.

Diğer taraftan h-BN piklerini daha net görebilmek amacıyla  $2\theta=10^{\circ}$ - $35^{\circ}$  yansıma aralığında h-BN'yi karakterize eden düşük yoğunluktaki piklerin daha net anlaşılabilir olması amacıyla en düşük yoğunluktan (Deney 1), en yüksek yoğunluğa (Deney 7) doğru sıralanmış multi plot XRD spektrumları Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.5.** PEO yöntemi ile deney 1-9 şartlarında büyütülen kaplamaların h-BN miktarına göre sıralanmış XRD analizleri

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi h-BN’nin en yüksek yoğunluğu deney 7 şartlarında, en düşük yoğunluk ise deney 1 şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi. Yoğunluktaki artış gerilim ve görev döngüsünün en yüksek değerinde olması ile ilişkilendirildi.

#### 4.4. SEM-EDS Analizleri

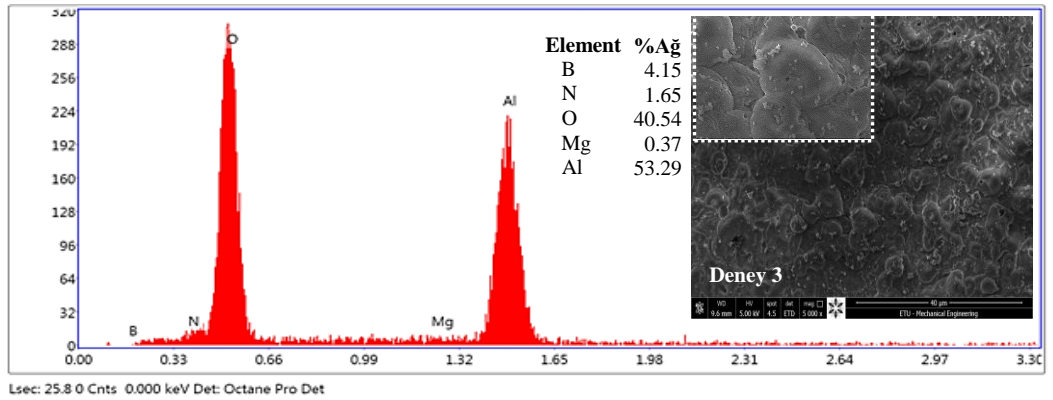
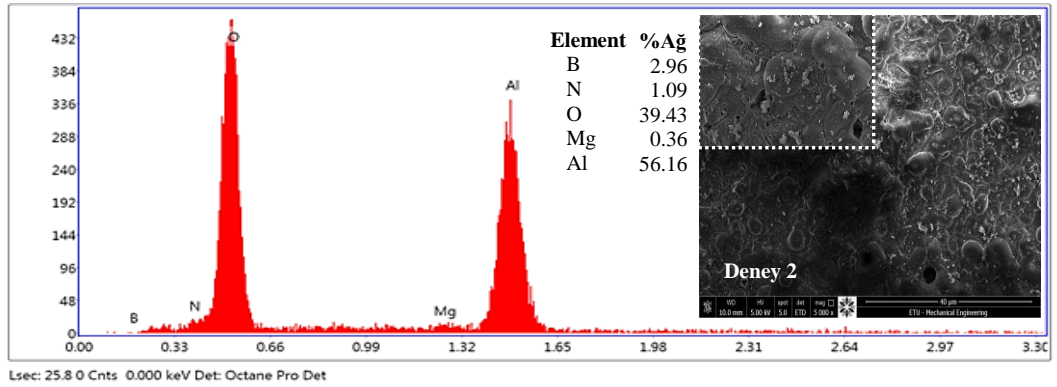
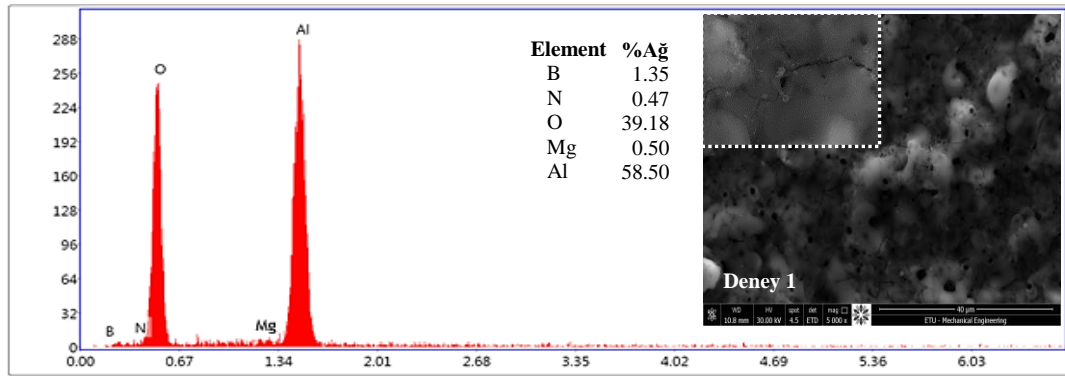
PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplamaların SEM görüntüleri, EDS spektrumları ve kantitatif sonuçları Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de, verilmiştir. Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de gösterilen SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm kaplamaların dairesel formda yoğun gözeneklerden oluştuğu gözlemlendi. Ayrıca gözenekler arasında volkan tepesi şeklinde yükseltelerin oluştuğu belirlendi. Yüzeydeki gözenekli yapılar PEO işleminin doğasından kaynaklanan spark deşarjları ile ilişkilendirildi (Yerokhin *et al.* 1999). Farklı parametre ve seviyelerinde

büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri karşılaştırıldığında deney 7 şartlarında büyütilen kaplamalarda daha az sayıda ancak büyük çaplarda gözenekler oluşurken, deney 2 şartlarında büyütilen kaplamalarda daha fazla ancak daha küçük çapta gözenekler gözlemlendi. Büyük gözeneklerin oluşum nedeni; PEO yönteminde anodik gerilimin artışı ile spark deşarjlarının, spark şiddetinin ve sıcaklığın artışı, buna bağlı olarak mikro gözenek çaplarının büyümesi şeklinde açıklandı. Bu durum literatürle paralellik arz etmiş olup (Dong 2010) kırılma gerilimine yakın 420V'lık bir gerilim uygulandığı deney 1, 2 ve 3 şartlarında büyütilen kaplamalarda (Şekil 4.6) daha küçük ve çok sayıda mikro gözenekler gözlemlendi. Ayrıca deney 1, 5 ve 9 şartlarında (Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8) büyütilen kaplamalarda mikro boyutlarda çatlaklar tespit edildi. Bu çatlaklar hızlı katılma sonucu meydana gelen termal gerilmelerle ilişkilendirildi (Tang *et al.* 2012). Kaplamaların pürüzlülük değerleri ile yüzey morfolojileri karşılaştırıldığında en düşük pürüzlülüğe ( $R_a=0.425$ ) sahip deney 2 şartlarında (Şekil 4.6) büyütilen kaplamaların yüzey morfolojilerinin daha küçük ve homojen dağılımlı gözenekler içerdiği gözlemlendi. Diğer taraftan h-BN nanopartiküllerin yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı aynı zamanda Şekil 4.9'da görüldüğü gibi deşarj kanalları içerisine yoğun bir şekilde biriktiği belirlendi. En belirgin nanopartikül dağılımı deney 7 şartlarında büyütilen (Şekil 4.8)  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalarda elde edildi.

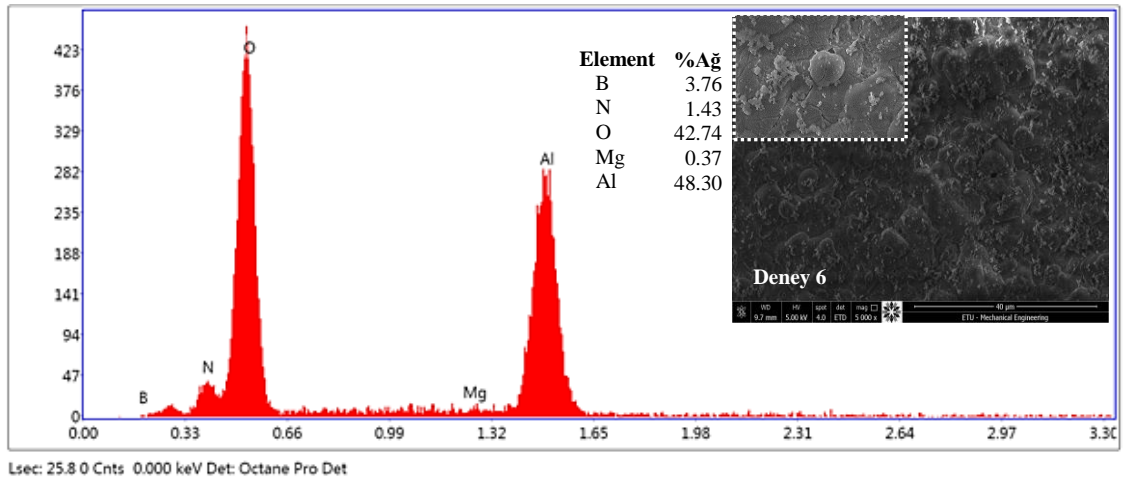
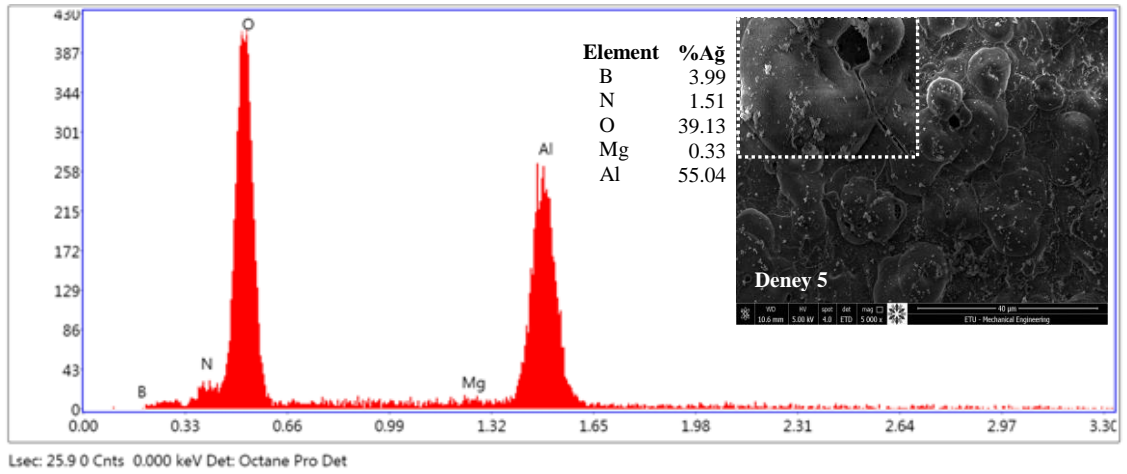
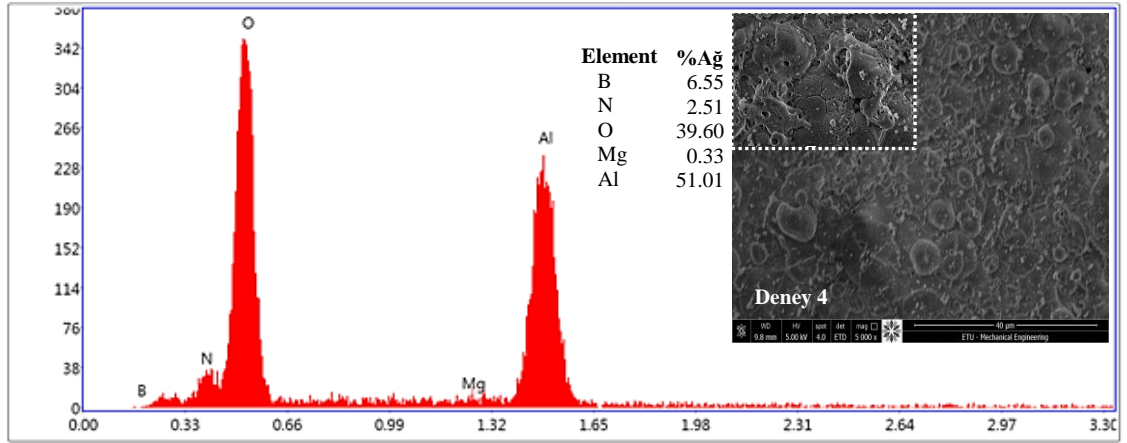
PEO yöntemiyle parametrelerin farklı seviyelerinde büyütilen kaplamaların EDS spektrumları, kantitatif sonuçları Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de ve B, N ve O miktarları ile ilgili Çizelge 4.3'te verilen sonuçlar incelendiğinde, oksijen miktarındaki değişimin ağırlıkça %39-42 aralığında değiştiği tespit edildi. EDS analizlerinden frekansın oksidasyon üzerinde etkili olduğu yüksek frekans değerlerinde büyütilen kaplamalarda (Deney 3, 6 ve 9) oksijen miktarında yüksek olduğu belirlendi. En yüksek oksijen miktarı deney 6, en düşük ise deney 5 şartlarında büyütilen kaplamalarda elde edilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamalarda B, N ve O elementlerinin miktarları

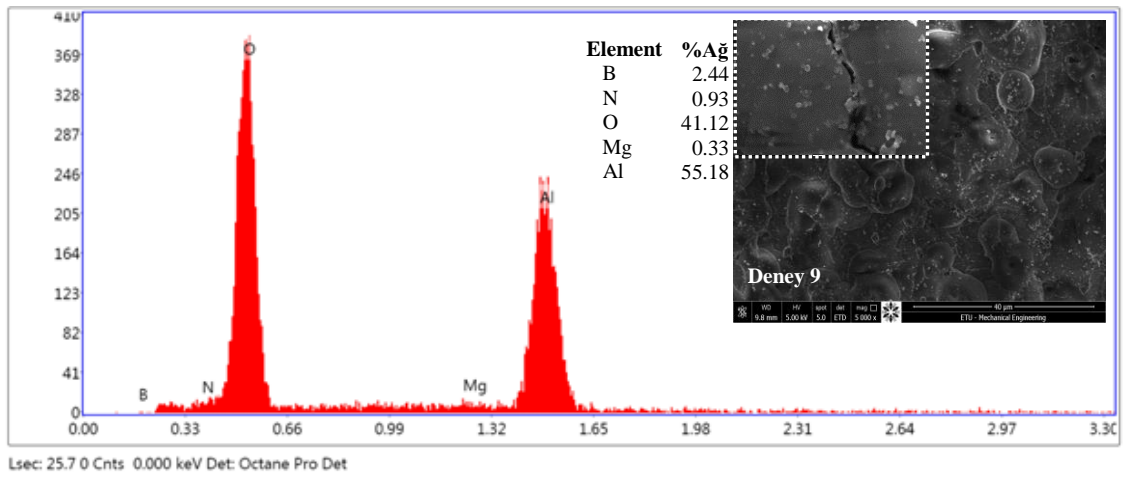
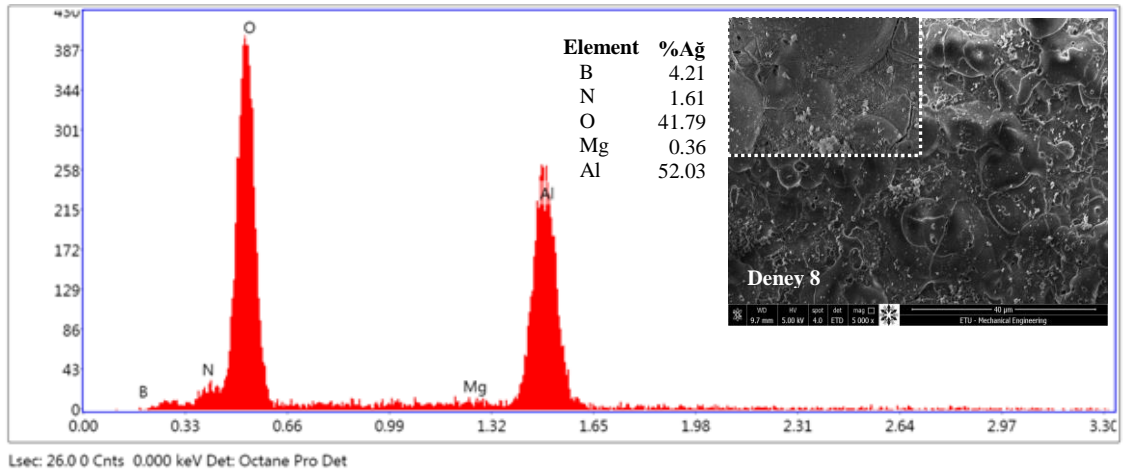
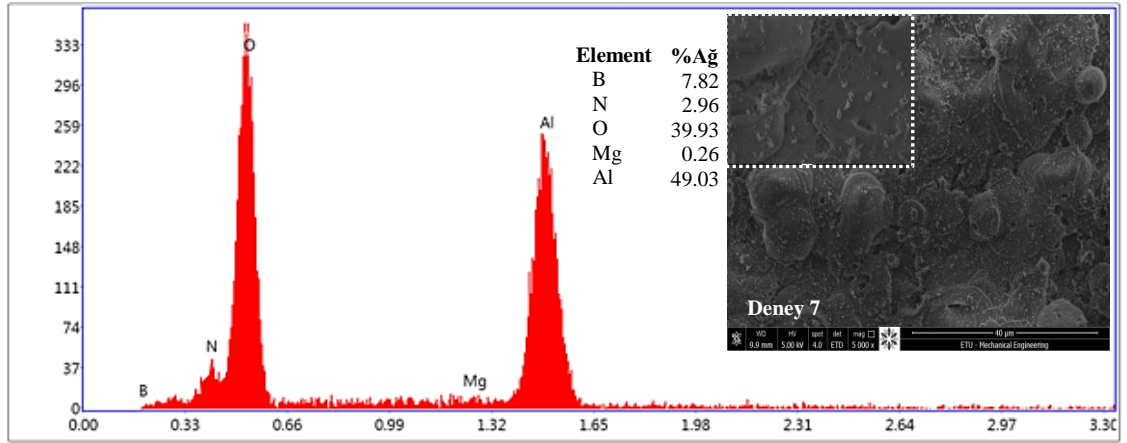
Element (%ağ)	Deney1	Deney2	Deney3	Deney4	Deney5	Deney6	Deney7	Deney8	Deney9
<b>B</b>	1.35	2.96	4.15	6.55	3.99	3.76	7.82	4.21	2.44
<b>N</b>	0.47	1.09	1.65	2.51	1.51	1.43	2.96	1.61	0.93
<b>O</b>	39.18	39.43	40.54	39.60	39.13	42.74	39.93	41.79	41.12



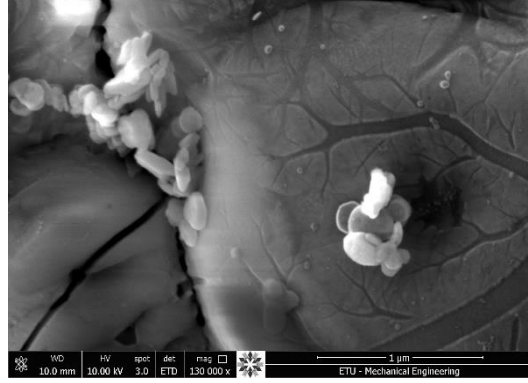
**Şekil 4.6.** PEO yöntemi ile deney 1, 2 ve 3 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi



**Şekil 4.7.** PEO yöntemi ile deney 4, 5 ve 6 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi



**Şekil 4.8.** PEO yöntemi ile deneý 7, 8 ve 9 şartlarında büyütölen kaplamaların SEM-EDS analizi



**Şekil 4.9.** Deşarj kanalları içerisine biriken h-BN nanopartiküllerin SEM görüntüsü

Görev döngüsünün nanopartikül birikmesi üzerinde oldukça etkili olduğu, özellikle %30 görev döngüsünde büyütülen (deney 3, 5 ve 7) kaplamaların SEM görüntüleri, EDS spektrumları ve kantitatif değerleri incelendiğinde (Şekil 4.6, 4.7, 4.8), diğer kaplamalara göre daha yüksek miktarlarda h-BN nanopartiküllerin biriktiği tespit edildi. En yüksek B ve N miktarı deney 7 şartlarında, en düşük ise deney 1 şartlarında büyütülen kaplamalarda (Çizelge 4.3) elde edildi. Artan görev döngüsünün etkisi,  $Al_2O_3$ 'ün daha uzun süre ergiyik durumda kalması, buna bağlı olarak h-BN'nin sıvı  $Al_2O_3$  ile daha uzun süre temas ederek yapıya kolaylıkla bağlanması olarak açıklanabilir. Bu durum sabit gerilimde görev döngüsündeki artışın kırılma gerilimini düşürmesi, buna bağlı olarak akım yoğunluğunun yükselmesi ve sparkların güçlenmesi ile  $Al_2O_3$ 'ün daha kolay ergimesi literatür ile paralellik arz etmektedir (Dehnavi *et al.* 2015).

#### 4.5. Aşınma Deneyleri

AA2014 taban malzemesi için Şekil 4.10, PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3$ /h-BN nanokompozit kaplamalar için Şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da aşınma testi sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izlerine ait SEM görüntüsü, aşınma oranı ve aşınma izlerine ait EDS spektrumları verilmiştir. Tüm kaplamaların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi multi plot olarak Şekil 4.20'de, aşınma oranları ve sürtünme katsayıları Çizelge

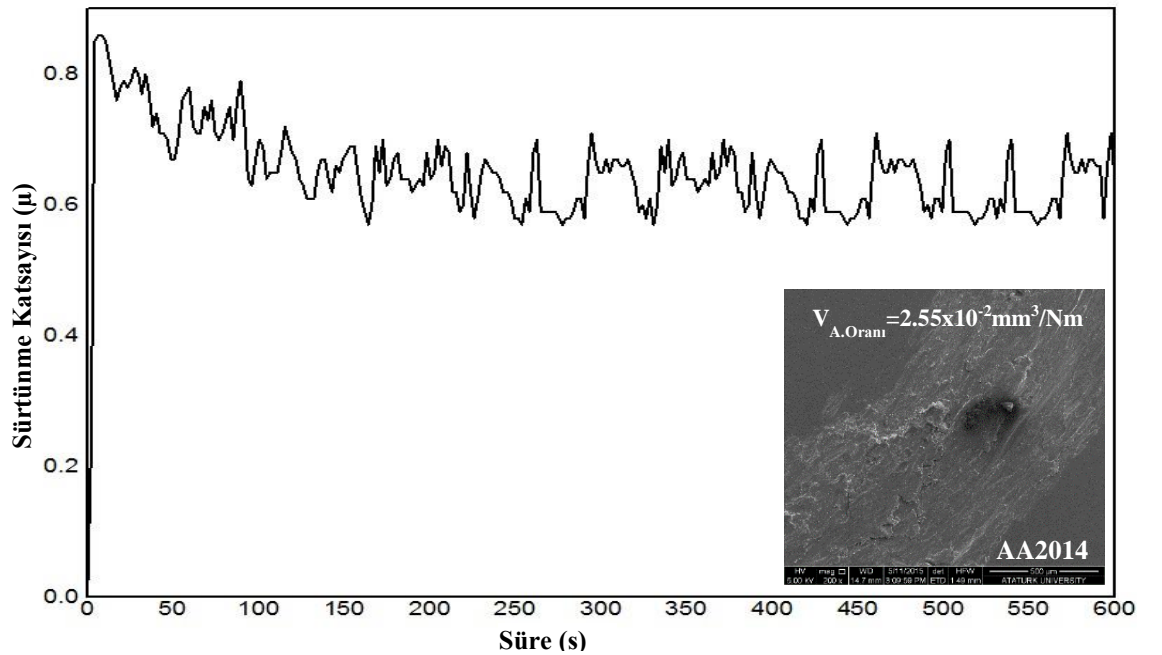
4.4'de, aşınma oranlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 4.21'de verilmiştir. Tüm kaplamaların sürtünme ve aşınma oranları incelendiğinde, taban malzemedan daha düşük olduğu ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamasının AA2014 taban malzemesinin aşınma özellikleri üzerinde koruyucu bir etki oluşturduğu belirlendi.

Şekil 4.10'da taban malzemesine ait sürtünme katsayısı-süre ilişkisi verilmiştir. AA2014 taban malzemesi için düzensiz dalgalanmalar şeklinde  $\mu=0.57-0.71$  aralığında değişen bir sürtünme grafiği elde edildi. Sürtünme katsayısındaki bu düzensiz dalgalanmalar aşınma boyunca temas yüzeyleri arasında meydana gelen adezyon ile ilişkilendirildi (Arrabal *et al.* 2015). Taban malzemeye ait aşınma izi SEM görüntüsü incelendiğinde oldukça geniş bir aşınma izi ve aşınma partiküllerinin aşınma izi içerisine sıvandığı gözlenirken  $2.55 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  değerinde oldukça yüksek bir aşınma oranı elde edildi.

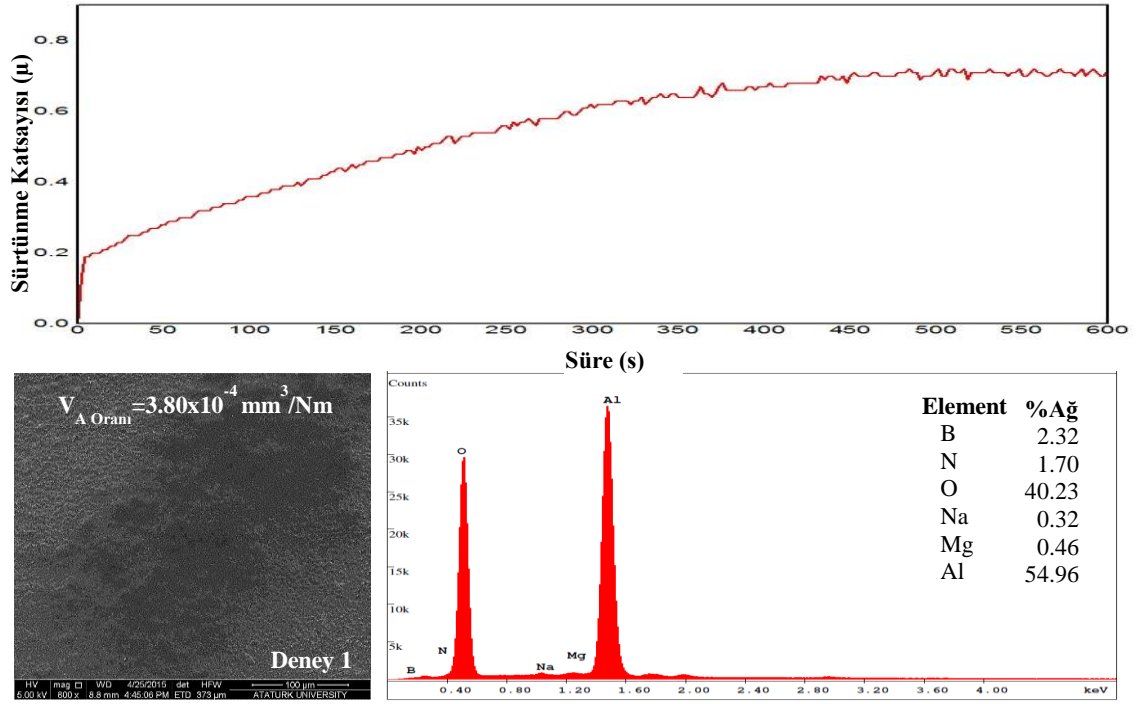
Deney 2 (Şekil 4.12) şartlarında büyütülen kaplama hariç diğer kaplamalarda (Şekil 4.11, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19)  $\mu=0.4-0.7$  aralığında artan bir eğilim gösteren sürtünme katsayıları elde edildi. Deney 4, 5, 6, 8 ve 9 şartlarında büyütülen kaplamaların (Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.18 ve 4.19) aşınma izi SEM görüntüleri incelendiğinde, aşınma izi içerisinde kaplamaların taban malzemedan ayrıldığını gösteren pullanmalar şeklinde bir aşınma gözlemlendi. Şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-BN nanokompozit kaplamalar için verilen sürtünme katsayısı-süre ilişkisi incelendiğinde, en düşük ve kararlı sürtünme katsayısı yaklaşık  $\mu =0.23$  değeri ile deney 2 (Şekil 4.12) büyütülen kaplamalarda elde edildi. Deney 2 şartlarında büyütülen kaplamaların sürtünme katsayısı  $\mu=0.16$ 'dan başlayarak düşük bir artış eğilimiyle test sonunda  $\mu=0.29$  bir değere ulaştı. Deney 2'ye ait aşınma izi SEM görüntüsü incelendiğinde oldukça dar bir aşınma izi gözlenirken herhangi bir abrazyon partiküle rastlanmadı. Bu durum h-BN nanopartiküllerin katı yağlayıcı olarak davrandığını gösterdi. Bu kaplamalarda  $0.69 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  değerinde oldukça düşük bir aşınma oranı elde edildi. Deney 2 şartlarında büyütülen kaplamaların aşınma izinden alınan kantitatif EDS sonuçlarına göre ağırlıkça %2.39 bor ve %1.88 azot elementinin varlığı belirlendi. Bu



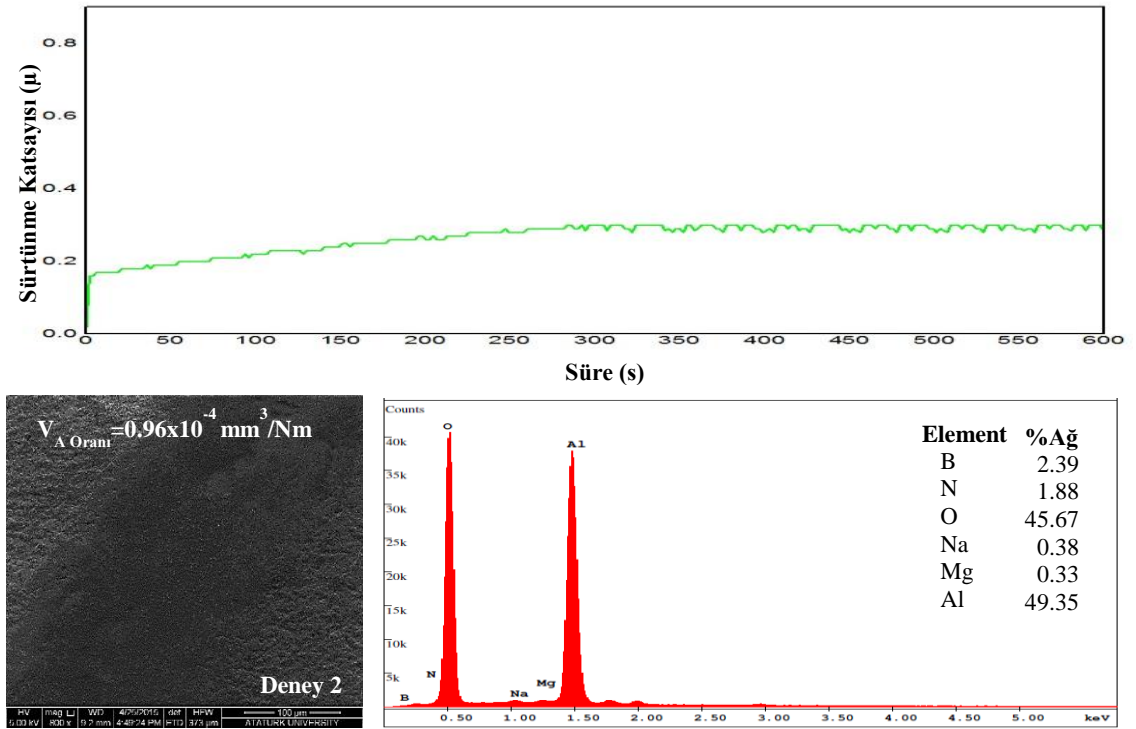
durum aşınma testi boyunca nanokompozit yapının mevcut olduğunu gösterdi. Diğer taraftan en yüksek sürtünme katsayısı yaklaşık  $\mu=0.50$  değeri ile deney 7 (Şekil 4.19) şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi. Aşınma testinin ilk 25 ve 80 saniyeleri arasında sürtünme katsayısı yaklaşık  $\mu=0.45$ 'lik kararlı bir değerdeyken bu süreden sonra hızlı bir artışla test süresinin sonunda yaklaşık  $\mu=0.75$ 'e ulaştı. Bu kaplamaların aşınma izi SEM görüntülerinde aşınma izi içerisinde kaplamaların taban malzemeden ayrılığını gösteren pullanma şeklinde bir aşınma gözlemlendi ve  $7.23 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'lik bir aşınma oranı elde edildi. Deney 7 şartlarında büyütülen kaplamaların aşınma izinden alınan kantitatif EDS sonuçlarına göre ağırlıkça %3.11 Bor ve %2.23 Azot elementinin varlığı belirlendi. Kaplama üzerinde biriken h-BN nanopartikül miktarının diğer kaplamalara göre daha fazla miktarlarda bulunması kaplama kalınlığının büyük olmasıyla açıklanabilir. Diğer taraftan sürtünme katsayısının yüksek olması ise kaplamanın yüksek voltajda büyütülmesi, spark şiddetinin artışı buna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğündeki artışla ilişkilendirildi. Ayrıca yapı içerisindeki  $\gamma$ -Alümina fazının da (Şekil 4.3) yüksek olması diğer bir etki olarak düşünüldü (Sundararajan and Krishna 2003; Xu *et al.* 2013).



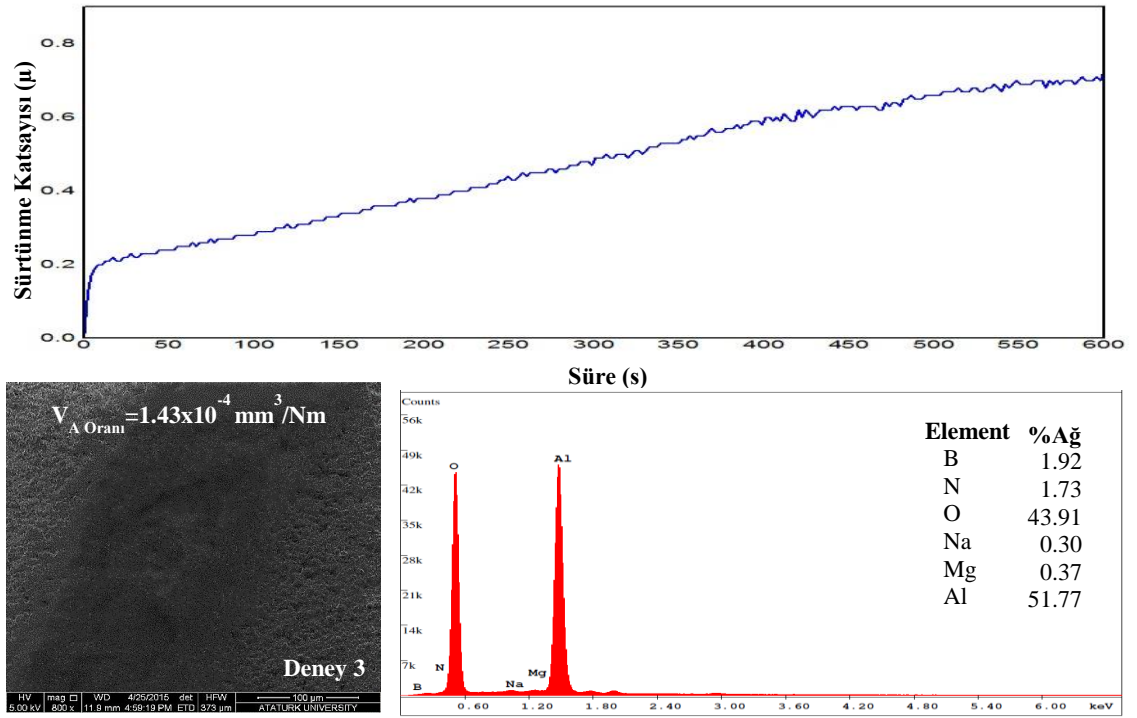
**Şekil 4.10.** AA2014 taban malzemesinin sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü



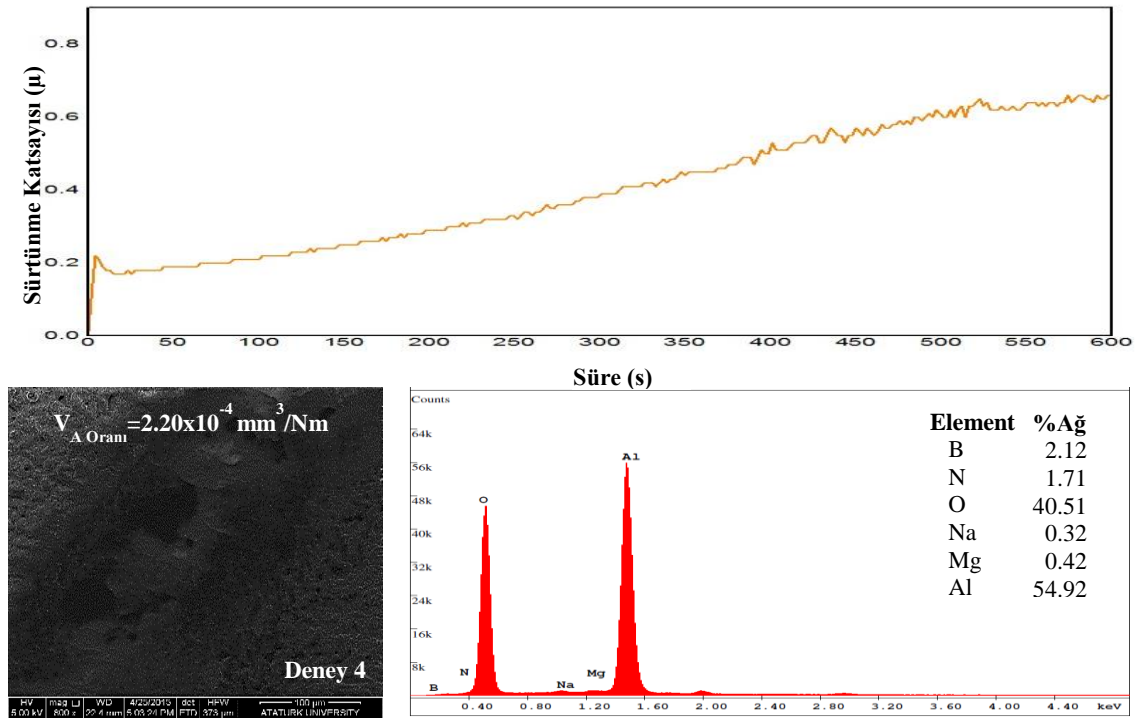
**Şekil 4.11.** Deney 1 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



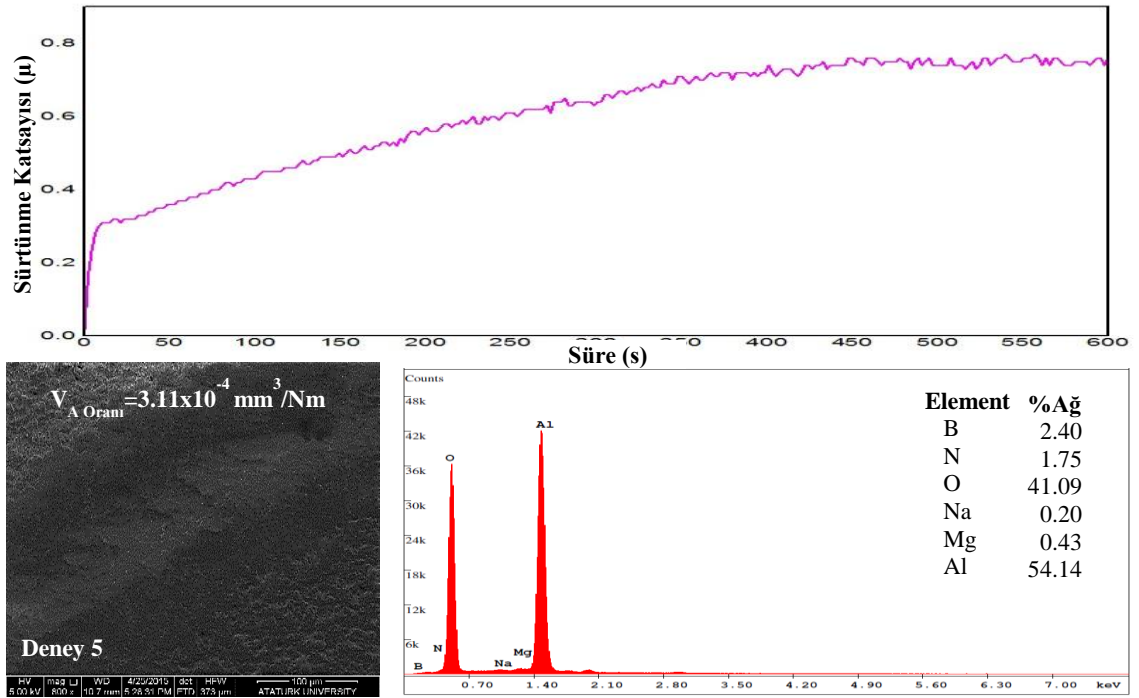
**Şekil 4.12.** Deney 2 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



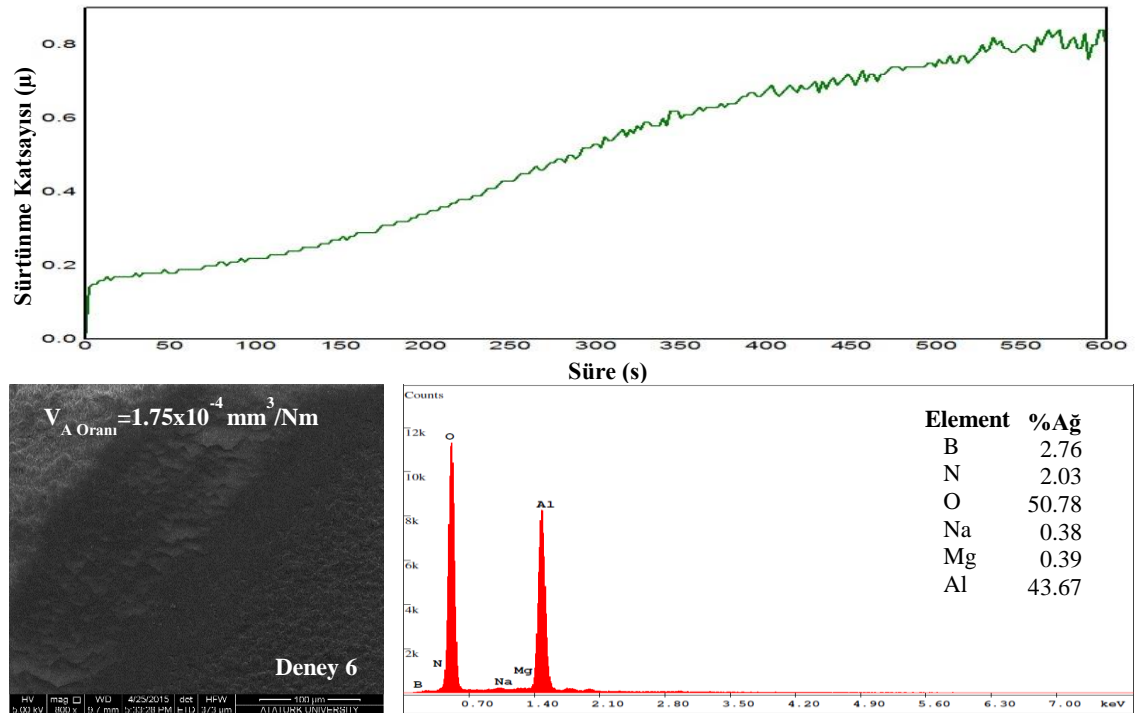
Şekil 4.13. Deney 3 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



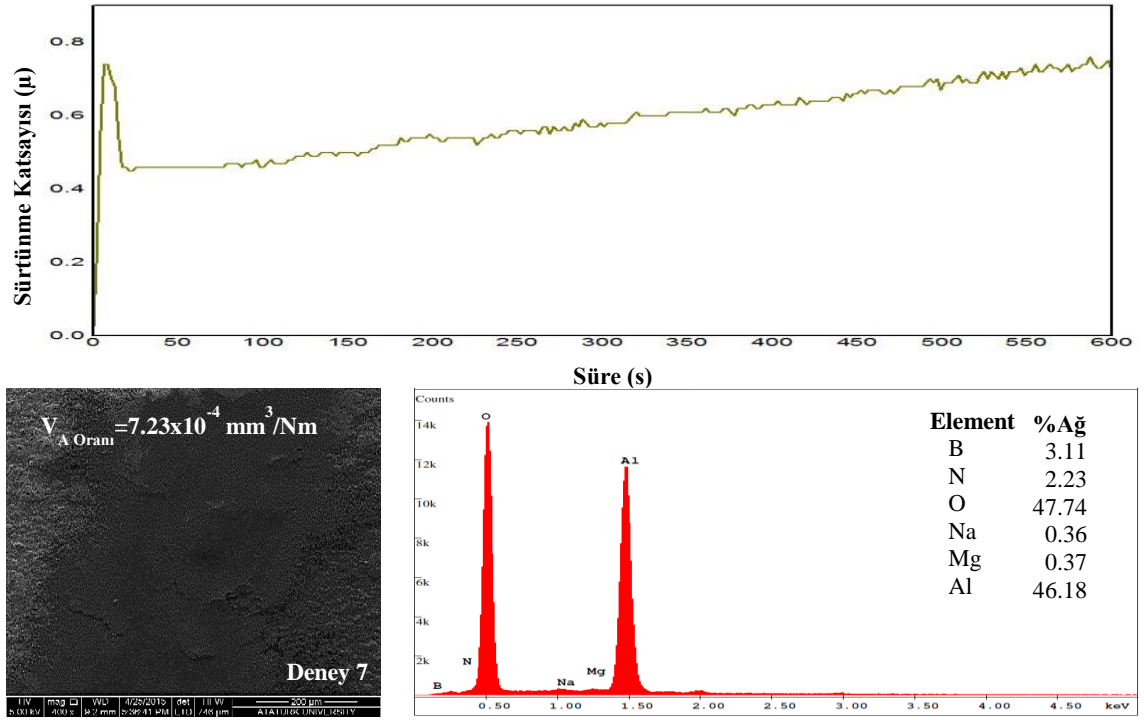
Şekil 4.14. Deney 4 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



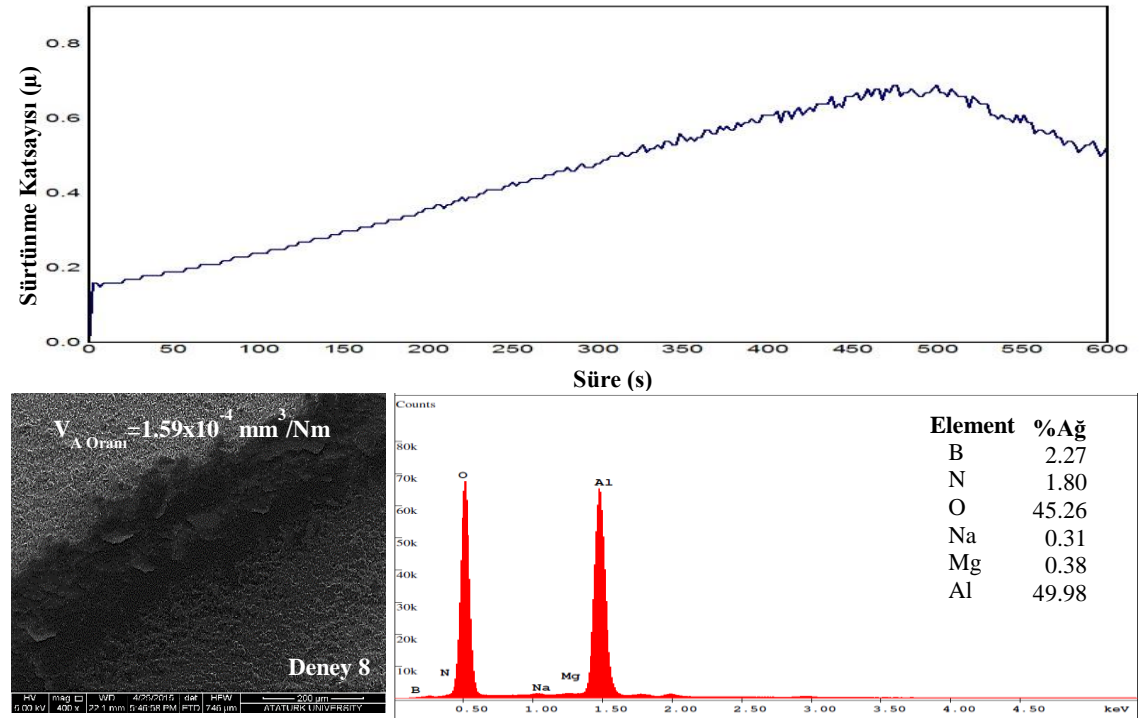
Şekil 4.15. Deneysel 5 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



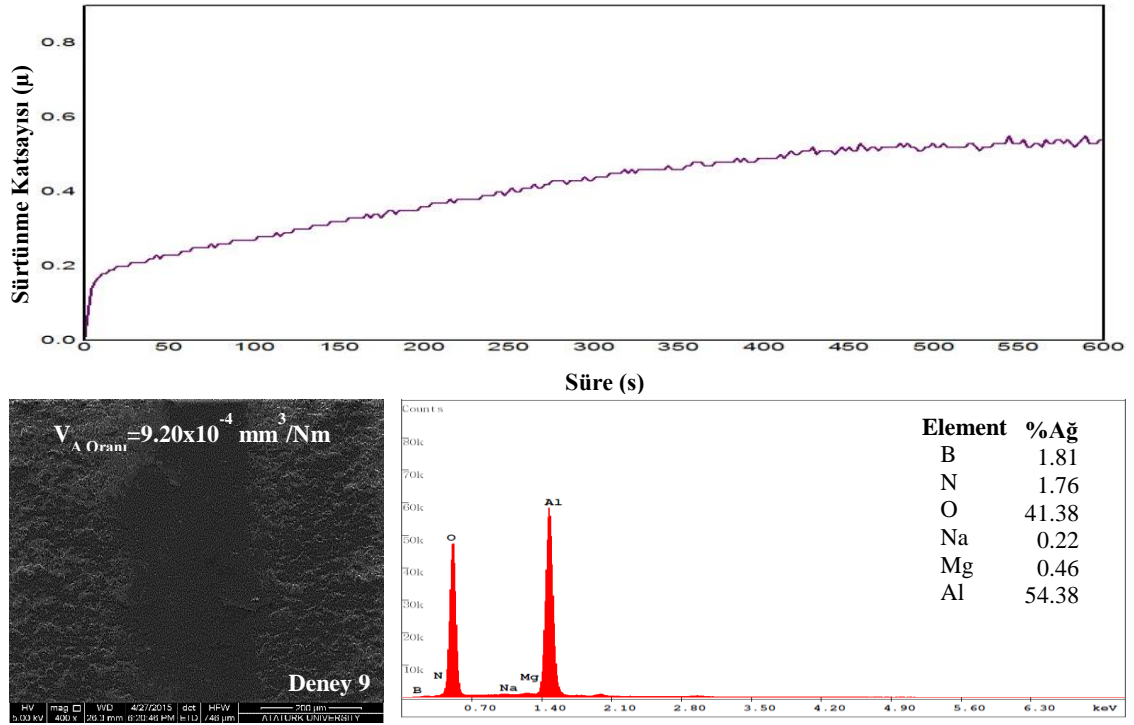
Şekil 4.16. Deneysel 6 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 4.17. Deney 7 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 4.18. Deney 8 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi

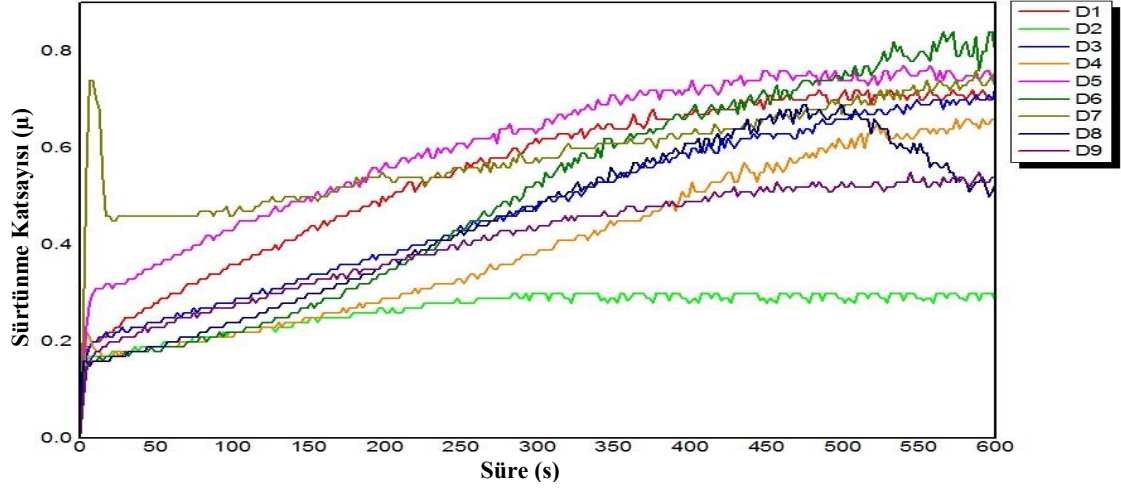


**Şekil 4.19.** Deney 7 şartlarında büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi

Tüm kaplamalara ait sürtünme katsayısı-süre ilişkisi incelendiğinde (Şekil 4.20), farklı parametrelerin en düşük seviyesinde ilave edilen h-BN nanopartikül miktarına (4g) sahip deney 1, 5 ve 9 şartlarında büyütülen kaplamalardan deney 1 ve 5’de test süresi boyunca kararsız sürtünme katsayıları, deney 9 şartlarında büyütülen kaplamada 350 saniyeden sonra  $\mu = 0.50$ ’lik bir kararlı sürtünme katsayısı elde edildi. Ancak deney 9 şartlarında büyütülen kaplamanın aşınma oranı  $9.20 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ’lik en yüksek değerde olduğu belirlendi. Bu kaplama için aşınma oranının yüksek olması yük taşıma kapasitesinin zayıflığı ile, sürtünme katsayısının düşük stabil olması ise belirlenen  $\alpha$ -Alümina fazının (Şekil 4.4) yüksek olması ile ilişkilendirildi.

PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen kaplamalar için Deney 7 şartlarında büyütülen kaplama hariç tüm kaplamalarda yaklaşık  $\mu = 0.4$ ’ün altında başlayan ve test sonuna kadar artan sürtünme katsayıları elde edildi. Literatürde AA2014 üzerine PEO yöntemi ile büyütülen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaplamalarının 2N’luk yük altında oda sıcaklığında yapılan aşınma deneylerinde yaklaşık olarak  $\mu = 0.4$ ’lük bir sürünme

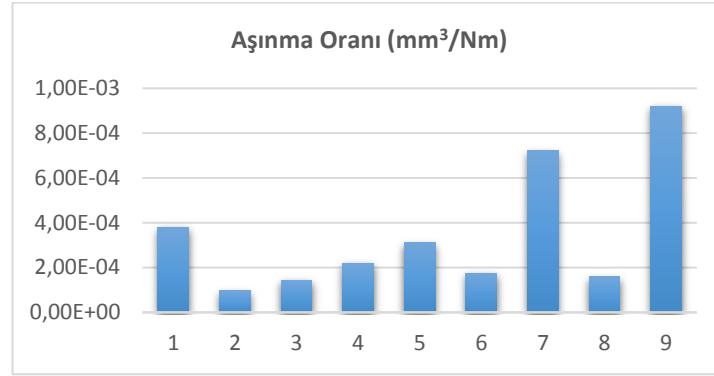
katsayısı elde edilmiş olup (Arslan *et al.* 2009), mevcut çalışmada h-BN katı yağlayıcı nanopartiküllerin kaplamaların aşınma özellikleri üzerinde etkili olduğu açık bir şekilde gözlenmiştir.



**Şekil 4.20.** PEO yöntemi ile büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit yapıların multi-plot olarak sürtünme katsayısı-süre ilişkisi

**Çizelge 4.4.** PEO yöntemi ile büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit yapıların aşınma oranı, sürtünme katsayısı değerleri

	Aşınma Oranı ( $mm^3/Nm$ )	Sürtünme Katsayısı ( $\mu$ )
<b>Deney 1</b>	$3.80 \times 10^{-4}$	0.42
<b>Deney 2</b>	$0.96 \times 10^{-4}$	0.23
<b>Deney 3</b>	$1.43 \times 10^{-4}$	0.33
<b>Deney 4</b>	$2.20 \times 10^{-4}$	0.25
<b>Deney 5</b>	$3.11 \times 10^{-4}$	0.48
<b>Deney 6</b>	$1.75 \times 10^{-4}$	0.29
<b>Deney 7</b>	$7.23 \times 10^{-4}$	0.50
<b>Deney 8</b>	$1.59 \times 10^{-4}$	0.30
<b>Deney 9</b>	$9.20 \times 10^{-4}$	0.31



**Şekil 4.21.** PEO yöntemi ile büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalarına ait aşınma oranlarının grafiksel gösterimi

Aşınma testleri genel olarak incelendiğinde; PEO yöntemi ile farklı parametre ve seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalarına ait en yüksek aşınma oranı değeri deney 9 şartlarında büyütülen kaplamada ( $9.20 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ), en düşük aşınma oranı ise deney 2 şartlarında büyütülen kaplamada ( $0.96 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ) elde edildi (Çizelge 4.4, Şekil 4.21). Sürtünme katsayısı için en yüksek sürtünme katsayısı deney 7 şartlarında büyütülen kaplamada ( $\mu=0.50$ ), en düşük ise deney 2 şartlarında büyütülen kaplamada ( $\mu=0.23$ ) elde edildi (Şekil 4.20).

Taguchi Deney Tasarımı Kullanılarak Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranına ait Optimum Kaplama Şartlarının Belirlenmesi

DeneySEL sonuçlar MINITAB paket programı ile analiz edilmiştir. PEO yöntemi ile AA2014 taban malzeme üzerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların atmosfer ortamındaki sürtünme katsayısı ve aşınma oranları için sırasıyla varyans analizi sonuçları Çizelge 4.5’de ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Örnek bir hesaplama **EK 2**’de verilmiştir.



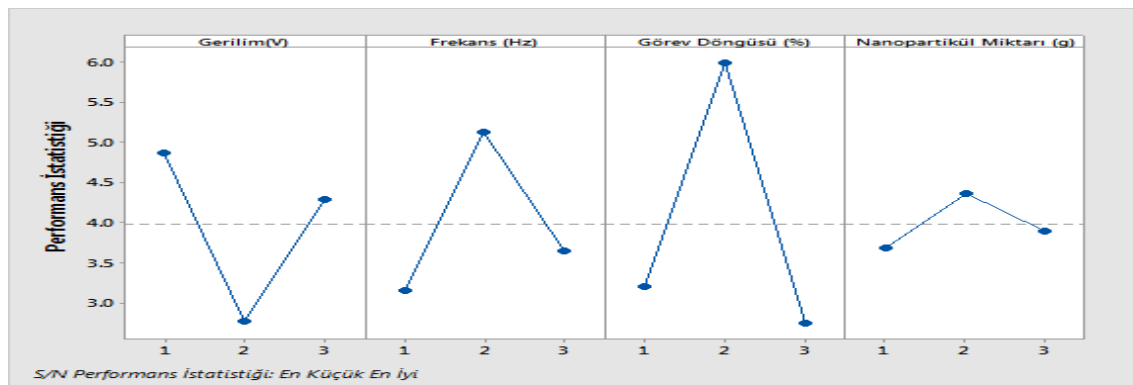
Çizelge 4.5. Sürtünme katsayısı için varyans analizi sonuçları

Parametre	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	Katkı (%)	Sıralama (Rank)
Gerilim (V)	2	7.0539	3.52694	<b>21.67</b>	<b>2</b>
Frekans (Hz)	2	6.2895	3.14476	<b>19.32</b>	<b>3</b>
Görev Döngüsü (%)	2	18.5073	9.25363	<b>56.80</b>	<b>1</b>
Nanopartikül Miktarı (g/L)	2	0.7164	0.35820	<b>2.21</b>	<b>4</b>
Hata	0	0	-	0	
<b>Toplam</b>	<b>8</b>	<b>32.5670</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	

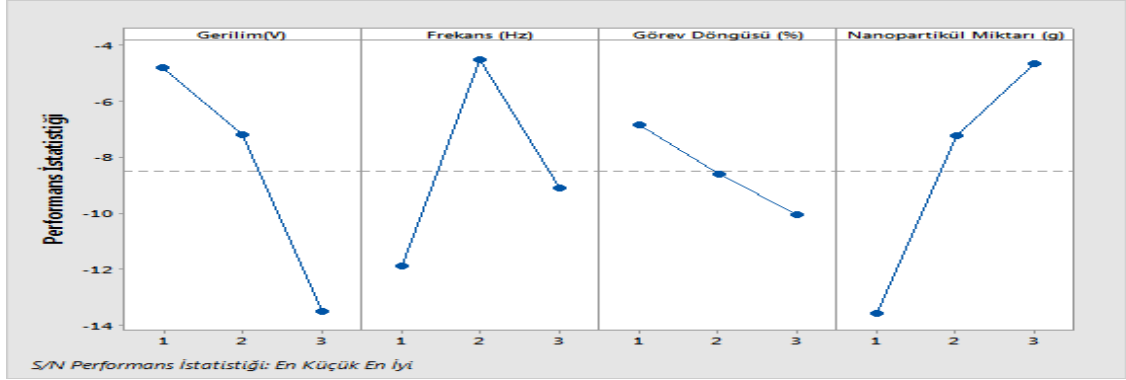
Çizelge 4.6. Aşınma oranı için varyans analizi sonuçları

Parametre	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	Katkı (%)	Sıralama (Rank)
Gerilim (V)	2	121.484	60.7418	<b>35.07</b>	<b>2</b>
Frekans (Hz)	2	82.968	41.4841	<b>23.95</b>	<b>3</b>
Görev Döngüsü (%)	2	15.600	7.7998	<b>4.51</b>	<b>4</b>
Nanopartikül Miktarı (g/L)	2	126.337	63.1683	<b>36.47</b>	<b>1</b>
Hata	0	0	-	0	
<b>Toplam</b>	<b>8</b>	<b>346.388</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	

Ayrıca her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı için sırasıyla grafikler Şekil 4.22 ve 4.23’de verilmiştir. Her grafikteki maksimum noktaların sayısal değeri ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktalar ise en kötü değerini göstermektedir.



Şekil 4.22. Sürtünme katsayısı için en küçük en iyi performans istatistiği sonuçları



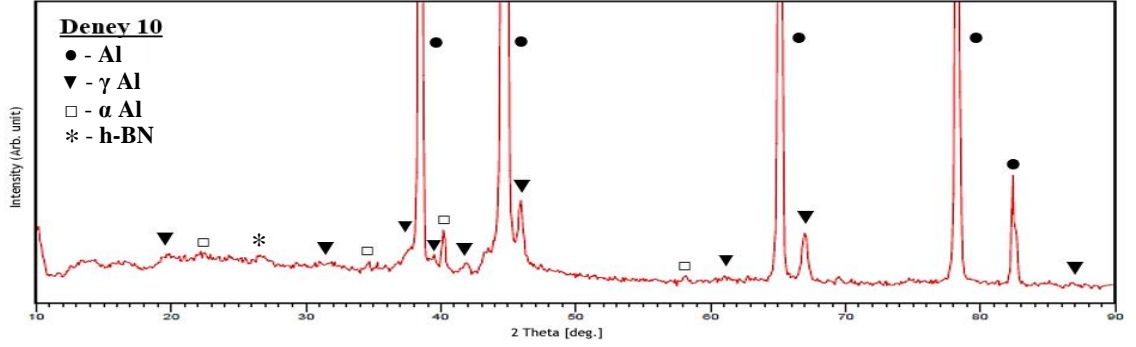
**Şekil 4.23.** Aşınma oranı için en küçük en iyi performans istatistiği sonuçları

Sürtünme katsayısı için Taguchi  $L_9(3^4)$  ortogonal dizi deney planına göre elde edilen en iyi sonuç; gerilim için 420/-100 V, frekans için 1000 Hz, görev döngüsü için %20, nanopartikül miktarı için 8 g/L olarak belirlendi. Bu deney düzeni  $L_9(3^4)$  ortogonal düzende deney 2 şartlarında büyütülen kaplamanın deney planına denk geldiği için doğrulama deneyi gerektirmemektedir.

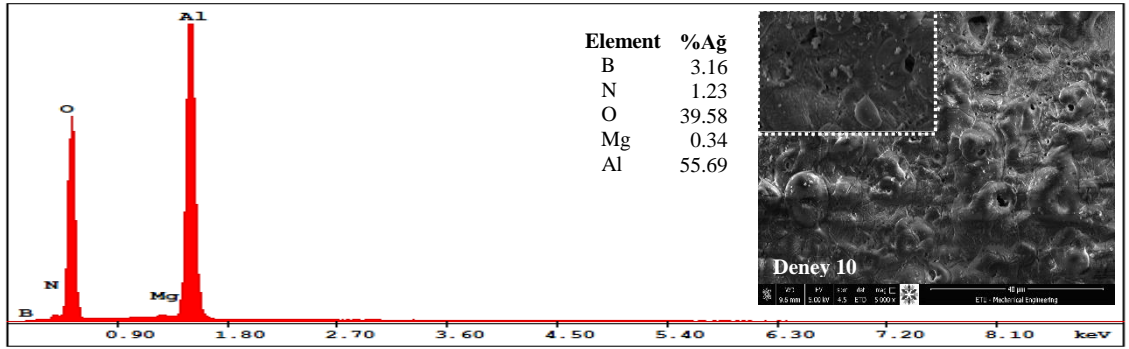
Aşınma oranı için Taguchi  $L_9(3^4)$  ortogonal dizi deney planına göre elde edilen en iyi sonuç; gerilim için 420/-100 V, frekans için 1000 Hz, görev döngüsü için %10, nanopartikül miktarı için 12 g/L olarak belirlendi. Bu deney düzeni  $L_9(3^4)$  ortogonal düzende hiçbir deney planına denk gelmediği için doğrulama deneyi gerçekleştirildi.

Optimum aşınma oranını belirlemek için önerilen seviyelerdeki kaplama işlemleri gerçekleştirildi ve bu kaplama şartları “Deney 10” olarak isimlendirildi. Deney 10 şartlarında büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamanın yüzey pürüzlülük değeri  $R_a=0.439$ , kaplama kalınlığı ise 5  $\mu m$  olarak elde edildi.

Deney 10 şartlarında büyütülen kaplamanın XRD spektrumları Şekil 4.24, SEM-EDS analizleri Şekil 4.25 ve sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 4.26’da verilmiştir.

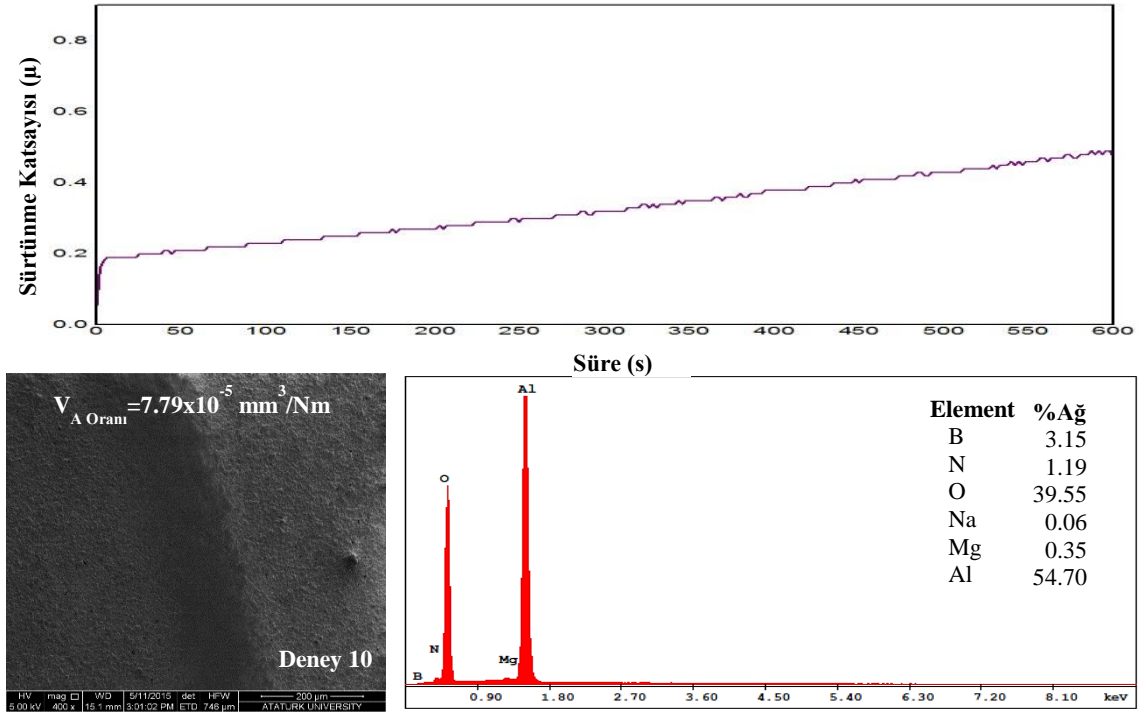


**Şekil 4.24.** PEO yöntemi ile deney 10 şartlarında büyütülen kaplamaların XRD spektrumları



**Şekil 4.25.** PEO yöntemi ile Deney 10 şartlarında büyütülen kaplamaların SEM-EDS analizi

Şekil 4.24'deki XRD spektrumları incelendiğinde, önceki kaplamalara benzer şekilde yapı içerisinde  $\alpha$  ve  $\gamma$ -Alümina fazlarına rastlandı. Yüzey morfolojileri (Şekil 4.25) ise yine PEO'nun doğasından kaynaklanan dairesel formda, gözeneklerden ve gözenekler arasında volkan tepesi yükseltiilerden oluştuğu gözlemlendi. EDS spektrumlarının kantitatif sonuçlarında (Şekil 4.25) oksijen, bor ve azot miktarındaki ağırlıkça değişim sırasıyla %39.55, %3.15 ve %1.19 olarak belirlendi. En düşük sürtünme katsayısına sahip deney 2 şartlarında büyütülen kaplamayla (Şekil 4.6) kıyaslandığında oksijen, bor ve azot miktarının daha yüksek olduğu tespit edildi.



**Şekil 4.26.** Deney 10 şartlarında büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit yapıların sürtünme katsayısı-süre ilişkisi, aşınma izi SEM görüntüsü ve EDS analizi

Deney 10 şartlarında büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplama için verilen sürtünme katsayısı-süre ilişkisi incelendiğinde (Şekil 4.26), sürtünme katsayısının  $\mu=0.16$ 'dan başlayarak artan bir şekilde test süresinin sonunda  $\mu=0.49$ 'a ulaştığı belirlendi. Deney 10 şartlarında büyütülen kaplamanın aşınma izi Deney 2 şartlarında büyütülen kaplama ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.26 ve 4.12) aşınma izinin daha dar olduğu belirlendi. Bu durum elde edilen  $7.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'lik aşınma oranıyla da doğrulandı. Aşınma izinden alınan EDS analizi sonuçlarına göre ise ağırlıkça %3.15 bor ve %1.19 azot elementlerinin varlığı belirlendi. Bu bağlamda katı yağlayıcı olarak kullanılan h-BN nanopartiküllerin aşınma oranı üzerinde etkili olduğu tespit edildi.

## 5. SONUÇLAR

AA2014 alüminyum alaşımının tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi ile katı yağlayıcılık özelliğine sahip h-BN nanopartiküller içeren bir elektrolit içerisinde Taguchi  $L_9(3^4)$  deney tasarımı yöntemi kullanılarak  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar büyütüldü.  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların yapısal ve tribolojik özellikleri araştırıldı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- Taguchi  $L_9(3^4)$  deney tasarım yöntemi ile PEO prosesinde kullanılan bipolar modda gerilim (420/-100V, 460/-100V ve 480/-100V), frekans (500Hz, 1000Hz ve 2000 Hz), görev döngüsü (%10, %20 ve %30) parametreleri ve nanopartikül miktarının (4g/L, 8g/L ve 12 g/L) üç farklı seviyesinde dokuz farklı  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplama sabit sürede (10 dk) büyütüldü.
- Parametrelerin farklı seviyelerinde büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojilerinde mikro boyutta dairesel formda gözenekler ve volkan tepelikleri şeklinde büyüyen yapılar gözlemlendi. Elde edilen bu yüzey morfolojisi PEO işleminin doğası gereği meydana gelen şiddetli sparklar oluşumundan kaynaklandığı tespit edildi.
- Deney 2 şartlarında büyütülen kaplamaların yüzey morfolojilerinin daha küçük ve homojen dağılımlı gözenekler içerdiği, h-BN nanopartiküllerin ise yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı ve deşarj kanalları içerisine yoğun bir şekilde biriktiği belirlendi. En yoğun nanopartikül dağılımı deney 7 şartlarında büyütülen kaplamada gözlemlendi.
- $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar için en yüksek pürüzlülük değeri 1.328  $\mu m$  ile deney 7 şartlarında, en düşük pürüzlülük değeri ise 0.425  $\mu m$  ile deney 2 şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi. Pürüzlülük değerleri üzerinde gerilimin etkin bir rol oynadığı belirlendi.
- Dokuz farklı kaplama şartlarında büyütülen  $Al_2O_3/h$ -BN nanokompozit kaplamalar için en büyük kalınlık 20  $\mu m$  ile deney 7, en küçük kalınlık ise 3  $\mu m$  ile deney 2 şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi. Pürüzlülük değerlerine benzer şekilde kaplama kalınlıkları üzerinde de gerilimin etkin olduğu belirlendi.

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit kaplamaların XRD kullanılarak gerçekleştirilen yapısal analizlerinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ü karakterize eden  $\alpha$ -Alümina,  $\gamma$ -Alümina ve h-BN nanopartiküllerinden farklı yansıma açılarında ve yoğunluklarda pikler elde edildi. Gerilim ve frekans değerinin en yüksek olduğu deney 8 ve 9 şartlarında büyütülen kaplamalarda kararlı  $\alpha$ -Alümina fazının daha yüksek yoğunlukta olduğu belirlendi. Gerilim ve frekansın yüksek değerleri spark şiddetinin artışına neden olarak  $\alpha$ -Alümina fazının oluşumuna katkı sağladığı belirlendi.
- Kaplamaların EDS analizlerinde oksijen miktarındaki değişim üzerinde frekansın etkili olduğu tespit edildi. En yüksek oksijen miktarı ağırlıkça %42.74 ile deney 6 (2000 Hz), en düşük oksijen miktarı ise ağırlıkça %39.13 ile deney 5 (1000 Hz) şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi.
- Nanoboyutlu h-BN partiküllerinin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matris içerisindeki miktarı üzerinde görev döngüsünün etkin olduğu belirlendi. En yüksek h-BN miktarı ağırlıkça %7.82 ile deney 7 şartlarında (%30 görev döngüsü), en düşük h-BN miktarı ise ağırlıkça %1.35 ile deney 1 (%10 görev döngüsü) şartlarında büyütülen kaplamalarda elde edildi.
- AA2014 alüminyum alaşımları için pin-on-disk aşınma testlerinden oldukça düzensiz dalgalanmalar gösteren  $\mu=0.8-0.6$  aralığında sürtünme katsayıları ve  $2.55 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'lik yüksek bir aşınma oranı elde edildi.
- Dokuz farklı deney şartlarında büyütülen nanokompozit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  kaplamaların aşınma testlerinde, deney 7 şartlarında büyütülen kaplama hariç diğerlerinde  $\mu=0.4$ 'den başlayan ve aşınma testi sonunda  $\mu=0.7$ 'ye ulaşan sürtünme katsayıları ve  $1.43 \times 10^{-4} - 9.20 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  aralığında değişen aşınma oranları elde edildi.
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h-BN}$  nanokompozit kaplamalar için kararlı ve en düşük sürtünme katsayısı ve en düşük aşınma oranı sırasıyla  $\mu = 0.23$  ve  $0.96 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$  ile deney 2 şartlarında büyütülen kaplamada belirlendi.
- Tüm kaplamalar için aşınma izleri üzerinden alınan EDS spektrumlarında bor ve azot elementinin varlığı tespit edildi.
- En düşük sürtünme katsayısı için her parametrenin optimum değeri hesaplandı. Sürtünme katsayısı için en iyi deney parametre seviyesinin gerilim 420/-100 V, frekans 1000 Hz, görev döngüsü %20, nanopartikül miktarı 8 g/L olarak belirlendi. Bu şartlar Taguchi deney planında deney 2 ile eşleşti.

- En düşük aşınma oranı için her parametrenin optimum değeri hesaplandı. Aşınma oranı için en iyi deney parametre seviyesinin gerilim 420/-100 V, frekans 1000 Hz, görev döngüsü %10, nanopartikül miktarı 12 g/L olarak belirlendi. Bu şartlar Taguchi deney planında hiçbir deney ile eşleşmedi. Optimize edilmiş parametrelerde deney 10 olarak adlandırılan yeni bir  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplama büyütüldü.
- Deney 10 şartlarında büyütülen kaplama için diğer kaplamalara benzer şekilde dairesel formda gözeneklerden ve volkan tepelerinden oluşan yüzey morfolojisi gözlemlendi. XRD yapısal analizinde  $\alpha$  ve  $\gamma$ -Alümina ve h-BN fazlarına rastlandı. EDS analizlerinden ağırlıkça %39.58 oksijen, %3.16 bor ve %1.23 azot elementlerinin mevcut olduğu belirlendi.
- Diğer kaplamalara göre  $7.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ile en düşük aşınma oranı deney 10 şartlarında büyütülen kaplamadan elde edildi. Bu kaplama için  $\mu=0.16$ 'dan başlayan ve test süresinin sonunda  $\mu=0.49$ 'a ulaşan sürtünme katsayıları elde edildi.
- Tüm kaplamaların sürtünme ve aşınma oranları incelendiğinde, taban malzemeye göre daha düşük olduğu ve  $Al_2O_3/h-BN$  nanokompozit kaplamalarının AA2014 taban malzemesinin aşınma özelliklerini arttırdığı belirlendi.

Sonuç olarak; PEO yöntemi ile parametrelerin farklı seviyelerinde nano boyutlu h-BN partiküller içeren bir elektrolit içerisinde Taguchi deney planına göre dokuz farklı kaplama büyütülmüş olup katı yağlayıcı h-BN partikülleri  $Al_2O_3$  matris içerisine ilavesi ile optimum sürtünme ve aşınma değerleri elde edilmiştir. Bu bağlamda yağlama özelliğine sahip diğer partiküller kullanılarak PEO yöntemi ile hafif metallerin tribolojik özelliklerinin iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S. 2010. Fabrication of nanostructures by plasma electrolysis: John Wiley & Sons.
- Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S. 2011. Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer fabricated by plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 205, 57-62.
- Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., Shahrabi, T. 2010. Abrasive wear behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 205, 41-46.
- Arrabal, R., Mohedano, M., Matykina, E., Pardo, A., Mingo, B., Merino, M. C. 2015. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Surface and Coatings Technology*, 269(0), 64-73.
- Arslan, E. 2003. MoS<sub>2</sub>-Ti Kompozit İnce Filmin Farklı Çelik Türleri Üzerine PVD ile Kaplanması: Mekanik-Tribolojik-Yapısal Özelliklerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E. E., Vangolu, Y., Alsaran, A., Efeoglu, I. 2009. High temperature wear behavior of aluminum oxide layers produced by AC micro arc oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 204(6-7), 829-833.
- Barnett, R. 1976). Molybdenum disulfide as an additive for lubricating greases. Paper presented at the Proceedings of the JSLE-ASLE International Lubrication Conference. American Elsevier Publishing Co. Inc., New York. 1976, 794-803.
- Bhattacharya, R. S., Rai, A., McCormick, A., Erdemir, A. 1993. High Energy (MeV) Ion Beam Modifications of Sputtered MoS<sub>2</sub> Coatings on Ceramics. *Tribology transactions*, 36(4), 621-626.
- Booser, E. R. 1984. CRC handbook of lubrication. Theory and practice of tribology: Volume II: Theory and design.
- Broman, V., DeVovine, J., DeVries, D., Keller, G. 1978. Testing of friction modified crankcase oils for improved fuel economy: SAE Technical Paper.
- Buckley, D. H. 1978. Friction and transfer behavior of pyrolytic boron nitride in contact with various metals. *Asle Transactions*, 21(2), 118-124.
- Chen, B., Bi, Q., Yang, J., Xia, Y., Hao, J. 2008. Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites. *Tribology International*, 41(12), 1145-1152.
- Chen, Q., Zeng, M., Zhang, J., Wang, Q. 2010. Optimal design of bi-layer interconnector for SOFC based on CFD-Taguchi method. *international journal of hydrogen energy*, 35(9), 4292-4300.
- Cheng, Y. L., Xue, Z.-g., Wang, Q., Wu, X.-Q., Matykina, E., Skeldon, P., Thompson, G. 2013. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy. *Electrochimica Acta*, 107, 358-378.
- Cheng, Y., Wu, F., Matykina, E., Skeldon, P., Thompson, G. 2012. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2. *Corrosion Science*, 59, 307-315.



- Clarke, J., Sarkar, A. 1979. Wear characteristics of as-cast binary aluminium-silicon alloys. *Wear*, 54(1), 7-16.
- Curran, J. 2011. Plasma electrolytic oxidation for surface protection of aluminium, magnesium and titanium alloys. *Transactions of the IMF*, 89(6), 295-297.
- Dehnavi, V. 2014. *Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation*. The University of Western Ontario London.
- Dehnavi, V., Luan, B. L., Liu, X. Y., Shoesmith, D. W., Rohani, S. 2015. Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode. *Surface and Coatings Technology*, 269(0), 91-99.
- Dehnavi, V., Luan, B. L., Shoesmith, D. W., Liu, X. Y., Rohani, S. 2013. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surface and Coatings Technology*, 226, 100-107.
- Dong, H. 2010. *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*: Elsevier.
- Erck, R., Erdemir, A., Fenske, G., Hsieh, F.H. 1992. Ion-beam-assisted surface modifications for friction and wear reduction. *Lubrication engineering*, 48(4), 307-317.
- Erdemir, A. 1994. Crystal chemistry and solid lubricating properties of the monochalcogenides gallium selenide and tin selenide. *Tribology transactions*, 37(3), 471-478.
- Erdemir, A. 1995. *Lubrication from mixture of boric acid with oils and greases*: Google Patents.
- Erdemir, A. 2001. Solid lubricants and self-lubricating films. *Modern tribology handbook*, 2, 787.
- Erdemir, A., Erck, R., Fenske, G., Hong, H. 1997. Solid/liquid lubrication of ceramics at elevated temperatures. *Wear*, 203, 588-595.
- Erdemir, A., Eryilmaz, O., Nilufer, I., Fenske, G. 2000. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 9(3), 632-637.
- Erdemir, A., Fenske, G., Nichols, F., Erck, R. 1990. Solid lubrication of ceramic surfaces by IAD-silver coatings for heat engine applications. *Tribology transactions*, 33(4), 511-518.
- Fanya, J., Chu Paul, K., Honghui, T., Jun, Z. 2006. Improvement of Surface Porosity and Properties of Alumina Films by Incorporation of Fe Micrograins in Micro-arc Oxidation.
- Farr, J. 1975. Molybdenum disulphide in lubrication. A review. *Wear*, 35(1), 1-22.
- Funatani, K. 2000. Emerging technology in surface modification of light metals. *Surface and Coatings Technology*, 133, 264-272.
- Glavin, N. R., Jespersen, M. L., Check, M. H., Hu, J., Hilton, A. M., Fisher, T. S., Voevodin, A. A. 2014. Synthesis of few-layer, large area hexagonal-boron nitride by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 572, 245-250.
- Gnedenkov, S., Sinebryukhov, S., Zavidnaya, A., Egorkin, V., Mashtalyar, D., Sergienko, V., Matthews, A. 2014. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(6), 3104-3109.

- Gresham, R. M. 1984. Bonded Solid Film Lubricants. *Metal Finishing*, 82(7), 63-63.
- Gupta, P., Tenhundfeld, G., Daigle, E., Ryabkov, D. 2007. Electrolytic plasma technology: Science and engineering-An overview. *Surface and Coatings Technology*, 201(21), 8746-8760.
- Handbook, M. 1948. American Society for Metals. Cleveland, Ohio, 397.
- Hussein, R., Nie, X., Northwood, D., Yerokhin, A., Matthews, A. 2010. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(10), 105203.
- Hussein, R., Northwood, D., Nie, X. 2012. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 41-48.
- Jiang, B. L., Wang, Y. M. 2010. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In H. Dong (Ed.), *Surface Engineering of Light Alloys* (pp. 110-154): Woodhead Publishing.
- Jin, F., Chu, P. K., Tong, H., Zhao, J. 2006. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 253(2), 863-868.
- Kainer, K. U. 2006. *Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering*: John Wiley & Sons.
- Kanakia, M., Peterson, M. 1987. *Literature Review of Solid Lubrication Mechanisms*: DTIC Document.
- Khan, R., Yerokhin, A., Li, X., Dong, H., Matthews, A. 2010. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1679-1688.
- Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., Nishikawa, H. 1999. Boron nitride as a lubricant additive. *Wear*, 232(2), 199-206.
- Kochan, A. 2000. Audi moves forward with all-aluminium cars. *Assembly Automation*, 20(2), 132-135.
- Krug, P., Kennedy, M., Foss, J. 2006. New aluminum alloys for cylinder liner applications: SAE Technical Paper.
- Kvande, H. 1999. Environmental improvements in aluminum production technology. *Light metal age*, 57(1-2).
- Lansdown, A. R. 1999. *Molybdenum disulphide lubrication* (Vol. 35): Elsevier.
- Levin, I., Brandon, D. 1998. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995-2012.
- Li, Q., Liang, J., Wang, Q. 2013. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals *Modern Surface Engineering Treatments*. Intech Rijeka, 75-99.
- Liang, C.-J. 2013. *In-situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process*.
- Ma, K., Jeng, Al Bosta, M. M. S., Wu, W.T. 2014. Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution. *Surface and Coatings Technology*, 259, Part B, 318-324.

- Maillat, M., Chattopadhyay, A., Hintermann, H. 1993. Preparation of silver coatings to obtain low friction in alternating sliding at 570 C. *Surface and Coatings Technology*, 61(1), 25-29.
- Martin, J., Le Mogne, T., Chassagnette, C., Gardos, M. N. 1992. Friction of hexagonal boron nitride in various environments. *Tribology transactions*, 35(3), 462-472.
- Matykina, E., Arrabal, R., Monfort, F., Skeldon, P., Thompson, G. 2008. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Applied Surface Science*, 255(5), 2830-2839.
- McMurtrey, E. L. 1985. *Lubrication handbook for the space industry. Part A: Solid lubricants. Part B: Liquid lubricants.*
- Mirelman, L., Curran, J., Clyne, T. 2012. The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 207, 66-71.
- Mu, M., Liang, J., Zhou, X., Xiao, Q. 2013. One-step preparation of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 214, 124-130.
- Mulligan, C. P., Gall, D. 2005. CrN–Ag self-lubricating hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1495-1500.
- Naftaly, M., Leist, J., Fletcher, J. R. 2013. Optical properties and structure of pyrolytic boron nitride for THz applications. *Optical Materials Express*, 3(2), 260-269.
- Pan, Y., Chen, C., Wang, D., Yu, X., Lin, Z. 2012. Influence of additives on microstructure and property of microarc oxidized Mg–Si–O coatings. *Ceramics International*, 38(7), 5527-5533.
- Patel, J. L., Saka, N. 2001. Microplasmic coatings. *American Ceramic Society Bulletin*, 80(4), 27-29.
- Phadke, M. S. 1995. *Quality engineering using robust design: Prentice Hall PTR.*
- Ross, P. J. 1988. *Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design.*
- Rowe, G. 1960. Some observations on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite. *Wear*, 3(4), 274-285.
- Sarbishei, S., Sani, M. A. F., Mohammadi, M. R. 2014. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension. *Vacuum*, 108, 12-19.
- Sarkar, A. 1975. Wear of aluminium-silicon alloys. *Wear*, 31(2), 331-343.
- Shahri, Z., Allahkaram, S. R., Zarebidaki, A. 2013. Electrodeposition and characterization of Co–BN (h) nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 276(0), 174-181.
- Sliney, H. E. 1982. Solid lubricant materials for high temperatures-a review. *Tribology International*, 15(5), 303-315.
- Sliney, H. E. 1991. *Solid lubricants.*
- Smith, W. F. 1993. *Structure and properties of engineering alloys.*
- Smith, W. F., Hashemi, J. 2006. *Foundations of materials science and engineering: McGraw-Hill Publishing.*
- Spalvins, T. 1980. Tribological properties of sputtered MoS<sub>2</sub> films in relation to film morphology. *Thin Solid Films*, 73(2), 291-297.

- Sreekanth, D., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K. 2012. Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, 38(6), 4607-4615.
- Sundararajan, G., Krishna, L. R. 2003. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167(2), 269-277.
- Sutor, P. 1991. Solid lubricants: overview and recent developments. *MRS Bulletin*, 16(05), 24-30.
- Tang, M., Li, W., Liu, H., Zhu, L. 2012. Influence of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy. *Current Applied Physics*, 12(5), 1259-1265.
- Tang, Y., Zhao, X., Jiang, K., Chen, J., Zuo, Y. 2010. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1789-1792.
- Tharajak, J., Palathai, T., Sombatsompop, N. 2015. Morphological and physical properties and friction/wear behavior of h-BN filled PEEK composite coatings. *Surface and Coatings Technology*.
- Treviño, M., Garza-Montes-de-Oca, N., Pérez, A., Hernández-Rodríguez, M., Juárez, A., Colás, R. 2012. Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 206(8), 2213-2219.
- Walsh, F., Low, C., Wood, R., Stevens, K., Archer, J., Poeton, A., Ryder, A. 2009. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the IMF*, 87(3), 122-135.
- Wang, Z., Wu, L., Qi, Y., Cai, W., Jiang, Z. 2010. Self-lubricating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 204(20), 3315-3318.
- Winer, W. O. 1967. Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge. *Wear*, 10(6), 422-452.
- Xu, F., Xia, Y., Li, G. 2009. The mechanism of PEO process on Al-Si alloys with the bulk primary silicon. *Applied Surface Science*, 255(23), 9531-9538.
- Xu, J., Liu, F., Luo, J., Zhao, L. 2013. Effects of Anodic Voltages on Microstructure and Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Biomedical NiTi Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(1), 22-28.
- Yang, Y., Wu, H. 2010. Effects of current frequency on the microstructure and wear resistance of ceramic coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(10), 865-871.
- Ye, H. 2003. An overview of the development of Al-Si-alloy based material for engine applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12(3), 288-297.
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S. J. 1999. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3), 73-93.
- Yerokhin, A., Shatrov, A., Samsonov, V., Shashkov, P., Pilkington, A., Leyland, A., Matthews, A. 2005. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface and Coatings Technology*, 199(2), 150-157.

Zhang, J., Alpas, A. 1993. Wear regimes and transitions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 161(2), 273-284.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2010 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2011 yılında vatani görevini Konya'da tamamladı. Aynı yıl Eti Krom A.Ş.'de Üretim Mühendisi olarak göreve başladı. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Şubat 2012 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.