

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-B KAPLAMA İLE ÇELİKLERİN AŞINMA
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS

İsmail BÜYÜKBAYRAM

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Serdar ASLAN

ŞUBAT 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-B KAPLAMA İLE ÇELİKLERİN AŞINMA
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS

İsmail BÜYÜKBAYRAM

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 26.02.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Recep ARTIR
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye**

**Yrd. Doç. Dr.
Serdar ASLAN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafından elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


İsmail BÜYÜKBAYRAM
26.02.2018

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında bana destek olan fikir, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar ASLAN'a ve saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e tüm emeklerinden ve gösterdikleri özveriden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın başından sonuna kadar desteğini esirgemeyen gerek teoride gerek uygulamada büyük katkıları bulunan saygıdeğer hocam Sayın Arş. Gör. Muhammed KARTAL'a şükranlarımı sunar, akademik kariyerinde başarılar dilerim.

Deneysel çalışmalarım sırasında olanaklarından faydalandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na, başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet UYSAL ve Sayın Arş. Gör. Hasan ALGÜL olmak üzere tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman gerek maddi gerekse manevi olarak yanımda olan annem Bedia BÜYÜKBAYRAM, babam Hüseyin BÜYÜKBAYRAM, kardeşlerim Yahya BÜYÜKBAYRAM, Aydın BÜYÜKBAYRAM, Ahmet BÜYÜKBAYRAM ile bana bu süreçte yardımlarını, desteğini esirgemeyen ve tez çalışmam aşamasında büyük rol oynayan Aleyna GÜREL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	3
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR	3
2.1. Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi ve Gelişimi	5
2.2. Akımsız Nikel Kaplamanın Avantajları	7
2.3. Akımsız Nikel Kaplamanın Dezavantajları.....	8
2.4. Akımsız Nikel Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Parametreler.....	9
2.5. Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Sınıflandırılması ve Mekanizması.....	9
2.5.1. Akımsız nikel kaplama banyoları.....	9
2.5.2. Akımsız nikel kaplama banyolarının sınıflandırılması	10
2.5.3. Akımsız nikel kaplama türleri	11
2.5.4. Akımsız nikel kaplama mekanizması.....	12
2.5.4.1. Sodyum hipofosfit ile akımsız nikel kaplama	13
2.5.4.2. Dimetilamino boran ile akımsız nikel kaplama	14
2.6. Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri.....	14

2.6.1. Nikel iyon kaynağı	15
2.6.2. İndirgeyiciler	16
2.6.2.1. Sodyum hipofosfit	17
2.6.2.2. Sodyum bor hidrür	19
2.6.2.3. Amino borlar	21
2.6.2.4. Hidrazin	22
2.6.3. Kompleks yapıcılar	23
2.6.4. Stabilizörler	24
2.6.5. Enerji	24
2.7. Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulamaları.....	25
2.8. Akımsız Nikel-Fosfor Kaplamalar ve Özellikleri	27
2.8.1. Akımsız nikel-fosfor kaplamanın yapısı	28
2.8.2. İç gerilim	29
2.8.3. Üniformluk	30
2.8.4. Yapışma (yüzeyle bağlanma)	30
2.8.5. Fiziksel özellikler	30
2.8.6. Mekanik özellikler.....	31
2.8.7. Sertlik	31
2.8.8. Aşınma	32
2.8.9. Sürtünme	33
2.8.10. Korozyon Direnci	33

BÖLÜM 3.

AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ.....	36
3.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların Genel Özellikleri, Bileşimi ve Morfolojisi.....	36
3.2. Akımsız Ni-B Kaplamaların Yapısı	38
3.2.1. Ni-B faz diyagramı ve Ni-B alaşımlarında fazlar.....	39
3.2.2. Akımsız Ni-B kaplama yapısının incelenmesi	39
3.3. Akımsız Ni-B Kaplamanın Fiziksel Özellikleri	40
3.3.1. Yoğunluk	41
3.3.2. Gözeneklilik.....	41

3.3.3. Ergime noktası	41
3.3.4. Elektriksel ve manyetik özellikler	42
3.3.5. Termal özellikler.....	42
3.3.6. Lehimlenebilirlik	43
3.3.7. Akımsız Ni-B kaplamanın altlık malzeme üzerine yapışması	43
3.4. Akımsız Ni-B Kaplamanın Mekanik Ve Tribolojik Özellikleri....	43
3.4.1. İç gerilmeler.....	44
3.4.2. Sertlik.....	44
3.4.3. Young modülü, süneklik ve akma dayanımı	45
3.4.4. Pürüzlülük.....	45
3.4.5. Aşınma dayanımı ve sürtünme katsayısı	46
3.4.6. Yorulma direnci	47
3.4.7. Korozyon direnci	48
3.5. Isıl İşlemin Akımsız Ni-B Kaplama Özelliklerine Etkisi	48
3.5.1. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların morfolojisi, bileşimi ve genel özellikleri.....	49
3.5.2. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların yapısı	50
3.5.3. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların mekanik ve aşınma özellikleri.....	53
3.5.4. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamanın korozyon direnci	55

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
4.1. Akımsız Ni-B Kaplama Çalışmaları	56
4.1.1. Numunelerin hazırlanması	56
4.1.2. Banyonun hazırlanması	57
4.1.3. Kaplama işlemi.....	58
4.2. Altlık Malzeme.....	60
4.3. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunenin Isıl İşlem Çalışmaları.....	61
4.4. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Sertlik Ölçümleri	61

4.5. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Aşınma ve Sürtünme Çalışmaları	62
4.6. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Korozyon Çalışmaları	63
4.7. Optik Mikroskop (OM) Çalışmaları.....	65
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları.....	65
4.9. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Çalışmaları.....	66

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
5.1. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	67
5.2. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin X-Işını Kırınımı (XRD).....	72
5.2.1. Isıl işlemde önce akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin X-ışını kırınımı.....	72
5.2.2. Isıl işlemde sonra akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin X-ışını kırınımı.....	74
5.3. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Kesitlerinin İncelenmesi.....	76
5.4. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Sertliği	80
5.4.1. Isıl işlemde önce akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliği.....	80
5.4.2. Isıl işlemde sonra akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliği.....	83
5.5. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Aşınma ve Sürtünme Özelliklerinin İncelenmesi	86
5.5.1 Isıl işlem öncesinde akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinin incelenmesi	87
5.5.2. Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinin incelenmesi	95
5.6. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Korozyonu.....	103
5.6.1. Isıl işlem öncesinde akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin korozyonu.....	103

5.6.2 Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin korozyonu.....	107
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	112
6.1. Sonuçlar.....	112
6.2. Öneriler.....	113
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	122

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
ANK	: Akımsız Nikel Kaplama
B	: Bor
DEAB	: Dietilamin Bor
DMAB	: Dimetilamin Bor
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDA	: Etilendiamin
GPa	: Gigapaskal
HCl	: Hidroklorik asit
HRC	: Rockwell sertlik birimi
HV	: Vickers sertlik birimi
L	: Litre
MEMS	: Mikro elektro-mekanik sistem
MPa	: Megapaskal
N	: Newton
Ni	: Nikel
OM	: Optik mikroskop
P	: Fosfor
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınımı
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları.....	5
Şekil 2. 2. (a) Akımlı kaplamalarda kaplama dağılımı, (b) Akımsız kaplamalarda kaplama dağılımı.....	10
Şekil 2.3. Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.4. Sodyum bor hidrürün kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.5. NaBH ₄ konsantrasyonunun kaplama hızına (kalın çizgi), banyo kararlılığına (kesikli çizgi) etkisi.....	21
Şekil 2.6. DMAB'ın kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.7. Hidrazinin kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.8. Kaplama hızına kaplama banyosu sıcaklığının etkisi.....	25
Şekil 2.9. Akımsız nikel kaplanmış kontrol vanası.....	26
Şekil 2.10. Tarımsal gıda endüstri için kullanılan akımsız nikel kaplı kalıp.....	26
Şekil 2.11. Akımsız Nikel kaplanmış 105 cm küresel vana tapası.....	26
Şekil 2.12. Akımsız Nikel kaplanmış delik açmada kullanılan matkap motor rotaları.....	26
Şekil 2.13. Akımsız nikel kaplı pinyon dişli mili.....	27
Şekil 2.14. Akımsız nikel kaplanmış taşınabilir yakıt tankı.....	27
Şekil 2.15. Ni-P faz diyagramı.....	29
Şekil 2.16. Akımsız Ni-P kaplamanın 1 saat ısıl işlemi sonrası sertlik değerleri.....	32
Şekil 3.1. Akımsız ve elektrolitik kaplamalarda kalınlık homojenliğinin karşılaştırılması.....	37
Şekil 3. 2. Akımsız Ni-B kaplamanın parlaklığı.....	37
Şekil 3.3. Kolonsal büyüme yapısını gösteren akımsız Ni-B kaplamanın kesiti.....	37
Şekil 3.4. Akımsız Ni-B kaplama yüzeyinde tipik bir 'karnabahar yapı'.....	37
Şekil 3.5. Difüzyon esnasında nikel-bor kaplama üzerindeki yayılma tabakası; (a) çekirdek üzerindeki yayılma tabakası, (b)oluşan kristal yapı üzerindeki yayılma tabakası.....	38

Şekil 3.6. Ni-B faz diyagramı.	39
Şekil 3.7. Akımsız Ni-B kaplama için X-ışını kırınım desenleri.	40
Şekil 3.8. Akımsız Ni-B kaplamaların manyetik özellikleri.	42
Şekil 3.9. Akımsız Ni-B kaplamanın sertliğine bor içeriğinin etkisi.	45
Şekil 3.10. Yağlanmış koşullarda, akımsız Ni-B kaplamanın çeliğe karşı sürtünme katsayısı ve diğer malzemeler ile karşılaştırılması.....	46
Şekil 3.11. Test sırasında akımsız Ni-B kaplamaların sürtünme katsayısının kayma mesafesindeki değişimi.	46
Şekil 3.12. Akımsız Ni-B kaplama aşınma kaybı ve diğer malzemeler ile karşılaştırılması.	47
Şekil 3.13. Akımsız Ni-B kaplama kalınlığının yorulma direncine etkisi.	48
Şekil 3.14. 180°C’de ısıl işleme tabi tutulmuş akımsız Ni-B kaplamanın kesit görüntüsü.....	49
Şekil 3.15. 450°C’de ısıl işleme tabi tutulmuş akımsız Ni-B kaplamanın kesit görüntüsü.....	49
Şekil 3.16. Ağırlıkça %6,4 B içeren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili	51
Şekil 3.17. Ni ₄ B ₃ fazının kristalleşmesini gösteren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili.....	51
Şekil 3.18. Bor içeriği ile kristalleşme sıcaklığındaki değişimi gösteren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili (Ağ. %0,9 ila %8,2)	52
Şekil 3.19. Isıl işlem sonrasında akımsız nikel-bor kaplamaların faz değişimi.	52
Şekil 3.20. Isıl işlem sonrasında nikel-bor kaplamaların faz değişimi	53
Şekil 3.21. Isıl işlem sıcaklığının, akımsız Ni-B kaplamaların sertliğine etkisi (Isıl işlem süresi: 1 saat)	54
Şekil 3.22. Isıl işlem sıcaklığının, akımsız Ni-B kaplamaların sertliğine etkisi (Isıl işlem süresi: 1 saat)	54
Şekil 4.1. Akımsız Ni-B kaplama çözeltisi.	58
Şekil 4.2. Sodyum bor hidrür çözeltisi.....	58
Şekil 4.3. Leica VMHT MOT mikro sertlik cihazı.....	62
Şekil 4.4. CSM Tribometer aşınma cihazı.	62
Şekil 4.5. Korozyon deney düzeneği.....	63
Şekil 4.6. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.....	64

Şekil 4.7. Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu.....	66
Şekil 5.1. Banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).	68
Şekil 5.2. Kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).	69
Şekil 5.3. İndirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).....	71
Şekil 5.4. Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	73
Şekil 5.5. Isıl işlemde önce kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).....	73
Şekil 5.6. Isıl işlemde önce indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).....	74
Şekil 5.7. Isıl işlemde sonra banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	75
Şekil 5.8. Isıl işlemde sonra kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).....	75
Şekil 5.9. Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).....	76
Şekil 5.10. Banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4)...	77

Şekil 5.11. Kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).	78
Şekil 5.12. İndirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).	79
Şekil 5.13. Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	80
Şekil 5.14. Isıl işlemde önce kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).	82
Şekil 5.15. Isıl işlemde önce indirgeyici ajan miktarın kaplamanın sertliğine etkisi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).	83
Şekil 5.16. Isıl işlemde sonra banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	84
Şekil 5.17. Isıl işlemde sonra kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).	85
Şekil 5.18. Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının kaplamanın sertliğine etkisi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).	86
Şekil 5.19. Isıl işlem öncesinde banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).	88
Şekil 5.20. Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının aşınma oranına etkisi.	89
Şekil 5.21. Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının sürtünme katsayısına etkisi.	89
Şekil 5.22. Isıl işlem öncesinde kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).	90
Şekil 5.23. Isıl işlemde önce kaplama süresinin aşınma oranına etkisi.	91

Şekil 5.24. Isıl işlemden önce kaplama süresinin sürtünme katsayısına etkisi.	91
Şekil 5.25. Isıl işlem öncesinde indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).....	93
Şekil 5.26. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının aşınma oranına etkisi.....	94
Şekil 5.27. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının sürtünme katsayısına etkisi.	94
Şekil 5.28. Isıl işlem sonrasında banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).	96
Şekil 5.29. Isıl işlemden sonra banyo sıcaklığının aşınma oranına etkisi.....	97
Şekil 5.30. Isıl işlemden sonra banyo sıcaklığının sürtünme katsayısına etkisi.	97
Şekil 5.31. Isıl işlem sonrasında kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).	98
Şekil 5.32. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin aşınma oranına etkisi.	99
Şekil 5.33. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin sürtünme katsayısına etkisi.....	99
Şekil 5.34. Isıl işlem öncesinde kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).....	101
Şekil 5.35. Isıl işlemden sonra indirgeyici ajan miktarının aşınma oranına etkisi...	102
Şekil 5.36. Isıl işlemden sonra indirgeyici ajan miktarının sürtünme katsayısına etkisi.	102
Şekil 5.37. Akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	103
Şekil 5.38. Akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk	

ve B4-80 dk).....	105
Şekil 5.39. Akımsız Ni-B kaplamaya indirgeyici ajan miktarının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).	106
Şekil 5.40. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).	108
Şekil 5.41. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).....	109
Şekil 5.42. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya indirgeyici ajan miktarının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).	111

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Nikel iyonu içeren tuzlar ve bileşimleri.....	15
Tablo 2.2. Akımsız nikel kaplamalarda kullanılan indirgeyici kimyasallar.	16
Tablo 2.3. Sodyum hipofosfit esaslı alkali ANK banyo kompozisyonları.	18
Tablo 2.4. Sodyum hipofosfit esaslı asidik ANK banyo kompozisyonları.....	19
Tablo 2.5. Amino bor ve bor hidrür indirgeyici kullanılan ANK banyo kompozisyonu	20
Tablo 2.6. Akımsız nikel-fosfor kaplamalarda fosfor oranının kaplama özelliklerine etkisi.	28
Tablo 2.7. Kaplama çeşitlerinin aşınma değerleri.....	33
Tablo 3.1. Isıl işlemde sonra Ağ. %5 B içeren akımsız Ni-B kaplanmış olan çeliğin (%0,42 C) yorulma direncinin değişimi [2.....	55
Tablo 4.1. Akımsız Ni-B kaplama için çalışılan banyo bileşimleri ve numune kodları.	59
Tablo 4.2. AISI 4140 İslah Çeliğinin Kimyasal Bileşimi [69].	60
Tablo 5.1. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının etkisi).	104
Tablo 5.2. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde önce kaplama süresinin etkisi).	106
Tablo 5.3. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde önce indirgeyici ajan miktarının etkisi).	107
Tablo 5.4. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde sonra banyo sıcaklığının etkisi).	109
Tablo 5.5. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde sonra kaplama süresinin etkisi).	110
Tablo 5.6. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının etkisi).	111

ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız Ni-B kaplama, Aşınma, Korozyon, Isıl işlem, OM, XRD, SEM

Bu çalışmada AISI 4140 ıslah çeliğinin yüzeyi yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip akımsız Ni-B ile kaplanmıştır. Kaplama banyo sıcaklığının, kaplama süresinin ve indirgeyici ajan miktarının kaplama özellikleri üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Akımsız Ni-B kaplanmış AISI 4140 çelik numuneler %10'luk hidrojen içeren argon gazı atmosferinde 1 saat boyunca 400°C'de ısıl işlem uygulanmıştır. Kaplanmış malzemelerin mikrosertlikleri ısıl işlem öncesi ve sonrası Vickers mikrosertlik cihazı (Leica VHMT) ile 15 gramlık yük ile numunelerin kesitlerinden ölçülmüştür. Her bir numuneden en az 3 adet ölçüm alınmış ve Vickers mikro sertlik skalası cinsinden kaydedilmiştir. Ni-B kaplamaların yüzey morfolojileri ve kalınlıkları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kaplamaların faz yapısı 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu K α radiation kullanılan X-ışını kırınımı (XRD) ile 10–90° 2 θ aralığında dakikada 1°'lık bir tarama hızında saptanmıştır. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma ve sürtünme deneyleri oda sıcaklığında kuru kayma ortamında %40-50'lik bir bağı nemde ileri geri hareketli (reciprocating) bilye disk üzerine bilye ile uygulanmıştır. Numunelerin tüm aşınma testleri, 10 mm çaplı M50 çelik bilye kullanılarak uygulanmış, 1 N'luk normal yük altında 100 mm/sn kayma hızında ve 100 m mesafede gerçekleştirilmiştir. Çelik bilyenin sertliği yaklaşık 62 HRC'dir. Tüm kaplamalar için her bir aşınma testinden önce M50 çelik bilye aseton ile 5 dakika boyunca temizlenmiş ve kurutulmuştur. Aşınma testinden sonra kaplamaların aşınma yüzeyleri SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Tafel polarizasyon çalışmaları korozyon prosesinin kinetik parametrelerini hesaplamak için kullanılmıştır. Tafel elektrokimyasal deneyleri ağı. %3,5'lik NaCl çözeltisi inde grafitinin karşık elektrot, doymuş kalomel elektrodun referans elektrot ve kaplamaların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı üç elektrot hücresinde gerçekleştirilmiştir.

IMPROVEMENT OF WEAR PROPERTIES OF STEELS WITH NICKEL-BORON COATINGS

SUMMARY

Keywords: Electroless Ni-B coating, Wear, Corrosion, Heat treatment, OM, XRD, SEM

In this study, the surface of AISI 4140 tempered steel is coated with electroless Ni-B coatings which have high hardness and abrasion resistant. The effect of bath temperature, coating time and the amount of reducing agent on the coating properties are systematically examined. Electroless Ni-B coated AISI 4140 steel specimens are heat treated in an %10 hydrogen containing argon gas atmosphere at 400°C for an hour. Surface morphologies and thickness of the electroless Ni-B depositions are examined using Scanning Electron Microscope (SEM). The phase structures of depositions with and without heat treatment were determined with X-ray Diffraction (XRD) using Cu K α radiation with a wavelength of 1.54 Å at a scanning rate of 1^o/min. in the 2 θ range of 10–90°. Microhardness of the deposited materials are measured from the cross sections of the samples using Vicker's Microhardness Indenter (Leica VMHT) with a load of 15 g after and before heat treatment processes. Indentation measurements are applied at least three times and microhardness values are recorded as Vickers micro hardness scale. Wear and friction tests of electroless Ni-B coatings are performed on a reciprocating ball-on-disk (CSM Instruments) with a relative humidity of 40-50 % at room temperature under dry sliding condition. All the wear tests of the samples are carried out using 10 mm diameter M50 steel ball under the applied normal load of 1 N at a sliding speed of 100 mm/sn. The hardness of M50 steel ball is ~ 62 HRc. Prior to each wear test for all depositions, and M50 steel ball are cleaned in acetone for 5 min and dried. After wear test, worn surfaces of the depositions are characterized using SEM. Tafel polarization study was used to calculate the kinetic parameters of the corrosion process. Tafel electrochemical tests were carried out in a three-electrode cell in 3.5 wt.% NaCl solution and graphite as the counter electrode, a Saturated Calomel Electrode (SCE) as the reference electrode and depositions as the working electrode.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Akımsız Ni-B kaplamalar, akımsız kaplamaların avantajlarından birçoğuna sahip olan, fakat daha az dezavantaja sahip olan kimyasal bir sulu proses ile elde edilmektedir. Bu işlem, metalik olmayan malzemeler de dahil olmak üzere çok geniş bir yelpazede altlık malzemelerde homojen bir kalınlıkta kaplamalar oluşmasını sağlar [1]. Akımsız Ni-B kaplama yüksek sertlik ve aşınma direnci, iyi kayganlık ve lehimlenebilirlik gibi özelliklerden dolayı havacılık, otomotiv, kimya ve elektrik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamaların özelliklerini çoğunlukla kaplama bileşimindeki bor miktarının belirlediği bilinmektedir. Akımsız Ni-B kaplamalar ısılsız şartlarda mikro kristal nikel ile amorf Ni-B faz karışımından oluşmaktadır ve bileşimdeki bor miktarı arttıkça yapısındaki amorf faz miktarı da artmaktadır [2].

Akımsız Ni-B kaplama sırasında kaplama yapısına element halindeki bor, banyo bileşimindeki bor hidrürün (BH_4^-) yükseltgenmesiyle girmektedir. Bu neden ile kaplama bileşimindeki bor miktarını bor hidrür yükseltgenme reaksiyon kinetiği kontrol etmektedir. Kaplama banyosunda bu reaksiyonun kinetiğini hem bor hidrür derişimi hem de diğer bileşenlerin (kompleks yapıcı, kararlaştırıcı) derişimleri ile kaplama parametrelerinin (sıcaklık, pH) etkileyeceği açıktır [2].

Bu tez çalışmasında, akımsız Ni-B kaplama banyo bileşenleri olarak sodyum bor hidrür (indirgeyici), kurşun nitrat (kararlaştırıcı), etilendiamin (kompleks yapıcı) ve sodyum hidroksit (pH yükseltici) olarak kullanılmıştır. Kaplama banyo sıcaklığının, kaplama süresinin ve indirgeyici ajan miktarının kaplama özelliklerine etkisi

sistemik olarak incelenmiştir. Üretilen akımsız Ni-B kaplamaların, mikro yapısına, korozyon direncine, sertlik, aşınma ve sürtünme özelliklerine ısı işleminden önce ve sonra yukarıdaki parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

Nikel iyonlarının oto katalitik veya kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen nikel iyonlarının malzeme üzerine kaplanması işlemine, akımsız nikel kaplama denir [3]. Akımsız nikel kaplamanın diğer yöntemlere üstünlüğü, kaplanan nikel tabakasının kristal yapıya sahip olmaması sonucu, zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermemesidir [4].

Akımsız nikel kaplamalar elektrolitik kaplamalara alternatif oluşturabilecek nitelikte olup saf nikel kaplamalardan daha ziyade fosforlu ve borlu kaplamalar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Nikel tuzları içeren çözeltilere daldırılan numunelerin yüzeyleri üzerinde nikel iyonlarının katalitik reaksiyonlar sonucu nikel metaline indirgenerek birikmesi sonucu akımsız nikel kaplamalar elde edilirler [5].

Bir elektrik akımı kullanmadan yapılan kaplama banyosu içerisinde nikelin ayrıştırılması ile akımsız nikel kaplamalar yapılır. Kaplama işlemi; hipofosfit, amino bor veya bor hidrat bileşikleri vasıtası ile nikelin oto katalitik kimyasal indirgenmesi sonucu metal yüzeylerinde toplanması ile yapılır [6].

Akımsız nikel kaplamalar günümüzde endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan katalitik kaplama işlemdir. Yaygın kullanılmasının sebebi, prosesin sahip olduğu benzersiz üstün özellikleridir [7].

Akımsız nikel kaplama banyoları genellikle aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

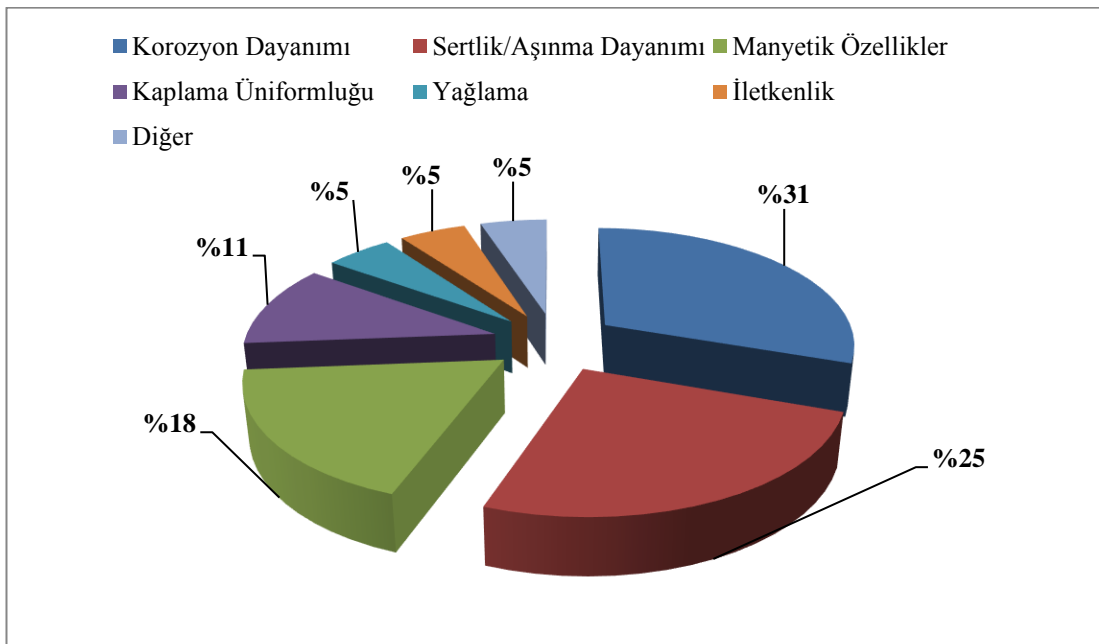
1. Çözücü (Genellikle saf su)
2. Kaplama metalini oluşturacak çözülebilen bir metal tuzu
3. İndirgeyici bir madde
4. Bileşik oluşturucu bir madde veya reaksiyon inhibitörleri
5. pH'ı kontrol etmek için tampon madde, nemlenmeyi ve dağılmayı kontrol etmek için yüzey gerilimini azaltan maddeler (stabilizatör, kompleksleştirici ajanlar)
6. Kaplama biçimini şekillendirmek için kullanılan ek maddeler.

Yukarıda verilen öğeleri akımsız nikel kaplama banyolarının tümü içermez fakat kullanılan banyolar genelde üç bileşenden oluşur ve bunlar metal tuzları, indirgeyiciler ve yüzey aktif maddelerdir [8].

Akımsız nikel kaplamanın üstünlüğü sadece elektrik akımının kullanılmaması olmayıp bu yöntemle üretilen kaplamaların içeriğinde ağırlıkça %88-95 oranında nikel olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar [9]. Nikel iyonları ile birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken 'metal-cam' adı verilen amorf bir tabaka oluşturur. Tüm metallerde mevcut olan tane ve tane sınırlarının olmadığı mikro yapı incelendiğinde anlaşılır. Kaplama dokusu amorf olduğundan zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermez. Elektrolitik yöntemler ile yapılan kaplamalar gibi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer bir kaplamadır. Saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında amorf yapısından dolayı süper korozyon direncine sahiptir [10].

Akımsız nikel kaplamaları kendine has ve diğer kaplamalara göre avantajlı kılan en önemli özelliklerin başında, parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eş kalınlıkta ve homojen kaplamaların elde edilmesi gelmektedir. Akımsız nikel kaplamalar yalnız iletken yüzeylere tatbik edilmez aynı zamanda yalıtkan malzemeler üzerine de uygulanabilir [11]. Kaplama kalınlığı her tarafta eş olan tabakalar endüstriyel uygulamalarla elde edilebildiğinden karmaşık şekilli parçalara dahi uygulanabilir [9].

Uygun şartlar sağlandığında birçok metal akımsız olarak kaplanabilir. Akımsız nikel kaplama, çok yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, düşük işçilik giderleri ile kolay uygulanma özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Akımsız nikel kaplama petrol, kimyasallar, plastikler, optik, baskı, madencilik, uzay ve havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kâğıt ve gıda gibi birçok uygulama alanına sahiptir [12]. Şekil 2.1.'de akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları [13].

Geniş bir kullanım alanına sahip olmasının bir diğer nedeni akımsız nikel kaplamaların dekoratif amaçlı da uygulanabilir olmasıdır. Nikel, bakır, altın, paladyum, kobalt ve alaşımli ile kompozit kaplamalarında akımsız kaplama yöntemiyle elde etmek mümkündür [10].

2.1. Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi ve Gelişimi

Ağır metal tuzlarının indirgeyici maddeler ile indirgenmesi, 19. yüzyılın ikinci yarısında uygulamalarına başlanmıştır. Hipofosforik asidin uygunluğu tespit edilerek metallerin tuz çözeltileri indirgenmesinde kullanılması ile bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır [14].

Nikelin hipofosfit ile indirgenebileceği ilk olarak Wurtz tarafından 1844'lerde bulunmuştur. İlk akımsız nikel kaplama patentini (ABD Patent 1.207.218) 1916' da Roux sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfit, sitrat ve amonyak içeren kaplama çözeltisi ile almıştır. Brenner ve Riddell'in yaptıkları keşif ve araştırmalar ile yöntem endüstriyel uygulamalarda kullanmaya başlanmıştır. Yani akımsız nikel kaplamaların asıl bulucuları Brenner ve Riddell'dir. Elektrolitik nikel kaplama banyolarında sodyum hipofosfit kullanarak banyolardaki oksidasyon ürünlerini temizlemeyi amaçlayan araştırmacılar, sodyum hipofosfitin ilave nikel topladığına neden olduğunu görmüş ve böylece endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir metal kaplama yöntemini kalıcı olarak keşfetmişlerdir. Bu araştırmacıların kullandıkları yönteme 'akımsız kaplama' terimini benimsemişlerdir ve halen günümüzde tüm dünyada kabul edilmiş bir terimdir [15].

Sodyum bor hidrürün sentezi ilk defa 1942 yılında H.J Sclesinger tarafından yapıldı ve NaBH_4 bileşiğinin özelliklerini incelediğinde, birçok metal tuzlarının elementel halde metale indirgeme kabiliyeti olduğu bulmuştur. Kaplama banyosunda nikel olması durumunda metal borür oluştuğunu da gördü.

ABD'de Dupont ve Almanya'da Bayer firmaları ilk olarak 1957-1958 yıllarında birbirinden habersiz olarak, sodyum bor hidrür ile nikel tuzu çözeltilerinden metalik yüzeyler üzerinde kullanılabilir Ni-B kaplaması gerçekleştirdiler [16].

ABD'de ilk olarak akımsız nikel kaplamanın ticari uygulaması 1955 yılında Brenner ve Riddel ismi ile başlamış ve 1968'de bunu Durnicoat takip etmiştir. Akımsız nikel kaplamalar için hipofosfitli işlemler gelişmeye devam ederken bir yandan da farklı indirgeyici maddeler araştırıldı. 'Nibodur' adı altında 70'lerin sonunda sodyum bor hidrürün indirgenme maddesi olarak kullanıldığı banyolar ortaya çıktı [7].

Elektrik akımı kullanmadan nikel atomlarının oto katalitik bir kimyasal indirgenme yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama tekniğine, akımsız nikel kaplama adı verilir. Metal yüzeyinde meydana gelen reaksiyon, nikel çözeltisinin temas ettiği

her yerde gerçekleşir. Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan indirgeyici ajana bağlı olarak nikel-fosfor, nikel-bor ve saf nikel kaplamalar oluşturulur [17]. Akımsız nikel kaplamaların en büyük avantajı, kaplanan nikel tabakasının kristal yapıya sahip olmaması ile zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmamasını sağlamasıdır [4].

Yüzeyde meydana gelen çeşitli problemlerde iyi bir alternatif olarak kullanılabilen akımsız nikel kaplamalar, günümüzde galvano teknik endüstrisinin en önemli eğilimlerinden birisi olmuştur [9].

2.2. Akımsız Nikel Kaplamanın Avantajları

Akımsız nikel kaplamaların sahip oldukları birçok özelliklerinin nedeni, diğer kaplama yöntemleri ile sağlanamayan birçok özelliği bir arada bulundurmasından kaynaklanmaktadır [10]. Akımsız nikel kaplamaların sağladığı avantajlar aşağıdaki gibidir:

1. Yüksek aşınma dayanımı ve uygun ısı ile yüksek sertliklere erişebilen nitelikte olması,
2. Mükemmel üniformluk, düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her bölgede kaplanabilmesi,
3. Lehimlenebilirlik (özellikle düşük fosforlu ve borlu kaplamalarda)
4. Çok az gözenekli yapıda ve yüksek korozyon dirençli olması (elektrolitik nikel ve sert kromdan daha iyi),
5. Benzerlerinden daha az hidrojen absorblaması (elektrolitik kaplamanın yaklaşık beşte biri, elektrolitik sert kromunda yaklaşık onda biri oranlarında),
6. Mikro sertlik değerinin uygun ısı ile işlem ile 450-600 HV'den 1000-1100 HV'e kadar yükselebilmesi,
7. Kaplamanın doğasında yağlama özelliği bulunması,
8. Yağlar için iyi ıslatılabilirlik özelliğinde olması,
9. Metal veya metal olmayan yüzeylere dahi belirli bir ön işlemden sonra başarı ile kaplanabilmesi,

10. Metalin açığa çıkması elektrik akımı gerektirmediği için akım kaynağına ve askı sistemine ihtiyaç göstermemesi,
11. Mat, yarı parlak ve parlak yüzeylerin elde edilebilmesi avantajları arasında gösterilir [18].

Yukarıda sıralanan bu avantajlar ile akımsız nikel kaplamalar:

- a. Elektromanyetik etkileşimi önleme
- b. Radyo elektronik
- c. Manyetik hafıza sistemleri
- d. Mikro elektro-mekanik sistemler (MEMS)
- e. Toz metalürjisi
- f. Membran reaktörleri
- g. Bakteriyel yapışmayı azaltma
- h. Plastiklerin metalleşmesi gibi çalışmalarda kendine kullanım alanı bulmaktadır [19].

Kaplama işlemi düşük sıcaklıklarda uygulanan akımsız nikel kaplamalar, kaplanan malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkilemez ve metal olmayan malzemeler, özellikle plastikler gibi ergime sıcaklığı düşük malzemeler üzerine kaplama yapılmasına olanak sağlar. Çözelti içerisinde kaplama işlemi gerçekleştirildiğinden, kaplanan malzemenin her noktasına nüfuz ederek kaplanan parçanın şekline ve büyüklüğüne bağlı olmaksızın homojen kaplama kalınlığı sağlar [10].

2.3. Akımsız Nikel Kaplamanın Dezavantajları

Akımsız nikel kaplamanın dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Elektro kaplamadan daha fazla kimyasal kullanımı ve arıtım maliyeti,
2. Kırılganlık,
3. Yüzey hazırlama ve kaplama solüsyonu için yüksek kalite kontrol gereksinimlerine ihtiyaç duyulması,
4. Nikel kaplamanın nikel-fosfor birikintileri ile kirlenmesinden dolayı zayıf kaynak özellikleri

5. Önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko içeren bileşiklerin akımsız nikel uygulanmadan önce bakır ön kaplama uygulanmasına ihtiyaç duyulması,
6. Elektrolitik metotlarla kıyaslandığında kaplama hızının daha düşük olmasıdır [18].

2.4. Akımsız Nikel Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Parametreler

Kaplama banyosunun bileşimi ne olursa olsun bazı etkenleri düzenlemek şeklinde kaplamanın kalitesini büyük ölçüde arttırılabilir. Akımsız nikel kaplamanın kalitesini etkileyen parametreler şunlardır:

1. Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
2. Konsantrasyon ve karıştırma
3. Banyo kaplama sıcaklığı
4. Banyonun bileşimi
5. Kolloidlerin etkisi
6. Banyonun pH'ı
7. Kullanılan anot ve katot
8. Banyo kabı [12].

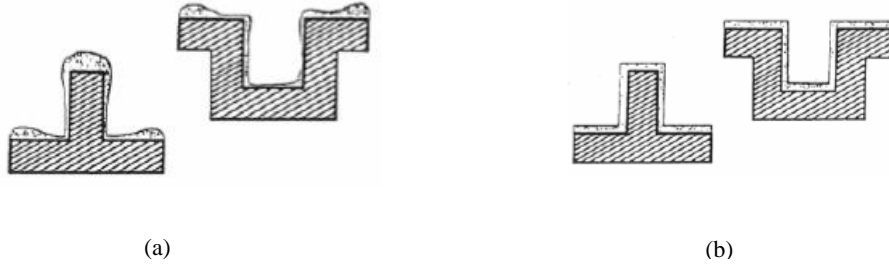
2.5. Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Sınıflandırılması ve Mekanizması

2.5.1. Akımsız nikel kaplama banyoları

Nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal reaksiyonlarla indirgenmesi ile akımsız nikel kaplamalar üretilirler [16]. Nikel metalinin kendisi de katalitik etki gösterdiği için nikelin metalik hale dönüşmesinden sonra reaksiyon nikel yüzeyinde devam eder [20].

Oto katalitik indirgeme reaksiyonu sonucunda, altlık üzerine bileşimi ve kalınlığı kaplamanın her yerinde aynı olan bir kaplama elde edilir. Elektrik akımı kullanılan

elektrolitik kaplama süreçlerinde bu durumdan söz etmek mümkün değildir. Kaplama homojenliği (dağılımı) Şekil 2.2.' de açıkça görülmektedir.



Şekil 2. 2. (a) Akımlı kaplamalarda kaplama dağılımı, (b) Akımsız kaplamalarda kaplama dağılımı [7].

2.5.2. Akımsız nikel kaplama banyolarının sınıflandırılması

Akımsız nikel kaplama metotlarının sınıflandırılması sulu çözeltilerden bazı karakteristiklere göre yapılır.

a. İndirgeyici ortamın cinsine göre banyolar

İndirgeyici ortamın cinsine göre banyo çeşitleri genellikle beş başlık altında incelenir. Bunlar:

1. Hipofosfitli banyolar
2. Bor hidrürlü banyolar
3. Amino borlu banyolar
4. Hidrazinli banyolar
5. Diğerleridir.

b. Ayırışan çözeltinin pH değerine göre banyolar

Ayırışan çözeltinin pH değerine göre banyolar iki ana başlık altında incelenir. Bunlar:

1. Alkali banyolar
 - Hipofosfitli banyolar

- Bor hidr rl  banyolar
- 2. Asidik banyolar
 - Hipofosfitli banyolar
 - Amin borlu banyolar

c. Çalışma sıcaklığına göre banyolar

Genellikle endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan banyo türleri ise;

1. Alkali veya asitli hipofosfit kullanılan banyolar (uygulamalarda ki banyoların yaklaşık %90'ı)
2. Alkali bor hidr rl  banyolar
3. Asitli amino borlu banyolar

Açıklamaya çalıştığımız sınıflandırmalar içinde en yaygın olarak kullanılan banyolar a grubunda verilen banyolardır. Çünkü bu grup, yalnızca kullanılan kaplamanın türünü vermekle kalmaz aynı zamanda da kaplamaların kompozisyon ve türünü verir. a, b ve c gruplarında verilen kaplamalar birbirinin tamamlayıcısıdır [14].

2.5.3. Akımsız nikel kaplama türleri

Kaplama sonuçlarında elde edilen nikel tabakaları aşağıdaki gruplara ayrılabilir.

1. Hipofosfitli Banyolarda üretilen kaplamalar
 - a. Yüksek fosforlu kaplamalar (%P>10, max %15),
 - b. Düşük fosforlu kaplamalar (%P= yaklaşık 8),
 - c. Parlak kaplamalar,
 - d. Üç alaşımlı kaplamalar,
 - e. Çok alaşımlı kaplamalar ( ten fazla),
 - f. Diğerleridir.
2. Borlu Banyolarda  retilen Kaplamalar
 - a. Yüksek borlu kaplamalar (%3-8 B),

- b. Düşük borlu kaplamalardır (%0,4-0,5 B).
3. Hidrazinli Banyolarda Üretilen Kaplamalar
 - a. Yüksek nikel içeren kaplamalar (%97-99 Ni).
 4. Kompozit Kaplamalar
 - a. Teflon emdirilmiş kaplamalar,
 - b. Teflonlu dispersiyon kaplamalar,
 - c. Silisyum karbür vb. seramik partikül katkılı kaplamalardır.

2.5.4. Akımsız nikel kaplama mekanizması

Akımsız nikel kaplama mekanizmasının esası, katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir indirgeyici ile indirgenmesi esasına dayanır [21].

Akımsız kaplama elektrik akımı kullanmadan yapılan bir kaplama sürecidir. Elektronlar, yükseltgenme-indirgenme çifti arasındaki olan çözeltide kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla tedarik edilir. Bunlardan bir tanesi Me/Me^+ ve diğeri indirgenme elemanıdır ve denklem (2.1) gösterilmiştir.



Me simgesi kullanılan metali, Red_1 kullanılan indirgeyici ve Ox_1 oluşan oksidasyon elemanını göstermektedir.

Çözeltide, yükseltgenmeye hazır, indirgenme elemanı bulunduğundan, işlem akımsız indirgemedir. Parametreler doğru olarak sağlandığında, sınırsız kalınlıktaki kaplamaya sebep olmaktadır. Çözeltinin ayrışması ile ani metal birikimini önlemek zordur. Çünkü banyonun kararlılığını kaybetmesi olayı gerçekleşir. [22].

Akımsız nikel kaplama sürecini etkileyen en önemli parametre banyo bileşenleridir. Banyo bileşenlerinin dışında kaplama karakteristiklerini, pH, sıcaklık, ön işlem süreci ve kullanılan altlık malzeme de etkileyen faktörler arasındadır.

Akımsız nikel kaplama banyolarında asidik çözelti kullanılarak hazırlanan kaplamalar oldukça parlak ve düzgün bir yüzeye sahiptirler. Bazik çözeltilerden elde edilen kaplamalar asidik çözeltilerden elde edilen kaplamalara nazaran daha az parlaktırlar. Çözeltinin bazik karakteri arttıkça akımsız kaplamaların nikel içeriği artmakta fosfor içeriği düşmektedir. Akımsız kaplama içerisinde fosfor elementi, fosfit veya katı çözelti halinde bulunmaktadır. Sülfat ve klorür banyoları kullanılarak amorf kaplamalar elde edilmektedir [21].

2.5.4.1. Sodyum hipofosfit ile akımsız nikel kaplama

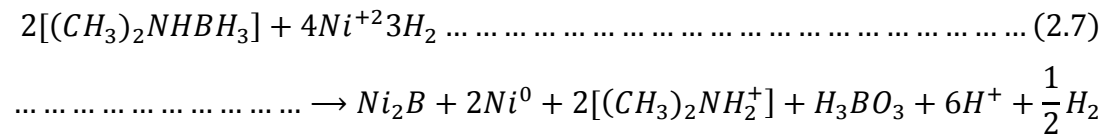
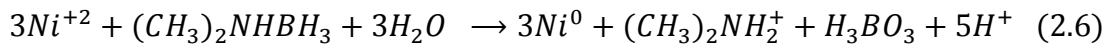
Akımsız nikel kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan hipofosfit banyoları, yüksek birikme hızı, kararlılık ve banyo kontrolünün kolay olması tercih sebeplerindedir. Akımsız Ni-P biriktirme mekanizması henüz tam olarak anlaşılmamaktadır fakat kabul gören mekanizmalar aşağıda verilen denklemler ile ifade edilmektedir.

1. Elektrokimyasal mekanizma: Hipofosfitin katalitik oksidasyonu sonucu ortaya çıkan elektronların nikel ve hidrojen iyonlarının indirgenmesinde kullanılmasını ifade edilmektedir. Denklem (2.2), (2.3), (2.4) ve (2.5)'de hipofosfitin indirgenme prosesi adım adım gösterilmiştir.



2.5.4.2. Dimetilamino boran ile akımsız nikel kaplama

Ticari akımsız nikel kaplamalarda amin borların kullanımı dimetilamin bor ile sınırlıdır. DMAB sadece 3 aktif hidrojen bağına sahiptir ve bundan ötürü teorik olarak 3 nikel iyonunu indirgemesi gerekir.



Nikelin indirgenmesi ile ilgili olarak yapılan bu teorik açıklama deneysel çalışmalarla uyuşmamaktadır. DMAB kullanılan akımsız nikel kaplama çalışmaları sonucu bir DMAB molekülü sadece bir nikel iyonunu indirgeyebilmektedir [19].

2.6. Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri

Akımsız nikel kaplamaların sağladığı benzersiz avantajlar sebebi ile akımsız nikel kaplamalar endüstride ticari olarak yaygın kullanılırlar. Akımsız nikel kaplamanın kimyasal ve fiziksel özellikleri, kaplamanın bileşimine dolayısıyla kaplama banyosu hazırlanışı ve kaplama şartlarına bağlı olmaktadır [11].

Akımlı kaplamanın tersine akımsız kaplamaların belirli ortak özellikleri vardır. Bunlar:

1. Kaplama banyolarında nikel iyonları ve indirgeyici yarı kararlı halde bulunmaktadır. Kaplama sıcaklığına ulaşıldığında bu iki bileşenin rastgele reaksiyona girmemesi banyonun dengesi için önemlidir.
2. Kaplama banyosunun nikel içeriği oldukça düşüktür (2-8 g/L).
3. Kaplama hızı ortalama 10-25µm aralığındadır ve bu düşük bir hızdır.
4. Kaplama banyosu bileşiminin dışında kaplama hızı esasen sıcaklık ve pH ile bir noktaya kadar banyo çözeltisine bağlıdır.

5. Kaplamada metal birikiminin başlatılması bir katalizör ile sağlanmaktadır. Bu katalizörün çıkarılması da kaplama reaksiyonunu durdurur.
6. Kaplanacak malzemenin yüzeyi katalizör görevi görmektedir. Yüzey ya kendisinin özelliğinden dolayı katalizördür ya da gerekli işlemler sonunda aktif hale getirilmelidir [23].

Önemli özelliklere ve etkilere sahip akımsız nikel kaplama banyoları farklı bileşenlerden oluşur. Bu bileşenler aşağıdaki gibidir:

1. Nikel iyon kaynağı,
2. İndirgeyiciler,
3. Kompleks yapıcılar,
4. Enerji,
5. Stabilizatörlerdir [19].

2.6.1. Nikel iyon kaynağı

Oto katalitik olarak ilerleyen akımsız nikel kaplama reaksiyonunun optimum çalışma sıcaklığını 90°C ve pH'ında 4-6 civarında olduğunu Brennel ve Riddel belirlemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum çalışma koşulları elde etmek için, hipofosfitin sınırlı bir derişim aralığı olduğu rapor edilmiştir [17].

Kaplama yüzeyinde metalik nikel elde etmek için akımsız nikel kaplama banyolarında, nikel klorür (NiCl₂) ve nikel sülfat (NiSO₄) tuzları yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrazin esaslı akımsız nikel kaplama banyolarında nikel sülfat ve nikel klorürün yanında nikel asetat da kullanılır [6].

Tablo 2.1. Nikel iyonu içeren tuzlar ve bileşimleri [4].

Tuz	Kimyasal Formülü	% Ni Oranı
Nikel Sülfat	NiSO ₄ .6H ₂ O	%23 Ni
Nikel Klorür	NiCl ₂ .6H ₂ O	%24,7 Ni
Nikel Asetat	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	%23,6 Ni

Akımsız kaplama korozyon uygulamaları için demir alaşımlarında emniyet açısından olumsuzluklar klorür anyonu bulunmasında kaynaklanabilir. Banyolarda kullanılan tuzlardan nikel sülfata kıyasla nikel asetat, çözülme kalitesinde ve banyo performansında dikkate değer avantaj sağlamaz. Nikel tuzları arasında ideal bir kaynak olan nikel hipofosforik asit ve metal çökmesi süresince ihtiyaç duyulan ajanların eklenmesi sırasında alkali metal iyonlarının minimum seviyede tutulmasını sağlar [24]. Tablo 2.1.'de nikel iyonu içeren tuzlar ve bileşimleri verilmiştir.

2.6.2. İndirgeyiciler

İndirgeyicilerin kaplamaların birçok özelliğinin sağlanmasında önemi büyüktür. Akımsız nikel kaplamaların banyolarında birbirinden farklı kimyasal indirgeyiciler kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan indirgeyici kimyasallar ve formülleri Tablo 2.2.'de verilmiştir. Sodyum hipofosfit sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama bileşiminde ve özelliklerinde indirgeyici türüne bağlı olarak değişiklikler meydana gelmektedir [12].

Tablo 2.2. Akımsız nikel kaplamalarda kullanılan indirgeyici kimyasallar [12].

İndirgeyici Madde	Kimyasal formülü
Sodyum hipofosfit	NaH_2
Sodyum bor hidrür	NaBH_4
Dimetilamin bor	(DMAB) $(\text{CH}_3)_2\text{NH.BH}_3$
Dietilamin bor	(DEAB) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.BH}_3$
Hidrazin	$\text{H}_2\text{N.NH}_3$

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan birbirinden farklı indirgeyicilerin özellikleri hakkında bilgi vermeden önce banyolarda meydana gelen reaksiyonlarla ilgili şu bilgiler göz önünde bulundurulmalıdır:

1. Nikelin indirgenmesi her zaman hidrojen gazının çıkışı ile gerçekleşir.
2. Kaplama sadece saf nikelde meydana gelmez ve bununla birlikte kullanılan indirgeyiciye bağlı olarak fosfor ya da bor içerir.
3. İndirgeme reaksiyonu sadece belirli metallerin yüzeyinde gerçekleşir.
4. Hidrojen iyonları indirgeme reaksiyonunun yan ürünleri olarak reaksiyon sırasında üretilir.
5. Metal kaplama sırasında indirgeyicinin kullanımı %100'den daha düşük seviyelerde olmaktadır. Yani indirgeyicinin tamamı reaksiyon sırasında kullanılmaktadır.
6. Kaplanan nikelin, harcanan indirgeyiciye molar oranı genellikle bire eşit veya birden daha azdır [5].

2.6.2.1. Sodyum hipofosfit

Özellikle akımsız nikel kaplama da yaygın olarak kullanılan indirgeyici sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), metal ve metal alaşımlarının akımsız kaplanmasında kullanılır. Sodyum hipofosfitin moleküler ağırlığı 106 g/mol'dür ve renksiz kristaller halindedir, suda kolayca çözünür [15].

Endüstriyel olarak ticari uygulamalarda kullanılan akımsız nikelin büyük bir bölümü, sodyum hipofosfit indirgenmiş çözeltilerde kaplama reaksiyonunu gerçekleştirirler. Banyolarda kullanılan bor bileşikleri veya hidrazin ile indirgenmiş çözeltilere sodyum hipofosfitin kullanıldığı banyoların diğer akımsız banyolara göre temel üstünlükleri şunlardır:

1. Düşük maliyet,
2. Daha yüksek kontrol kolaylığı ve
3. Kaplamanın daha iyi korozyon direncidir [12].

Şekil 2.3.'de sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı görülmektedir.

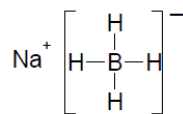
Tablo 2.4. Sodyum hipofosfit esaslı asidik ANK banyo kompozisyonları [10].

Kimyasallar	Miktar (g/L)								
Nikel Klorür	30	26	-	-	-	-	-	30	-
Nikel Sülfat	-	-	17	33	20	30	28	21	21
Sodyum Hipofosfit	10	24	14	20	24	36	24	24	24
Asidik Asit	-	-	12	-	-	-	-	-	-
Amonyum Sitrat	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Sodyum Asetat	-	-	-	-	-	-	17	-	-
Glikolik Asit	35	-	-	-	-	15	-	30	-
Sodyum Glikolat	-	-	-	-	15	15	-	-	-
Laktik Asit	-	27	-	-	-	5	-	2	28
Malik Asit	-	-	-	18	18	5	-	-	-
Propionik Asit	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-
Siksunik Asit	-	-	-	16	-	-	-	-	-
Alkali (pH için)	NaOH	NaOH	NaOH	-	NaOH	NaOH	-	NaOH	-
Stabilizer (mg/L)	-	Pb (2)	MbO ₃	Pb (2)	Pb (1)	MbO ₃	MbO ₃	Pb (1)	Tiyoüre
			(10)			(5)	(10)		(1)
pH Değeri	-	4,6	5,2-5,6	-	5,2	4,8	4,6	4,5	4,3-4,6
Sıcaklık (°C)	87-90	93	93-95	85-95	95	90	82-86	95	88-95

2.6.2.2. Sodyum bor hidrür

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılabilecek en kuvvetli indirgeyici bor hidrürdür. Kaplama banyosunda bor hidrürün yerine herhangi bir suda çözünürlüğü olan indirgeyicide nikel indirgeyici olarak kullanılabilir [5].

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan indirgeyicilerden biri olan sodyum bor hidrürün (NaBH₄) moleküler ağırlığı 37,84 g/mol, yoğunluğu 1,074 g/cm³ olup 300°C'ye kadar kuru atmosferde dengelidir. Renksiz, kısmen higroskopik bir tuz olan sodyum bor hidrür kolay bir yanıcıdır ve yavaş bir dissosiyasyonla soğuk suda kolayca çözünür (25°C'de 55 g NaBH₄ / 100 g H₂O), sodyum borat ve hidrojenle hidrolize olur [3]. Şekil 2.4.'de sodyum bor hidrürün kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.4. Sodyum bor hidrürün kimyasal yapısı [25].

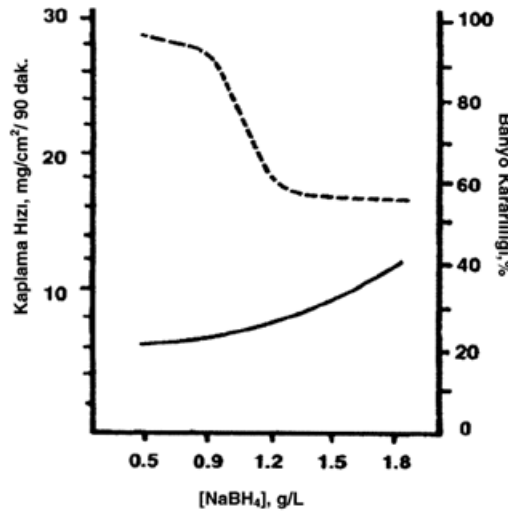
Banyoda nikel iyonlarının serbest şekilde bulunması nikel borür oluşumunu tetikler. Bundan dolayı bu banyolarda pH değerinin 12-14 arasında tutulması çok önemlidir. Yaklaşık bir mol nikel bir mol sodyum bor hidrür tarafından indirgenebilir. Yani, 1 kg nikelin indirgenebilmesi için 0,6 kg sodyum bor hidrür gereklidir. İndirgeyici olarak sodyum bor hidrür kullanılarak elde edilen kaplamalar ağırlıkça %3-8 oranında bor içerir. Kaplama banyolarında nikel hidroksitin çökmesini engellemek için banyolarda en uygun kompleks oluşturucular kullanılır. Kompleks oluşturucuların kullanımı ile kaplama hızı üzerinde olumsuz etki yapabilir. Banyo sıcaklığı 90-95°C aralığında iken kaplama hızı 25-30 µm/saat aralığındadır [5].

İndirgenme reaksiyonu sırasında, banyonun pH değerinin düşmesi nedeniyle devamlı olarak bir alkali hidroksitin ilavesi gereklidir. Eğer kaplama banyosunun pH değeri 12'nin altına düşerse kaplama banyosunda bozunmalar meydana gelebilir. Tablo 2.5.'de amino bor ve bor hidrür indirgeyici kullanılan ANK banyo kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 2.5. Amino bor ve bor hidrür indirgeyici kullanılan ANK banyo kompozisyonu [10].

Kimyasal	Amino bor		Bor hidrür	
	Miktar (g/L)		Miktar (g/L)	
Nikel Klorür	30	24-48	-	20
Nikel Sülfat	-	-	50	-
DMAB	-	3-4,8	3	-
DEAB	3	-	-	-
İzopropanol	50	-	-	-
Sodyum Sitrat	10	-	-	-
Sodyum Süksinat	20	-	-	-
Potasyum Asetat	-	18-37	-	-
Sodyum Prifosfat	-	-	100	-
Sodyum Borhidrür	-	-	-	0,4
Sodyum Hidroksit	-	-	-	90
Etilendiamin %98	-	-	-	90
Talyum Sülfat	-	-	-	0,4
Çalışma Parametreleri				
pH	5-7	5,5	10	14
Sıcaklık (°C)	65	70	25	95
Kaplama hızı (µm/h)	7-12	7-12	-	15-20

Şekil 2.5.'de NaBH_4 konsantrasyonunun kaplama hızına (kalın çizgi) ve banyo kararlılığına (kesikli çizgi) etkisi verilmiştir. Banyo içerisindeki BH_4 konsantrasyonu arttıkça; banyo kararlılığının azaldığını görülmektedir. Yüksek bor konsantrasyonu ile düşük banyo sıcaklığı arasında bir uyum sağlanarak banyo kararlılığı daha iyi hale getirilebilir, ama düşük sıcaklıklarda kaplama hızında bariz bir azalma görülmektedir. Az miktarda ve çok dar bir aralıkta olacak şekilde indirgeyicinin banyoya ilave edilmesi tavsiye edilmektedir. Banyonun pH'ı ve kaplama hızını koruyabilmek ve bor hidrür iyonunun aktivitesini ve konsantrasyonunu sağlamak için sodyum ya da potasyum hidroksit kaplama banyosuna ilave edilmelidir [22].



Şekil 2.5. NaBH_4 konsantrasyonunun kaplama hızına (kalın çizgi), banyo kararlılığına (kesikli çizgi) etkisi [22].

2.6.2.3. Amino borlar

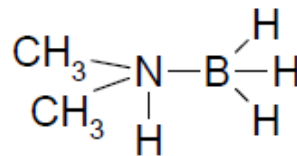
Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan bir diğer indirgeyici madde amino borlardır. Genellikle nikel kaplamalarda amino bor bileşenleri iki farklı bileşen ile sınırlandırılmıştır. Bunlar:

1. N-Dimetilamin Bor (DMAB) ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$) ve
2. H-Dietilamin Bor (DEAB) ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$)'dır [5].

DMAB genellikle Birleşik Devletler tarafından kullanılırken DEAB Avrupa'daki kuruluşlar tarafından tercih edilip kullanılmaktadır. DEAB banyo içerisine konmadan önce etanol gibi kısa zincirli alifatik alkol ile karıştırıldıktan sonra kaplama banyosu

içerisine ilave edilmelidir. DMAB ise sulu çözeltilerde direkt olarak çözünebildiğinden kaplama banyosuna herhangi bir ön işlem gerektirmeden konulabilir. Amino borlar çok geniş bir pH aralığında çalışabiliyor olsa da hidrojen oluşumu sonucu pH'a ait bir alt limit vardır [21].

Şekil 2.6.'da dimetilamin boranın (DMAB) kimyasal yapısı görülmektedir.



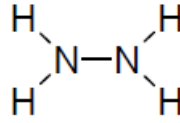
Şekil 2.6. DMAB'ın kimyasal yapısı [25].

Kaplamadaki nikel oranı, banyonun pH'ı arttıkça artmaktadır. Kaplama banyolarında indirgeyici olarak amino bor kullanılması ile kaplama banyosunun pH'ı 6-9 ve banyo sıcaklığı 50-80°C aralığında uygulanırlar fakat bu sıcaklık 30°C'ye kadar düşürülebilir. Bu verilere göre amino bor kaplamalar plastik, metal dışı gibi katalitik etki göstermeyen malzemeler için oldukça faydalı uygulamalardır. Amino bor kaplama oranları pH ve sıcaklık ile değişiyor olsa da 7-12 µm/saat olarak söylenebilir [21].

2.6.2.4. Hidrazin

1947 yılında ilk olarak hidrazin akımsız nikel kaplama amacı ile kullanılmış ve patenti alınmıştır. Kaplama banyolarının sıcaklığı 90°C civarında ve pH'ı 10-11 arasındadır. Kaplamalarda nikel oranı %97-99 oranında olmasına rağmen kaplamaların parlak bir metalik görüntüsü yoktur. Korozyona yatkın, yüksek gerilmeli ve kırılmalı bir kaplama tabakası elde edilmektedir. İndirgeyici olarak hidrazin kullanılan banyolar sonucunda elde edilen kaplamaların ısıl işlem sonrası sertliği de artırılmaz ve bu tüm olumsuzluklardan dolayı günümüzde endüstriyel olarak ticari anlamda çok az yer tutmaktadırlar [23].

Şekil 2.7.'de hidrazinin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7. Hidrazinin kimyasal yapısı [25].

2.6.3. Kompleks yapıcılar

Kaplama banyolarında kullanılan kompleks oluşturucu maddelerin görevi banyo çözeltisinin kendiliğinden ayrışmasını engellemek ve indirgenmenin yalnız katalitik yüzey üzerinde meydana gelmesini sağlamaktır [9].

Kompleks oluşturucular olarak bilinen katkı maddeleri akımsız nikel kaplama banyolarında iki istisna dışında organik asit ve tuzlar kullanılmaktadır. Bu istisna durumlardan ilki, sadece bazik çözeltilerde kullanılan inorganik pifosfat (pyrophosphate) anyonları ve ikinci istisna durum ise banyoların pH kontrolü veya düzeltme için eklenen amonyum iyonlarıdır.

Akımsız nikel kaplama banyosunda kullanılan kompleks oluşturucu maddelerin üç temel fonksiyonu şunlardır:

1. Nikel tuzlarının (temel tuzlar veya fosfitlerin) çökmesini engellemek,
2. Serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltmak,
3. Tampon etkisini göstererek pH'ın çok hızlı düşmesine engel olmak [16].

Genellikle glikolik, sitrik ya da asetik asitlerin tuzları ile akımsız nikel kaplama banyo çözeltileri oluşturulur. Kaplamada kullanılan banyo çözeltilerinde süksinik, glutarik, laktik, propyonik ve amino asetik asitler gibi asitler de kullanılır. Asit grupları ile tek bir asidin kompleksleşme yetenekleri farklılık gösterebilir. İç stres, emicilik, fosfor oranı ve kaplama kalitesi üzerinde, kaplama banyolarında kullanılan kompleksleştirici maddeler önemli etkilere sahiptir [17].

2.6.4. Stabilizörler

Normal çalışma şartları altında stabilizörlerin ilavesi olmadan akımsız nikel kaplama çözeltisi uzun zaman periyodunda çalıştırılır ise herhangi bir zamanda kendiliğinden ayrışabilir. Stabilizörler, nikel parçacıklarından ve kaplama banyolarında kullanılan indirgeyici bileşiğe bağlı olarak ya nikel fosfattan ya da nikel borattan oluşur [25].

Akımsız nikel kaplama banyolarının umulmadık zamanlarda ayrışmasını hızlandıran homojen reaksiyonların oluşmasını engellemek amacıyla stabilizörler kullanılır. Stabilizörleri verimli kullanmak için;

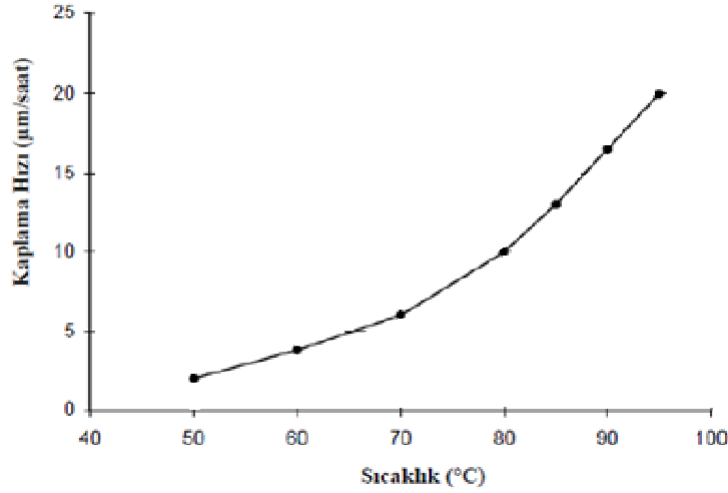
1. Engellenmek istenen problem belirlenmelidir.
2. Banyoda kullanılan diğer ajanlar ile uyumsuzluk yaratıp yaratmayacağı araştırılmalıdır.
3. Birden fazla stabilizör kullanıldığı takdirde birbirleri ile olan etkileşimleri belirlenmelidir.
4. Kaplamanın verimliliğini düşürmemelidir [19].

2.6.5. Enerji

Enerji, akımsız nikel kaplamalarda kaplama reaksiyon hızını belirleyen değişken özelliklerdendir. Sıcaklık, bir akımsız nikel kaplama da enerjinin ölçüsüdür [17].

Sıcaklığın asidik hipofosfitli banyolar üzerinde etkisi oldukça fazladır. 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda kaplama hızı çok düşüktür fakat artan sıcaklıkla beraber kaplama hızı da çok hızlı bir artış gösterir. Bor içeren banyolarda da bu durum benzerdir. Akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin 100°C'nin üzerinde bozunma olasılıkları vardır. Genellikle bor hidrür içeren kaplama banyolarının çalışma sıcaklığı 80-95°C iken, amino borlu banyolarda ise 60-70°C'ye kadar düşer [20].

Şekil 2.8.'de kaplama hızının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kaplama hızına kaplama banyosu sıcaklığının etkisi [20].

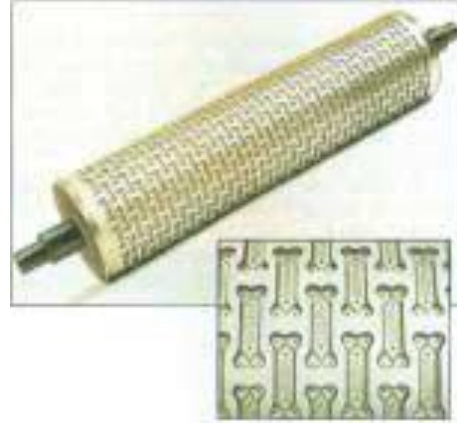
2.7. Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulamaları

Başlangıçta, akımsız nikel kaplamalar erimiş sodyum hidroksitin taşınması için koruyucu bir kaplama olarak geliştirildi. Korozyon direnci iyi olduğundan, kimya endüstrisinde kompresörler ve klorür endüstrisinde vanalar, kimyasalların taşınması için damıtma aparatları ve soğutucular kadar çeşitli uygulamalar için çokça kullanılmaktadır. Şekil 2.9.'da akımsız nikel kaplı kontrol vanası görülmektedir. Akımsız nikel kaplamalar pahalı alaşımların kaplamalarıyla aynı korozyon direncine ulaşabildiklerinden, genellikle de daha ucuz olduklarından tercih edilirler ve cam veya PTFE kaplı çelik gibi kimyasal sanayi için alternatifleri kadar etkili olurlar [26].

Gıda endüstrisi, ambalajlama aparatı ve kalıplar gibi çeşitli uygulamalar için akımsız nikel kaplama kullanılmaktadır. Şekil 2.10.'da tarımsal gıda endüstrisi için kullanılan akımsız nikel kaplı kalıplama aparatı görülmektedir. Et dönüştüren (ağırlıklı olarak kıyılmış et üretimi) ve ekmek yapım endüstrilerinde kullanılan ekipmanların korozyon direncini arttırmak için akımsız nikel kaplamalar kullanılır [27, 28].

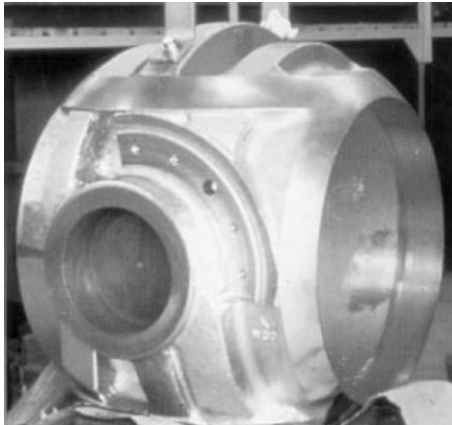


Şekil 2.9. Akımsız nikel kaplanmış kontrol vanası [29].

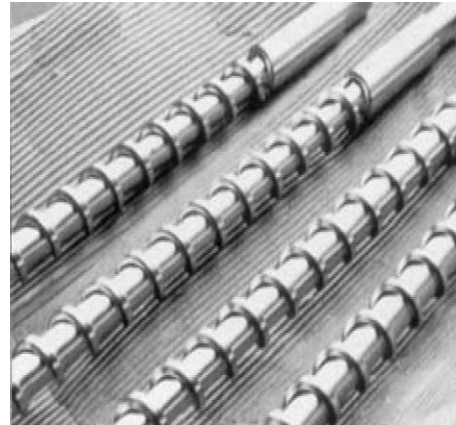


Şekil 2.10. Tarımsal gıda endüstri için kullanılan akımsız nikel kaplı kalıp [29].

Petrol ve gaz endüstrisinde, aşınmaya, korozyona, sıcaklığa ve erozyon korozyonuna karşı iyi bir komponente sahip olduğu için, kullanılan pompalar, vana ve boruları kaplamak için akımsız nikel oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. [30]. Bu endüstride akımsız nikel kaplı malzemeler yüzeyde, kuyu ya da açık denizde her türlü operasyonlarda kullanılabilir. Şekil 2.11.'de gösterilen küresel valf tapası ve Şekil 2.12.'de gösterilen delik açmada kullanılan matkap motor rotorları genellikle akımsız nikel kaplanmış halde kullanılır.



Şekil 2.11. Akımsız Nikel kaplanmış 105 cm küresel vana tapası [26].



Şekil 2.12. Akımsız Nikel kaplanmış delik açmada kullanılan matkap motor rotorları [26].

Otomotiv endüstrisinde, akımsız nikel uygulamaları çok fazla kullanılmaktadır. Genellikle ısı emici, pistonlar, motor yatakları, pinyon dişli milleri, senkronizör halkaları, hortum bağlantıları, karbüratör parçaları ve egzoz sistemleri gibi çelik ve alüminyum bileşenlerin performanslarını arttırmak için kullanılır [31, 32]. Şekil

2.13.'de akımsız nikel kaplı pinyon dişli mili görülmektedir. Son zamanlarda plastik olmayan taşınabilir yakıt tanklarına akımsız nikel kaplamalar başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Şekil 2.14.'de akımsız nikel kaplanmış taşınabilir yakıt tankı görülmektedir.



Şekil 2.13. Akımsız nikel kaplı pinyon dişli mili [31].



Şekil 2.14. Akımsız nikel kaplanmış taşınabilir yakıt tankı [33].

2.8. Akımsız Nikel-Fosfor Kaplamalar ve Özellikleri

Banyolarında indirgeme ajanı olarak sodyum hipofosfit kullanan akımsız nikel kaplamalar, sahip olduğu özellikler ve uygulanma şekilleri ile günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamalar sert, üniform, nispeten kırılğan, yağlayıcı etki gösteren, kolay lehimlenebilir ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Akımsız Ni-P kaplamaların sertliği düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtıl işlem ile sertliği artırılabilir. Uygulanan ısıtıl işlem sonrası elde edilen aşınma dayanımı, ticari sert krom kaplamaların aşınma direncine yakındır. Tüm bu özellikleri yapısında bulundurmasından ötürü Ni-P kaplamalar endüstriyel uygulamalarda birçok uygulama alanı bulmuştur ve kaplamaların özelliklerini belirleyen en önemli parametre kaplamanın bileşimidir [11].

Ağırlıkça %1-13 arasında fosfor içeren akımsız nikel-fosfor kaplamaların özellikleri banyonun içeriğine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Akımsız Ni-P kaplamaların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde fosfor içeriğinin rolü vardır ve fosfor içeriğine bağlı olarak kaplama özellikleri değişiklik gösterebilir. Tablo 2.6.'da

akımsız nikel-fosfor kaplamalarda fosfor oranının kaplama özelliklerine etkisi verilmiştir. Akımsız Ni-P kaplama banyolarında içerdikleri fosfor miktarına bağlı olarak üç gruba ayrılır;

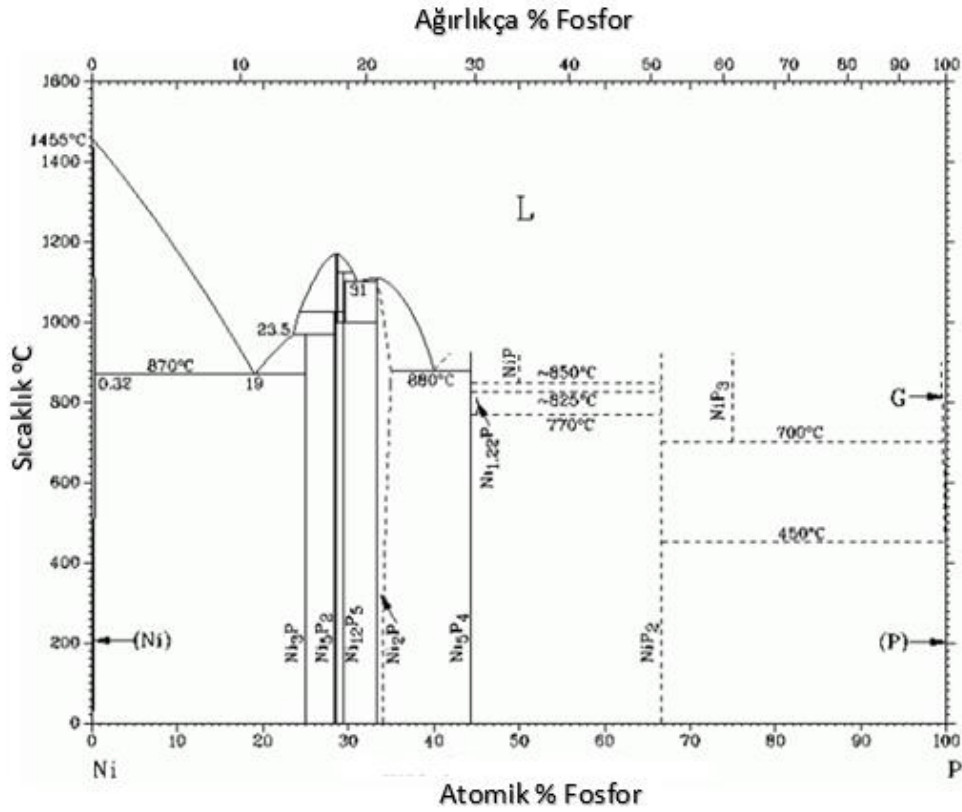
1. Düşük Fosforlu Kaplamalar: Ağırlıkça %1-4 arasında fosfor içeren kaplamalardır, orta ve yüksek fosforlu kaplamalardan daha pahalıdır.
2. Orta Fosforlu Kaplamalar: Ağırlıkça %4-10 arasında fosfor içeren kaplamalardır. Orta fosforlu kaplamalar diğer türlere göre maliyeti en ucuz olan kaplamalardır.
3. Yüksek Fosforlu Kaplamalar: Ağırlıkça %10-13 arasında fosfor içeren kaplamalardır [15].

Tablo 2.6. Akımsız nikel-fosfor kaplamalarda fosfor oranının kaplama özelliklerine etkisi [6].

Kaplama Özellikleri	Akımsız Nikel Fosfor Kaplama			
	Düşük Fosforlu % 1-4 P		Orta Fosforlu %4-10 P	Yüksek Fosforlu % 10-13 P
	pH Değeri			
	8-10	5-7	4,5-5,5	4,5-5,5
Lehimlenebilirlik	X	X	X	X
Pirinç Kaynağına Uygunluk	X	X	X	X
Basma Gerilmesi	-	-	-	X
Yüksek Sertlik	X	X	-	-
Yüksek Sıcaklık Dayanımı	X	X	X	-
Aşınma Direnci	X	X	-	X
Korozyon Direnci	-	-	X	X
Manyetiklik	X	X	X	-

2.8.1. Akımsız nikel-fosfor kaplamanın yapısı

Düşük alaşımlı akımsız nikel-fosfor kaplamaların mikro kristal yapıda oldukları bilinmektedir. Fosfor içeriği %7'den az olan akımsız Ni-P kaplamalarının tane boyutunun 2 µm civarında olduğu literatürdeki bilgilerden görülmüştür. Fosfor içeriği yüksek olan akımsız Ni-P kaplamaların amorf yapıda olduğu düşünülür. Şekil 2.15.'de Ni-P faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.15. Ni-P faz diyagramı [34].

Amorf yapıdaki akımsız nikel-fosfor kaplamaların yapısal değişimleri 300°C'nin üzerinde ısıl işleme maruz kaldıklarında ortaya çıkmaktadır. Öncelikle amorf yapı kristalleşmeye başlar ve daha sonra kristalleşmenin ortaya çıkardığı sıcaklık değişimi gözlenir. Tane boyutu daha büyür ama yine de oldukça küçük kalmaktadır. Meydana gelen bu değişiklikler akımsız nikel-fosfor kaplamanın sertliği arttırmakta fakat korozyon direnci ve sünekliliğinde azalmaya neden olmaktadır [23].

2.8.2. İç gerilim

Akımsız nikel kaplamalarda meydana gelen iç gerilim, esas olarak kaplama bileşiminin bir fonksiyonudur. Kaplamalardaki fosfor miktarı düşük olan kaplamalarda, kaplama ve altlık malzeme arasında termal genleşme farkından dolayı 15-45 MPa arasında değişen çekme gerilimleri oluşur. Böyle kaplamalarda yüksek seviyelerdeki gerilim, çatlama ve gözenekliliği artırır.

Akımsız nikel-fosfor kaplamalarda, 220°C'den yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemler sırasında meydana gelen yapısal değişimler, kaplamalarda %0,4-0,6'ya varan hacimsel büzölmelere neden olur. Hacimsel büzölme, kaplamadaki çekme gerilimini arttırırken basma gerilimini azaltmaktadır [6].

2.8.3. Üniformluk

Akımsız nikel kaplamanın en önemli özelliklerinden biri de üniform kaplama kalınlığıdır. Elektrolitik nikel kaplamalarda, malzemenin şekli ve malzemenin anoda yakınlığına bağılı olarak, kaplamanın kalınlığı önemli ölçüde değişim gösterebilir. Kaplamada meydana gelen bu değişiklikler kaplamanın son performansını etkileyebilir ve kaplama sonrasında ilave bir işleme gerek duyulabilir. Akımsız nikel ile elde edilen kaplamalar homojendir yani kaplama ile parçanın temas ettiği her yerde kaplama oranı ve kaplama kalınlığı aynıdır. Parçanın dış tarafında bulunan yarık ve kör delikler aynı kaplama miktarına sahiptir [6].

2.8.4. Yapışma (yüzeye bağlanma)

Akımsız nikel kaplamaların birçok metale yapışması çok iyidir. Akımsız nikel kaplama banyolarında, katalitik metallerle oluşan ilk yer değiştirme reaksiyonu, banyoların ortak kabiliyeti olan mikroskop altı kirleri giderebilme özelliğiyle birlikte, akımsız nikel kaplamanın altlık malzemeye mekanik bağlar ile beraber olduğu kadar, metalik bağlarla da bağlanabilmesine olanak sağlar. Çelik ve alüminyum altlık malzemelerine yapılan kaplamanın bağ dayanımının, en az, 300-400 MPa arasında olduğu bulunmuştur [6].

2.8.5. Fiziksel özellikler

Akımsız nikel-fosfor kaplamaların yoğunluğu, fosfor içeriğiyle ters orantılıdır. %10 ila %13 arasında fosfor içeren kaplamaların yoğunluğu 7,75 gr/cm³ iken düşük fosforlu kaplamaların yoğunluğu 8,5 gr/cm³'dür. Akımsız nikel-fosfor kaplamaların ısıl ve elektriksel özellikleri ayrıca banyo bileşimi ile de değişim göstermektedir.

Genel olarak iletken kabul edilen bakır ve gümüşe nazaran akımsız nikel kaplamalar daha az iletkenlerdir.

Yapılan ısı işlemleri ile fosforun alaşımdan çökmesini sağlayarak, kaplamanın iletkenliğini 3 veya 4 kat arttırabilirler ve kaplama banyosunun formülasyonunda iletkenliği etkileyebilir. Banyolarında sodyum asetat ve süksinik asit kullanılarak elde edilen kaplamalar ile yapılan testler, elektrik direncini sırasıyla 61 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 84 $\mu\Omega\text{cm}$ düşürmüşlerdir. Akımsız nikelin ısı genleşmesi üzerinde fosfor içeriğinin de güçlü bir etkisi vardır. Yüksek fosforlu kaplamaların temel genleşme katsayısı, yaklaşık olarak çeliğine eşittir [6].

2.8.6. Mekanik özellikler

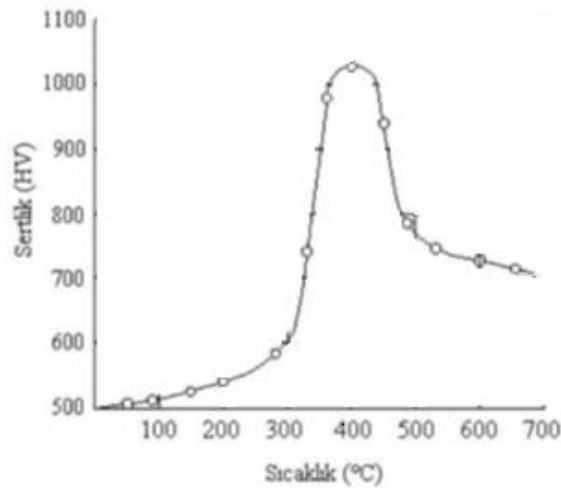
Akımsız nikel-fosfor kaplamaların mekanik özellikleri diğer camlı malzemelerinkine benzer, yüksek mukavemet, sınırlı süneklik ve yüksek modüllü esneklik gibi mekanik özellikleri vardır. Isıl işlem ile sertleştirmeden sonra kaplamaların mukavemet ve süneklik özelliği azalır. Fakat kaplamalara 220°C'nin üzerinde ısı işlem uygulanırsa mukavemette %80-90 oranında azalma görülür ve süneklik özelliği yok olur [11].

2.8.7. Sertlik

Akımsız nikel-fosfor kaplandığı durumda mikro sertlik 500-600 HV olup, birçok sertleştirilmiş çelik alaşım malzemelerin sertliği ile hemen hemen aynıdır. Kaplamalara 400°C'nin altında uygulanan ısı işlem, yaşlanma yolu ile sertliğin 1000-1100 HV'ye yükselmesini sağlar ki bu değer birçok ticari sert krom kaplamanın sertliğinden daha iyidir. Akımsız nikel ile kaplanmış, %10,5 fosfor içeren kaplamanın farklı sıcaklıklarda 1 saat ısı işlem uygulanması sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 2.16.'da görülmektedir. Kaplamaya uygulanan ısı işlem 400°C'nin altında olduğu için, kaplamalarda herhangi bir deformasyona veya mukavemet kaybına yol açmaz. Akımsız nikel kaplamanın aşınmaya ve korozyona

karşı direnci (yüksek sertliklerinden dolayı), ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş her durumda gayet yüksektir.

Alüminyum gibi malzemelere yüksek ısıtıl işlem sıcaklıklarının uygulanamayacağı için yüzeylerindeki kaplamaları sertleştirmek istendiğinde düşük sıcaklıklarda daha uzun süreli ısıtıl işlem ile sertlik elde edilebilir [11].



Şekil 2.16. Akımsız Ni-P kaplamanın 1 saat ısıtıl işlemi sonrası sertlik değerleri [11].

2.8.8. Aşınma

Akımsız Ni-P kaplamaların yüksek sertliğinden dolayı hem ısıtıl işlemli hem de kaplanmış haliyle yüksek bir aşınma direnci vardır. Akımsız Ni-P kaplamanın laboratuvar deneylerinin sonucunda anlaşılmıştır ki aşınma dayanımı sert krom ile hem kuru hem de ıslak ortamda aynıdır. Yüksek alaşımlı malzemeler ve sert kromun yerine akımsız nikel kaplamalar mükemmel aşınma direncinin sayesinde rahatlıkla kullanılmaktadır. Tablo 2.7.'de çeşitli oranlardaki Ni-P kaplamaları ile sert kromun Taber aşınma değerleri karşılaştırılmıştır. Eğer bu sonuçlara rağmen hala iyi bir aşınma direnci isteniyorsa fosfor oranının %10 ve üstü olması tercih edilmelidir [23]

Tablo 2.7. Kaplama çeşitlerinin aşınma değerleri [23].

Kaplama	Isıl İşlem 1 saat	Taber Aşınma
	°C	Değerleri, mg/1000
Watts Nikel	Yok	25
Akımsız Ni-P %9	Yok	17
Akımsız Ni-P %9	300	10
Akımsız Ni-P %9	500	6
Akımsız Ni-P %9	650	4
Akımsız Ni-B %5	Yok	9
Akımsız Ni-B %5	400	3
Sert Krom	Yok	2

2.8.9. Sürtünme

Krom kaplama ile akımsız nikel kaplamanın sürtünme özellikleri benzer şekilde ve çok iyidir. Kaplamanın ihtiva ettiği fosfor, plastik kalıplama gibi birçok uygulama için faydalı olan doğal bir yağlama sağlar. Akımsız nikel kaplamaların çeliğe karşı sürtünme katsayısı, yağlama şartlarında 0,13 ve yağlama olmayan durumlarda ise 0,4'tür. Kaplamaların sürtünme özellikleri fosfor içerikleri ya da ısıl işlemle çok az değişir [18].

2.8.10. Korozyon Direnci

Akımsız nikel kaplama numuneyi dış çevreye kapatarak koruyan bariyer kaplaması gibi olduğundan, kaplamada porozite ve hatalar bulunmamalıdır. Akımsız nikel kaplamaların amorf yapısından ve pasifliğinden dolayı korozyon direnci çok iyidir ve çoğu uygulamada saf nikel ve krom alaşımlarından daha iyidir. Tane veya faz sınırları olmadığından ve oluşan camsı film numune yüzeylerini pasifleştirdiğinden amorf alaşımları, kendilerine eşdeğer çok kristalli malzemelere göre farklı kimyasal ortamlara karşı daha dirençlidir. Akımsız nikel kaplama yapısındaki fosfor oranı arttıkça nötr ve asidik ortamların ataklarına karşı korozif direnç artar ve bunun tersi de bazik korozif ortamlar için geçerlidir [16].

Akımsız nikel kaplamaların genel amaçlarından biride, korozyonu önlemektir. Akımsız nikel kaplamanın korozyon direnci; kalınlık, düzgünlük, iç gerilimsiz olma durumu vs. dışında atmosferik koşullardaki koroziif ataklara da bağılıdır ve önemli ölçüde çözelti tipine ve kaplamalarda ki fosfor veya bor içeriklerine bağılıdır.

Kaplanacak metal yüzeylerin kalitesinin akımsız nikel kaplanmış malzemelerin korozyon direnci üzerine etkisi laboratuvar ortamında belirlenmiştir. Yapılan çalışmalara göre, çok ince bir tabaka halinde olmasına rağmen metalürjik olarak kusursuz metal yüzeylerine uygulanan kaplamaların, buna karşılık daha kalın tabakalar halinde ve bazı yapısal hatalar (örneğin, kabarma, yarık, çatlak vs.) içeren yüzeyler üzerine uygulananlardan çok daha iyi korozyon direnci verdikleri belirlenmiştir [35].

BÖLÜM 3. AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ

Akımsız nikel-bor kaplamalar, çeşitli yüzeylerin sürtünme ve aşınma özelliklerini iyileştirme yöntemi olarak uzun zamandan beri çalışılmıştır. Son gelişmelerden biri, nikel-fosforlu kaplamalardan daha büyük ve sert krom kaplamalar ile karşılaştırılabilir sertlik değerleri göstermiştir. Ağırlıkça %5-6 oranında bor ihtiva eden, çoğunlukla amorf olarak kaplanmış durumda 650-700 HV'lık bir sertliğe sahiptir. Isıl işlemler ile yaklaşık 1200 HV civarında sertlik değerleri üretilebilir, bu da endüstriyel üretim ile elde edilebilecek istenen sertlik değeridir [36].

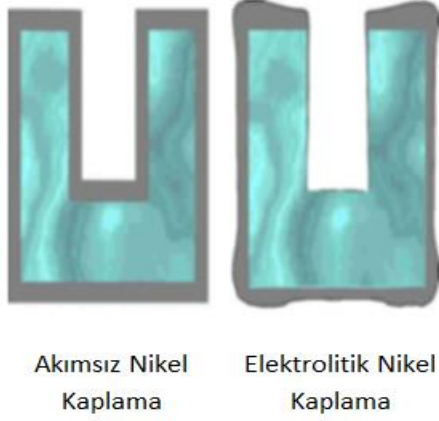
Akımsız nikel-bor kaplamaların özellikleri, endüstriyel uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Bu özellikler akımsız nikel-fosfor kaplamaların özelliklerine kıyasla endüstride daha sık istenen özelliklerdir [1].

3.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların Genel Özellikleri, Bileşimi ve Morfolojisi

Akımsız adı verilen bu tür kaplamaların en önemli özelliklerden biri de harici bir akım kullanmadan oluşturulmasıdır. Çünkü endüstriyel uygulamalar için bu çok önemlidir ve akımsız nikel kaplamaların başlıca özellikleri şöyle sıralanabilir:

1. İletken olmayan altlık yüzeyler üzerine kaplama yapılabilir.
2. Kenar akım etkileri göstermezler. Yani kaplama kalınlığının parçadaki yeniden bölümlenmeye bağlı olmadığını ve Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi karmaşık şekillerde bile tüm yüzey üzerinde sabit bir kaplama olduğunu gösterir [37].

3. Akımsız nikel kaplamalar parlak bir yüzeye sahiptirler ve Şekil 3.2.'de akımsız Ni-B kaplamanın parlaklığı gösterilmektedir.

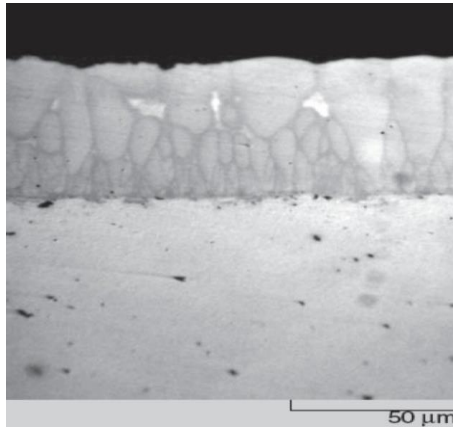


Şekil 3.1. Akımsız ve elektrolitik kaplamalarda kalınlık homojenliğinin karşılaştırılması [1].

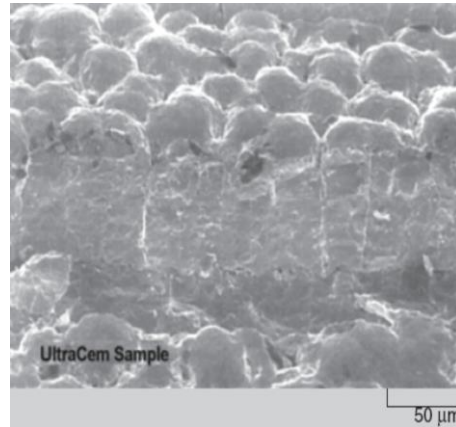


Şekil 3.2. Akımsız Ni-B kaplamanın parlaklığı [1].

Akımsız Ni-B kaplamaların morfolojisi çok belirgindir. Şekil 3.3.'de kolonsal büyümeyi gösteren akımsız Ni-B kaplamanın kesiti ve Şekil 3.4.'de kaplama yüzeyinde büyüme mekanizmasının sonucu olan tipik bir 'karnabahar yapı' görülmektedir [38].



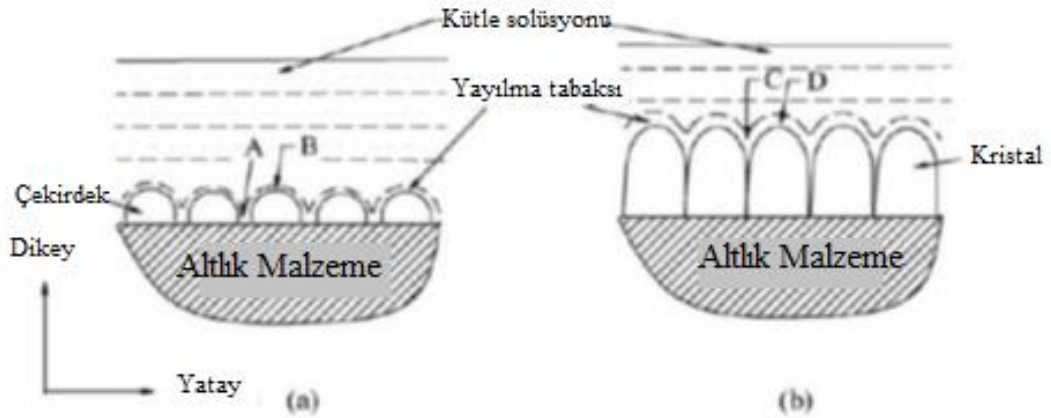
Şekil 3.3. Kolonsal büyüme yapısını gösteren akımsız Ni-B kaplamanın kesiti [39].



Şekil 3.4. Akımsız Ni-B kaplama yüzeyinde tipik bir 'karnabahar yapı' [39].

Akımsız nikel-bor kaplamaların morfolojisini ve büyüme mekanizmasını inceleyen çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Rao ve ark. [40], kaplama esnasında banyoya herhangi bir ilave yapmadan ve karıştırılmayan banyoda akımsız nikel-bor kaplama oluşumunu gözlemişlerdir. Sonuçlar endüstriyel banyolar için tahmin edilemese de deneysel banyolar açısından önemlidir. Deneylerin ilk aşamalarında akımsız nikel-bor kaplamalarının tipik kolonsal yapısını gözlemlediler, ancak daha sonra deneyde nodüler bir büyüme olduğu gözlenmiştir. Onlara göre, bu morfoloji, banyodaki reaktif kimyasallar tükenince kaplama yakınında yoğun bir difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.5.'de difüzyon esnasında nikel-bor kaplama üzerindeki yayılma tabakası gösterilmiştir. Bu difüzyon katmanı daha sonra kolonsal büyümeyi yavaşlatacak ve nodüler tabakaya giden yeni filizlenen fazı indirgeyecektir.



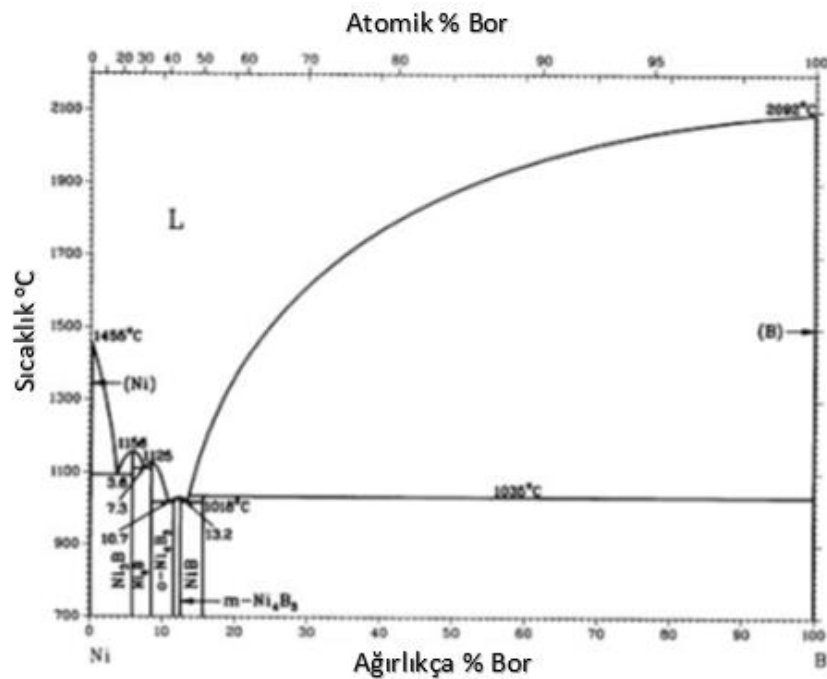
Şekil 3.5. Difüzyon esnasında nikel-bor kaplama üzerindeki yayılma tabakası; (a) çekirdek üzerindeki yayılma tabakası, (b) oluşan kristal yapı üzerindeki yayılma tabakası [40].

3.2. Akımsız Ni-B Kaplamaların Yapısı

Akımsız nikel-bor kaplamaların yapısı endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir. Bu yapı kaplama birikmesinden sonra akımsız nikel bor kaplamaya uygulanan her türlü ısıl işlemlerle büyük ölçüde modifiye edilir. Isıl işlemler sırasında ortaya çıkan yapılar hakkında literatür bilgilerinden faydalanacağız.

3.2.1. Ni-B faz diyagramı ve Ni-B alaşımlarında fazlar

Katı nikel içindeki borun çözünürlüğü çok düşüktür ve bor ile nikel NiB, Ni₂B, Ni₃B ve Ni₄B₃ gibi çeşitli katı hal bileşikleri oluşturabilir [41]. Şekil 3.6.'da nikel-bor faz diyagramı görülmektedir. Buna göre, ötektik sıcaklığının altında yapılan aşılama ile kristal yapıda nikel, dengeli Ni₃B ve yarı kararlı Ni₂B fazları oluşmaktadır (Ni₃B, sementit (Fe₃C) gibi ortorombik yapıdadır).



Şekil 3.6. Ni-B faz diyagramı [41].

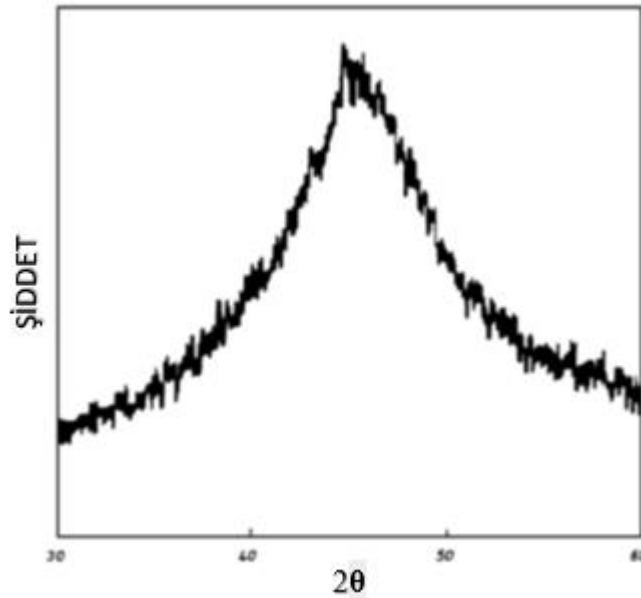
3.2.2. Akımsız Ni-B kaplama yapısının incelenmesi

Bor, katı nikel içinde çok düşük bir çözünürlüğe sahip olduğundan ve akımsız kaplama için kullanılan sıcaklık aralığında birikme çok zordur. X-ışını kırınımıyla gözlemlenen nikel-bor kaplama yapısının beklenen faz yapısından farklı olması şaşırtıcı değildir [42].

Makroskopik açıdan bakıldığında, nikel-bor kaplamalar, nikel borun aşırı doymamış katı çözeltileridir. Çoğu araştırmaya göre, kaplama yapısının, en düşük bor içeriği için mikro kristalin olduğunu ve bor içeriği arttığında aşamalı olarak amorf olduğunu

ve ağırlıkça %5-6 arasında bor içeren kaplamaların tamamen amorf karaktere ulaştığı düşünülmektedir. Şekil 3.7.'de amorf bir akımsız nikel-bor kaplama için tipik bir X-ışını kırınımı deseni görülmektedir [43].

Bazı araştırmacılar, nikel-bor kaplamalarda ki amorf ve kristal fazları X-ışını kırınım desenleri ile ayırt ettiler [44]. Değişken bor içeriği olan, akımsız nikel-bor kaplamalarda kristal ve amorf fazların miktarını izlediler. Ağırlıkça %4-6 bor içeren akımsız nikel kaplamaların tamamen amorf olduğu kabul edilmektedir. Nikel-bor kaplamaların amorf karakteri 1970 yılından itibaren tanımlanmıştır [45].



Şekil 3.7. Akımsız Ni-B kaplama için X-ışını kırınım desenleri [45].

3.3. Akımsız Ni-B Kaplamanın Fiziksel Özellikleri

Akımsız nikel-bor kaplamaların fiziksel özellikleri, tıpkı diğer özelliklerinin birçoğu gibi, kaplamada bulunan bor miktarı ile değişir. Bu bölüm, bu özelliklerin tam bir açıklaması için değil, daha çok bu özelliklerin ana eğilimlerinin genel bir görünümüne ayrılmıştır.

3.3.1. Yoğunluk

Akımsız nikel-bor kaplamalarının yoğunluğu daima saf yığın nikel yoğunluğundan ($8,91 \text{ g/cm}^3$) daha düşüktür ve bor içeriği arttıkça azalır. Genellikle, ağırlıkça %5 B içeren kaplamaların, $8,25 \text{ g/cm}^3$ sahip olduğu kabul edilmektedir [27, 38].

3.3.2. Gözeneklilik

Akımsız nikel-bor kaplamalar korozyona karşı koruma olarak da kullanılabilir. Koruması katodik (bariyer) bir türde olduğu için, bu tür gözenekliliklerin (eksikliği) bu uygulamalar için çok önemlidir. Bir akımsız kaplamanın gözenekliliğini hızlandırılmış korozyon testleri ile değerlendirmek mümkündür.

Gözenekli bir kaplama durumunda, alt tabaka ile kaplama aşındırıcı ortamdan mükemmel şekilde izole edilemez ve korozyona bağlı olarak bir miktar hasar görebilir. Bu nedenle, korozyon uygulamalarına gidildikçe, akımsız kaplamalarda kusurların varlığından kaçınmak çok önemlidir.

İlk başlarda akımsız Ni-B banyosu yeterli yoğunlukta kaplamaların hazırlanmasına izin vermezken, son gelişmeler en az akımsız nikel-fosfor kaplama kadar kompakt (yoğun) kaplamalara yol açmış ve çok düşük bir gözenek yoğunluğu sağlamıştır [39].

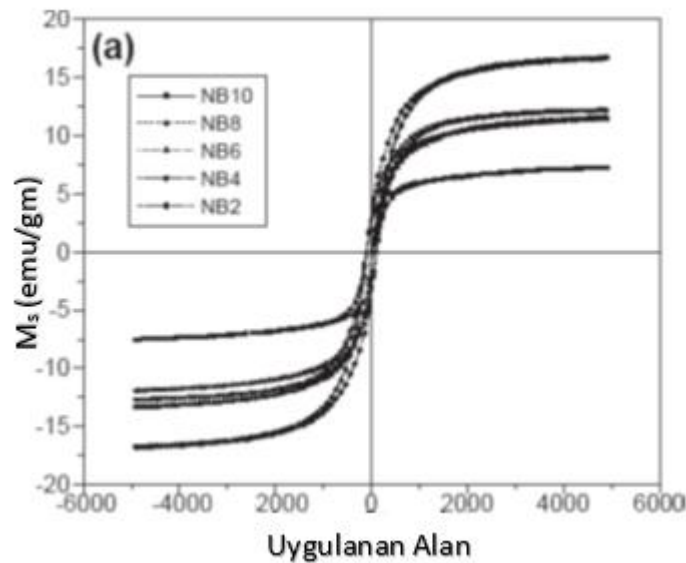
3.3.3. Ergime noktası

Akımsız nikel-bor kaplamaların ergime noktası, Ni-B alaşım faz diyagramından (Şekil 3.6.) tahmin edilebilir. Saf nikelin ergime sıcaklığı 1455°C , Ni/Ni₃B'nin ötektik sıcaklığı 1093°C 'dir. Yani akımsız Ni-B kaplamaların ergime sıcaklığı tıpkı yoğunluk gibi bor içeriğinin artması ile azalır [46].

3.3.4. Elektriksel ve manyetik özellikler

Borun varlığı, saf nikelde kıyasla, kaplamanın öz direncinin artmasına yol açar. Saf nikel için öz direnç $8 \mu\Omega\text{cm}$ iken ağırlıkça %5 B içeren bir kaplama için öz direnç $90 \mu\Omega\text{cm}$ 'e kadar çıkabilir. Ağırlıkça %1 B içeren kaplamaların öz direnci daha düşüktür (10 ila $20 \mu\Omega\text{cm}$) ve ağırlıkça %7 B içeren kaplamalarda bu değer $190 \mu\Omega\text{cm}$ 'ye kadar ulaşabilir [47].

Biriktirilen akımsız nikel-bor kaplamalar hafifçe ferro manyetiktir. Baskaran ve ark. [48], değişken bor içerikli kaplamaların manyetik histerezis döngüsünü ölçmüşlerdir. Şekil 3.8.'de akımsız nikel-bor kaplamaların manyetik özelliklerini göstermektedir. Kaplamaların bor içeriğinin artmasıyla doygunluğun azaldığını gözlemlediler. Nitekim, akımsız nikel-bor kaplamaların manyetik özellikleri, tane boyu ve kristallik derecesine bağlı olarak benzer şekilde gelişir.



Şekil 3.8. Akımsız Ni-B kaplamaların manyetik özellikleri [49].

3.3.5. Termal özellikler

Akımsız nikel-bor kaplamanın termal iletkenliği, bor içeriği ve ısıl geçmişi tarafından etkilenmektedir. Bu özellik için yayınlanmış sayısal veriler az ve niteliksel olarak değerlendirilmelerle sınırlıdır.

Ağ. %5 B içeren akımsız nikel kaplamaların termal genleşme katsayısı $12,6 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ve saf nikelin termal genleşme katsayısı $13,3 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 'dir. Termal genleşme katsayısı ısıl işlem ile modifiye edilebilir [27].

3.3.6. Lehimlenebilirlik

Akımsız nikel, mikro elektronikte iyi lehimlenebilirliği nedeniyle sıklıkla kullanılır. Akımsız Ni-P kaplamaların lehimlenebilirliği, akımsız Ni-B'dan çok daha kapsamlı olarak incelenmiştir. Ancak Ni-B kolayca lehimlenebilir ve kaplamanın bor içeriği düşükse difüzyona karşı bir bariyer olarak kullanılır [50, 51].

3.3.7. Akımsız Ni-B kaplamanın altlık malzeme üzerine yapışması

Akımsız nikel-bor kaplamaların yapışması metalik yüzeylerde iyi olur. Ölçümün deneysel yöntemlerle olan yüksek duyarlılığı nedeniyle bu tür özellikler hakkında kesin niceliksel bilgi edinmek zordur. Bununla birlikte, bu doğrulamayı desteklemek için kullanılacak bazı sonuçlardan şunlar çıkarılmıştır, epoksi tutkal ile yapılan testlerin akımsız nikel-bor kaplamanın alt tabakaya yapışmasının tutkalın kohezif direncinden daha büyük olduğunu göstermiştir.

Delaunois [38, 52], nikel-bor kaplı alüminyum üzerinde çizilme testleri yapmış ve bu kaplamaların iyi yapıştığını göstermiştir.

3.4. Akımsız Ni-B Kaplamanın Mekanik Ve Tribolojik Özellikleri

Akımsız nikel-bor kaplamaların mekanik özellikleri, endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmektedir.

3.4.1. İç gerilmeler

Akımsız nikel-bor kaplamaların iç gerilme seviyesi genellikle çok yüksektir. Bor hidrür ile indirgenmiş kaplamaların iç gerilme seviyesinin tipik değerleri 110 ila 200 MPa arasındadır ve ağırlıkça %0,6 B içeren kaplamalar için 480 MPa erişebilir. İç gerilme seviyesi, kaplamanın bor içeriğinin artması ile azalmış gibi görünse de her durumda yüksek kalır [37].

İç gerilme seviyesinin, kaplamanın kalınlığına kuvvetle bağlı olduğuna ve daha kalın kaplamalarda daha yüksek olduğuna dikkat edilmelidir. Banyo sıcaklığı ve banyo bileşimi gibi diğer faktörler de bu parametrede önemli bir etkiye sahiptir [38].

Akımsız Ni-B kaplama teknolojilerinin önemli bir problemi olan hidrojen sıkıştırması, aynı zamanda iç gerilme seviyesini de artırabilir. Ancak, son teknolojik gelişmeler bu olgunun önemli bir azalma kaydetmesini sağlamıştır.

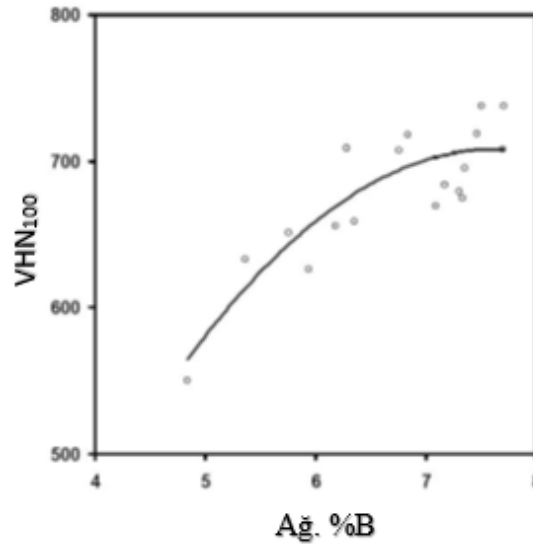
Çok yüksek bir iç gerilme seviyesi, kaplamanın kullanılması sırasında bazı problemlere neden olabilir. Örneğin, yüzeyin yorgunluğu yüzünden parçanın erken bozulması, kaplamanın altlık malzeme üzerine yapışmaması ve çatlakların oluşumu bu problemlerden bazılarıdır [27].

3.4.2. Sertlik

Akımsız nikel-bor kaplamaların sertliği gözenekli hallerinde 650-750 HV iken bu değer akımsız nikel-fosfor kaplamalarda 500-700 HV arasındadır. İyi uygulanmış ısıtma işlemi ile bu sertlik değerleri yükseltilebilir [27, 42].

Aynı katkı maddelerini ve çalışma koşullarını kullanmadığı için farklı araştırma grupları tarafından elde edilen sertlik değerlerini karşılaştırmak genellikle zordur ve bu neden ile borun birikme özellikleri üzerindeki etkisini izole etmek de zordur. Sonuçlar tek bir grup tarafından elde edildiği için, borların özelliklerine etkisini tanımlamak için Riddel [39] sonuçları kullanılmıştır. Şekil 3.9.'da akımsız nikel-bor

kaplamanın sertliğine bor içeriğinin etkisi gösterilmiştir. Akımsız nikel-bor kaplamaların sertliği, Şekil 3.9.'da görüldüğü gibi, ağırlıkça %5 B içeren kaplamalar için 500 HV'den ağı. %8 B içeren kaplamalar için yaklaşık 800 HV'e yükselmektedir. Yani buradan da anlaşılacağı gibi kaplama içindeki bor miktarı arttıkça kaplama sertliği artmaktadır [53, 54].



Şekil 3.9. Akımsız Ni-B kaplamanın sertliğine bor içeriğinin etkisi [54].

3.4.3. Young modülü, süneklik ve akma dayanımı

Akımsız nikel-bor kaplamaların nispeten düşük süneklik ve akma dayanımı vardır. Ağı. %5 B içeren bir kaplama, %0,2 bir uzamaya ve kabaca 110 MPa'lık bir akma dayanımına sahiptir. Bu kaplamaların elastikiyet (young) modülü 120 GPa'a ve bunların son uzamaları %0,25'e yakındır [46].

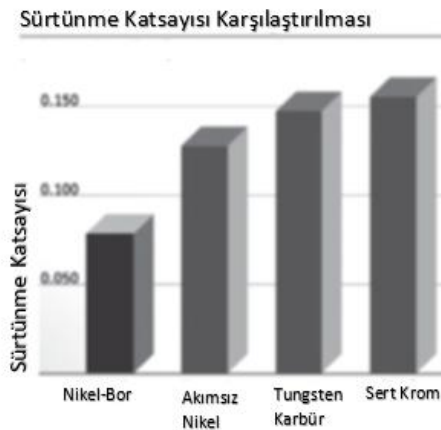
3.4.4. Pürüzlülük

Akımsız nikel-bor kaplamaların pürüzlülüğü hakkında pek çalışma yapılmamıştır. Bunun ile birlikte, bu teknolojinin ilk uygulandığı günlerinde Clerc [54], pürüzlülük hakkında kapsamlı bir çalışma yapmıştır. Akımsız nikel-bor kaplamaların pürüzlülüğü, altlık malzemenin pürüzlülüğüne bağlıdır. Bunun nedeni, yüzeyde oluşan kolonsal büyüme mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey pürüzsüz ise,

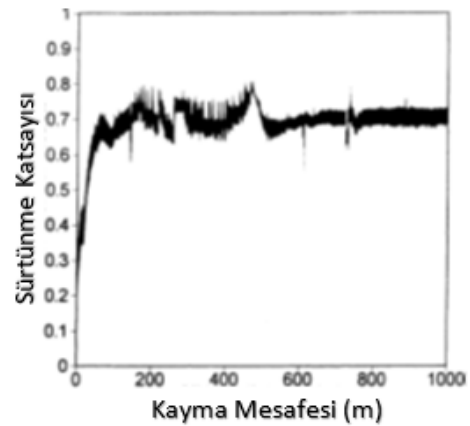
büyüme kolonsal olacak ve kaplama altlıktan daha pürüzsüz olacaktır. Bunun ile birlikte, oluşan tabaka kaba ise, kolonsal ‘fan’ benzeri bir düzen içinde düzenlenecek ve kaplama altlık malzeme yüzeyinden daha pürüzlü olacaktır [55].

3.4.5. Aşınma dayanımı ve sürtünme katsayısı

Akımsız nikel-bor kaplamalar, sert krom veya akımsız nikel-fosfor gibi kaplamalara kıyas ile düşük bir sürtünme katsayısına sahiptir. Şekil 3.10.’da yağlanmış koşullarda, akımsız nikel-bor kaplamanın çeliğe karşı sürtünme katsayısı ve diğer malzemeler ile karşılaştırılması gösterilmiştir. Akımsız nikel-bor kaplamanın sürtünme katsayısı, yağlanmış durumlarda 0,12 ve kuru kaymada 0,43’tür. Bu katsayı, Şekil 3.11.’de görüldüğü gibi, test sırasında neredeyse sabittir [39, 53].

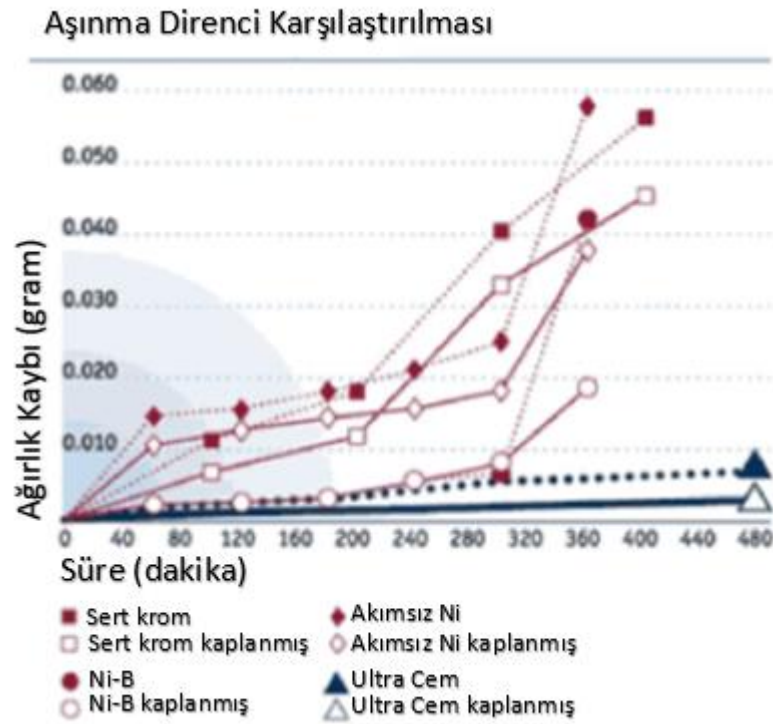


Şekil 3.10. Yağlanmış koşullarda, akımsız Ni-B kaplamanın çeliğe karşı sürtünme katsayısı ve diğer malzemeler ile karşılaştırılması [39].



Şekil 3.11. Test sırasında akımsız Ni-B kaplamaların sürtünme katsayısının kayma mesafesindeki değişimi [53].

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma direnci, nikel-fosfor kaplamalardan daha iyidir. Sankara ve ark. [56] tarafından yapılan aşınma testleri, Ni-B kaplamalar için $2,45 \times 10^{-10}$ kg/(Nm) ve Ni-P kaplamalar için $4,6 \times 10^{-10}$ kg/(Nm) aşınma değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.12.’de görüldüğü gibi, akımsız nikel-bor kaplamanın aşınma direnci genellikle tribolojik uygulamalar için referans kaplama olarak düşünülen sert kromdan daha iyidir.

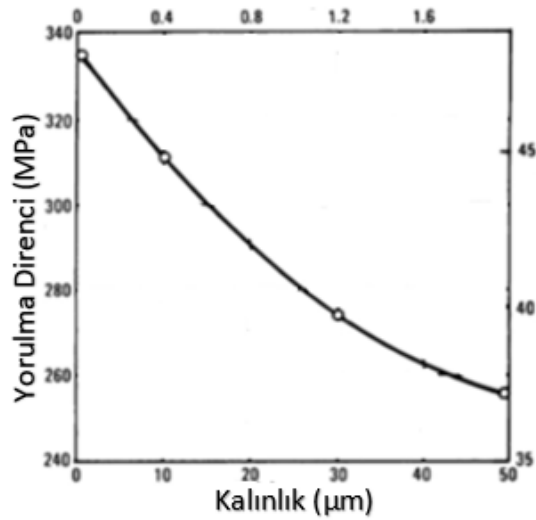


Şekil 3.12. Akımsız Ni-B kaplama aşınma kaybı ve diğer malzemeler ile karşılaştırılması [39].

Akımsız nikel-bor kaplamaları iyi aşınma özelliklerine sahiptir. İlk olarak kaplamalardaki bor katı bir yağlayıcı görevi görebilir, adhesif ve abrasif aşınmayı azaltabilir. İkincisi, tipik ‘karnabahar yapı’, yüzey dokusu temas alanını %70’e kadar azaltır ve parçalar arasında sürtünme azalmış olur. Son olarak, ‘karnabahar yapı’ yağlayıcıların tutulması için elverişlidir [57].

3.4.6. Yorulma direnci

Akımsız nikel-bor kaplamalar, devirli yük altında kırılma eğilimindeyken, yüzeyin yorulma direncinde %10 ila %50 oranında belirgin bir azalmaya neden olabilirler. Bu etkinin önemi, kaplama bileşimi, termal geçmiş ve altlık malzemenin ilk yorulma direnci gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Altlık malzemenin yorulma direnci de kaplama kalınlığına bağlıdır. Kaplama ne kadar kalın olursa, yorulma sınırının da o kadar yüksek olduğu görülür. Şekil 3.13.’de akımsız nikel-bor kaplama kalınlığının yorulma direncine etkisi gösterilmiştir [27].



Şekil 3.13. Akımsız Ni-B kaplama kalınlığının yorulma direncine etkisi [27].

3.4.7. Korozyon direnci

Genel olarak, bor hidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamaların korozyon direnci, sodyum hipofosfit ile indirgenmiş kaplamalardan daha düşüktür. Akımsız Ni-P kaplamaların orta derecede saldırısına (örneğin, asit ve amonyak) neden olan ortamlarda, akımsız Ni-B kaplamalar ciddi şekilde aşındırılabilir. Güçlü anodize edici ortamda her iki kaplama da tatminkâr değildir.

Bor hidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplama tam anlamıyla amorf olmadığından, yüzeyinde oluşan pasifleştirme filmleri yüksek fosforlu kaplamalarda olduğu gibi camsı veya koruyucu değildir. Bu kaplamalarda bulunan faz sınırları, korozyonun başlaması için tercih edilen yerler olan pasifizasyon filmi süreksizlikleri de üretmektedir. Ayrıca, bor ve talyum, kaplama boyunca homojen olarak dağılmadığından, farklı paslanma potansiyelleri, yüzeylerde üretilir. Bu neden ile küçük aktif/pasif korozyon hücrelerinin oluşmasına yol açar ve böylece hızlandırılmış saldırı meydana gelir [58].

3.5. Isıl İşlemin Akımsız Ni-B Kaplama Özelliklerine Etkisi

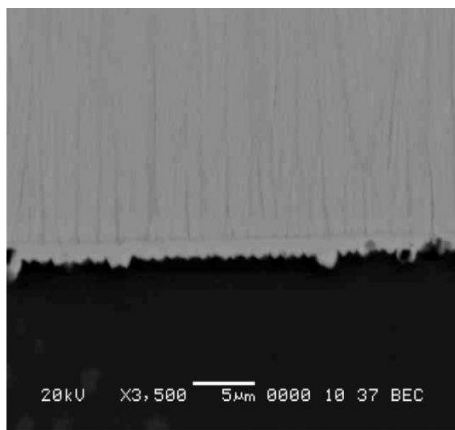
Isıl işlem çoğunlukla akımsız nikel-bor kaplamalara uygulanır, çünkü aşağıda tarif edilecek şekilde çeşitli özelliklerin zenginleşmesine izin verir. Tipik olarak, ısıl

işlemler, nötr atmosferde (argon esaslı) veya hava içinde 150 ila 450°C arasında ve nispeten kısa süreler için uygulanır.

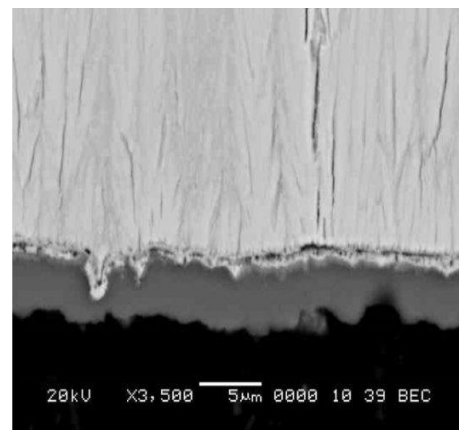
Akımsız nikel-bor kaplamalara ısıtıl işlem uygulandıktan sonra neredeyse her özelliğinde önemli değişiklikler meydana gelir.

3.5.1. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların morfolojisi, bileşimi ve genel özellikleri

Isıl işlemden sonra akımsız nikel-bor kaplamaların mikroskobik özelliklerinde çok önemli değişiklikler meydana gelirken makroskobik özellikler daha az ısıtıl işleminden etkilenmektedirler. Akımsız nikel-bor kaplamaların bileşimi ve genel özellikleri 'makroskobik' özelliktedir. Bu nedenle ısıtıl muameleleri gerçekten yararlı değildirler. Kaplamanın morfolojisi esas olarak konvansiyonel ısıtıl işlemlerden sonra değişmez [56]. Kaplamalar kolonsal yönünü ve 'karnabaharimsı' yüzey dokusunu korur. Şekil 3.14.'de 180°C'de ve Şekil 3.15.'de 450°C'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş akımsız nikel-bor kaplamaların kesit görüntüsü görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta muamele edilerek kaplamaların görünür morfolojisini değiştirmek yine de mümkündür [59].



Şekil 3.14. 180°C'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş akımsız Ni-B kaplamanın kesit görüntüsü [52].



Şekil 3.15. 450°C'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş akımsız Ni-B kaplamanın kesit görüntüsü [52].

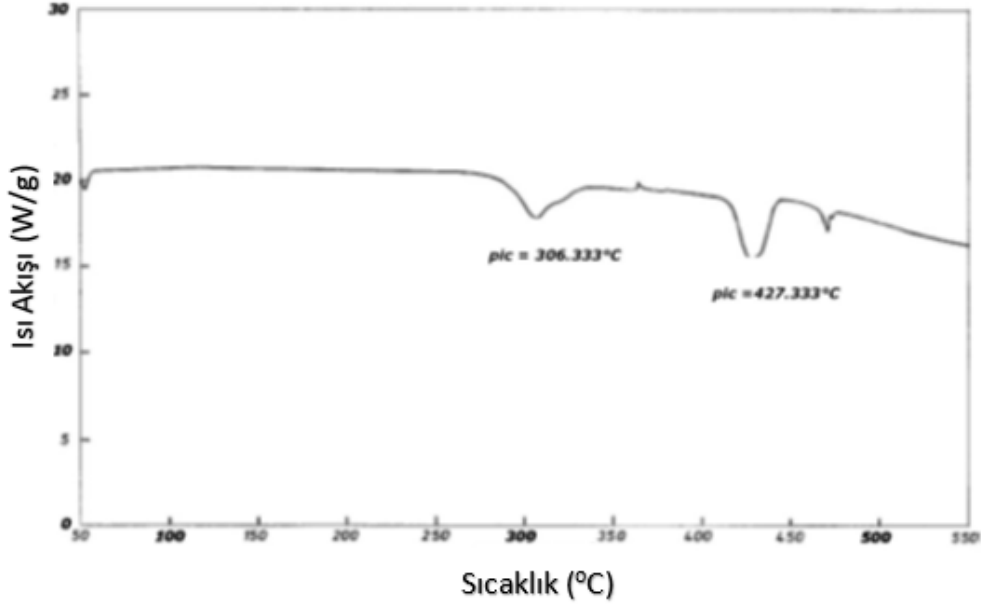
3.5.2. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların yapısı

Akımsız nikel-bor kaplamaları biriktirilmiş durumda olduğu gibi denge de olmayan bir yapıya sahiptir. Ni-B faz diyagramı, kristalize Ni ve Ni_xB_y fazlarının bir karışımını öngörür ve gözlenen yapılar ya nano kristalin mono faz veya amorf bir yapı olarak kabul edilebilir. Sonuç olarak, bu kaplamalara uygulanan herhangi bir ısı işlem kaplamada önemli değişiklikler ve yapısal olarak modifikasyonlara neden olacaktır. Bu modifikasyonlar X-ışını kırınımı veya Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile incelenebilir [54].

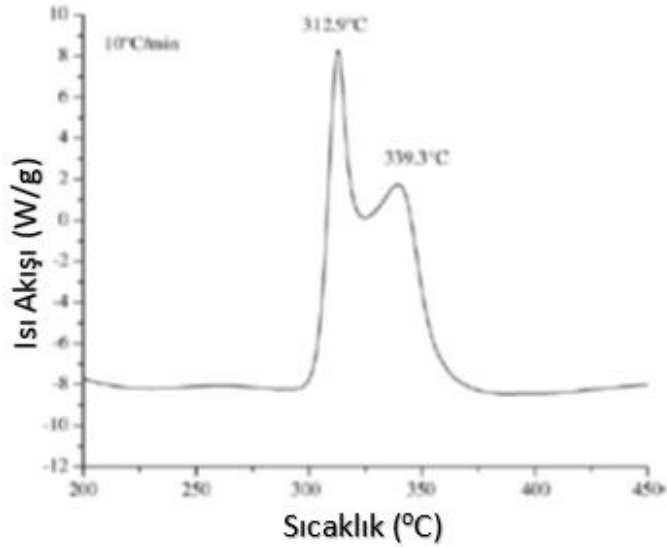
Modifikasyon, X-ışını kırınım verilerinde, ya önceden çöktürülen kaplama için seçilen tanımlamaya göre, önceden amorf bir fazın kristalleşmesi ya da daha önce çok küçük tanelerin büyümesi olarak gözükmektedir. Her durumda, ısı işlemden sonra kaplamalar, yeterli ısı işlemden sonra tamamen kristalleşmiş gibi görünür ve X-ışını piklerinin genişliğinden elde edilebilen tane boyutu, ısı işlem uzunluğu ve sıcaklığın artması ile artar [60].

Yapısal modifikasyonlar, ısı işlem sıcaklığının 250°C 'yi aştığında fark edilir hale gelir ve kalorimetri kullanımı çeşitli Ni_xB_y fazlarının kristalleşme sıcaklığının belirlenmesine izin verir (Ni, Ni_2B , Ni_3B ve Ni_4B_3 gibi). Gözlenen fazlar ve oluştuğu sıcaklık kaplamanın bor içeriğine bağlıdır. Çok küçük bor içeriğine sahip kaplamalar (ağ. %1'den az bor içeren), birikme esnasında bile nikelin kristalleşmesine bir engel teşkil etmediği için, bu küçük miktarlarda borun katılaştıkları halde bile tamamen kristalleştirilir. Sonuç olarak, bu kaplamalar, ısı işlem sırasında saptanabilir yapısal modifikasyon göstermezler. Ağırlıkça %1 ila 4,5 oranında bor içeren kaplamalar birikmeden sonra hemen kristalize değildir ve içerdikleri nano kristaller ısı işlem sırasında modifiye edilir. Bu kompozisyon aralığında, DSC ile sadece $300-350^{\circ}\text{C}$ arasında Ni_3B 'nin kristalleşmesi gözlenmiştir. Ağırlıkça %4,5 ila 7 arasında bor içeren kaplamalar, Ni_3B 'nin kristalleşmesinden sonra Ni_2B oluşumuna tekabül eden 400°C civarında DSC'nin bir pik verdiği görülmektedir. Şekil 3.16.'da ağırlıkça %6,4 B içeren akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili gösterilmiştir. Ağırlıkça %7'den daha fazla bora sahip kaplamalar sadece DSC'deki Ni_2B pikini

göstermektedir. Bununla birlikte, bazı araştırmacılar Şekil 3.17.'de gösterildiği gibi Ni_4B_3 'e atfedilen yaklaşık $350^{\circ}C$ civarında başka bir pik tespit etmişlerdir [44, 59].

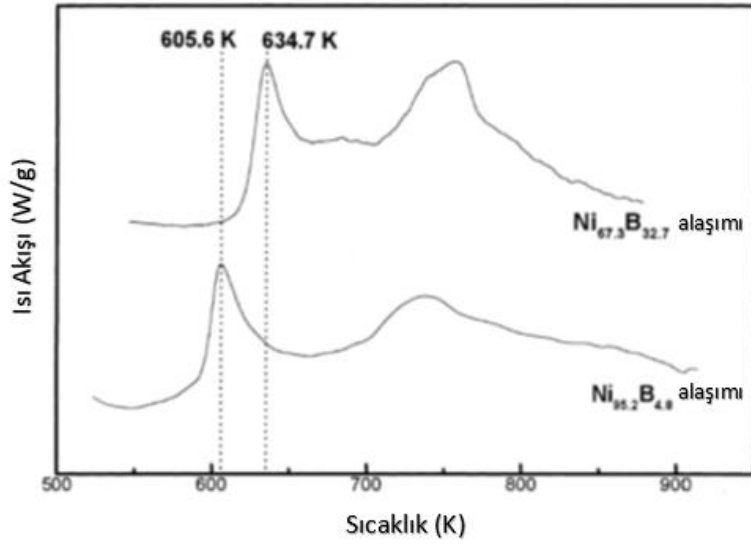


Şekil 3.16. Ağırlıkça %6,4 B içeren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili [42].



Şekil 3.17. Ni_4B_3 fazının kristalleşmesini gösteren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili [61].

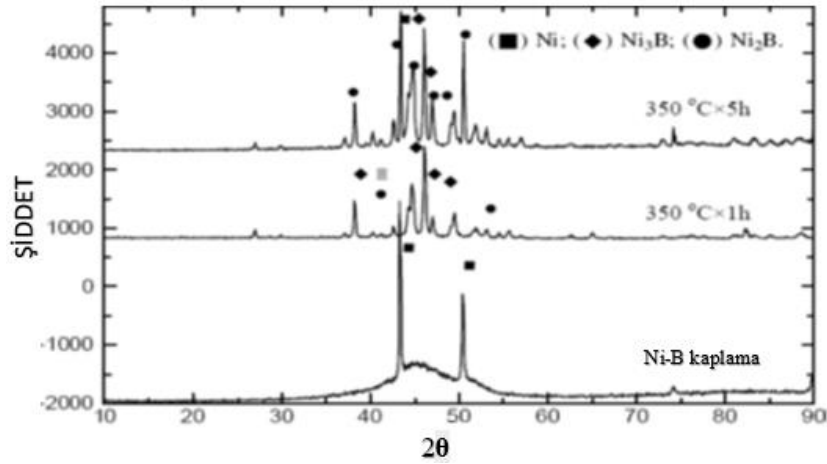
Şekil 3.18.'de görüldüğü gibi, farklı fazların kristalleşme sıcaklığı, kaplamanın bor iğeriği ile ilgilidir. Üstelik, bor iğeriği, nikel borür oluşumunun kuvvetli bir Şekilde kinetik olarak düşük bir bor varlığında bile oluşumu gecikir. nk bor ilk önce difüzyon ile yoğunlaştırılmalıdır [62].



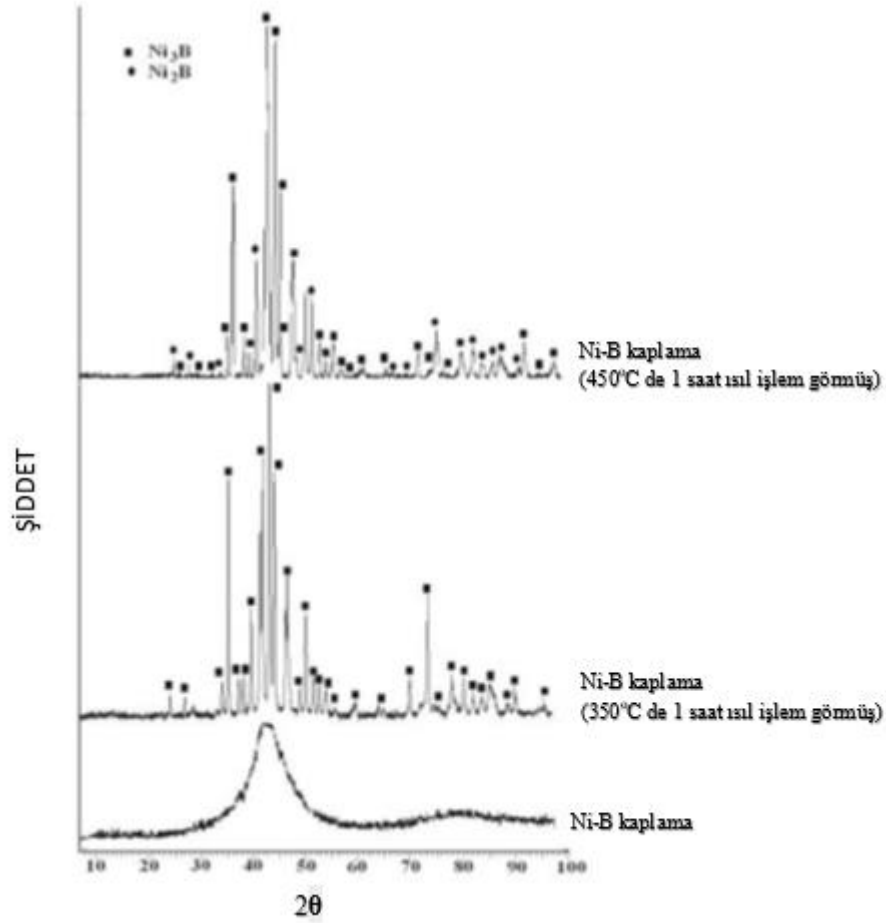
Şekil 3.18. Bor içeriği ile kristalleşme sıcaklığındaki değişimi gösteren bir akımsız Ni-B kaplamanın DSC profili (Ağ. %0,9 ila %8,2) [63].

Isıl işlemden sonra nikel-bor kaplamalarda birkaç faz bulunabilir, bor içeriğine ve termal geçmişiine bağlı olarak, bunların arasında Ni, Ni_2B , Ni_3B ve Ni_4B_3 bulunur. Ni_3B fazının kristalografisini yukarıda açıklamıştır [64].

Şekil 3.19. ve 3.20.'de ısıl işlem sonrasında akımsız nikel-bor kaplamaların yapısal değişimi gösterilmiştir. Şekil 3.19. ve 3.20.'de gösterildiği gibi genellikle, akımsız nikel-bor kaplamaların kristal yapısının, ısıl işlem uzunluğu ve sıcaklık ile arttığı kabul edilir.



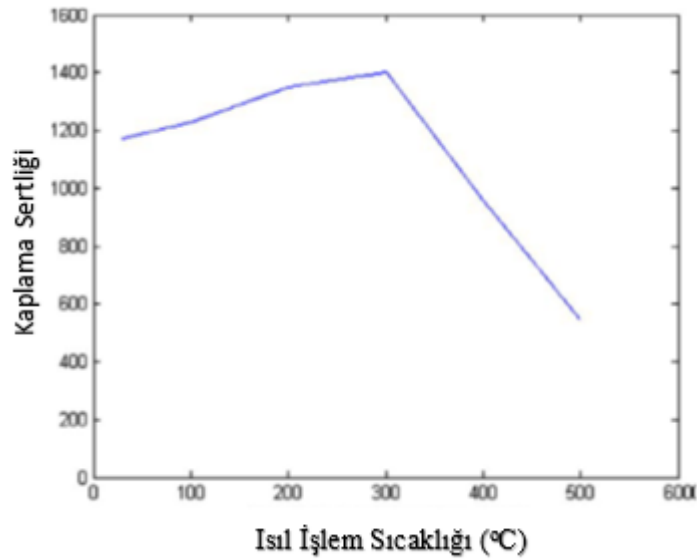
Şekil 3.19. Isıl işlem sonrasında akımsız nikel-bor kaplamaların faz değişimi [43].



Şekil 3.20. Isıl işlem sonrasında nikel-bor kaplamaların faz değişimi [54].

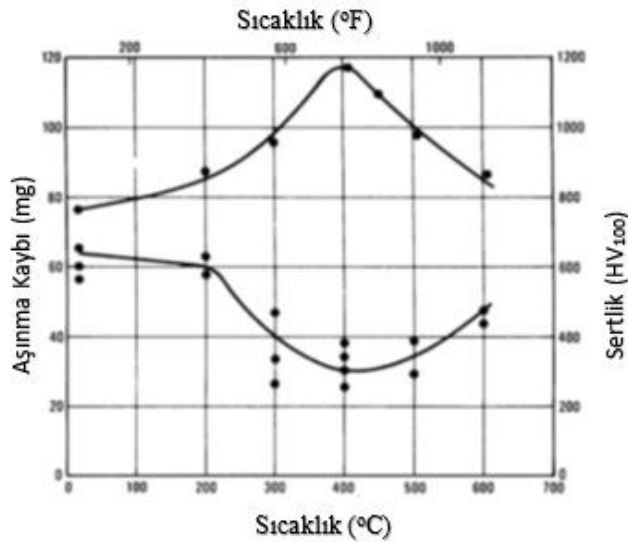
3.5.3. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamaların mekanik ve aşınma özellikleri

Isıl işlem uygulandıktan sonra önemli yapısal yeniden düzenlemeye, kaplamaların mekanik özelliklerinin modifikasyonu eşlik eder. Bu modifikasyonların, tabii ki, ısıtım işleminin sıcaklığı ve uzunluğu ile güçlü bir şekilde etkilenmektedir ve kaplamaların sertliği, ısıtım işlemle bir optimum değere kadar artırılabilir. Bununla birlikte optimum veya daha sıcak işlemler için tane büyümesi ve tane sınır yoğunluğunun azalması nedeniyle mekanik özelliklerde bir bozulma gözlenir (Hall-Petch etkisi) [65].



Şekil 3.21. Isıl işlem sıcaklığının, akımsız Ni-B kaplamaların sertliğine etkisi (Isıl işlem süresi: 1 saat) [65].

Akımsız nikel-bor kaplamaların optimal ısıl işlemi hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır [38, 42, 43] ve şu an yaygın olarak kabul edilmektedir ki, 400°C'de bir saatlik ısıl işlem ya da eşdeğeri, Şekil 3.21. ve 3.22.'de gösterildiği gibi, akımsız nikel-bor için en iyi mekanik özellikleri elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Bu kaplamaların sertliği 1200 HV'e ulaşabilir.



Şekil 3.22. Isıl işlem sıcaklığının, akımsız Ni-B kaplamaların sertliğine etkisi (Isıl işlem süresi: 1 saat) [27].

Isıl işlemle olumlu şekilde etkilenen akımsız nikel-bor kaplamaların sertliği tek mekanik özellik değildir ve kaplamaların aşınma direnci Şekil 3.22.'de gösterildiği

gibi kristalleştirme ile de geliştirilir. Nitekim, en iyi sertliği veren ısıtıl işlem koşulları da kaplamanın aşınma direncini maksimize edenlerdir.

Bununla birlikte, kaplamadaki iç stresin artmasına yol açabileceğinden, ısıtıl işlem, akımsız nikel-bor için her zaman faydalı değildir. Bu nedenle, bunlar, alt tabaka malzemesinin yorulma direnci açısından zararlıdır. Isıtıl işlemden sonra, ağırlıkça %5 B içeren akımsız nikel kaplama ile kaplanmış çeliğin yorulma direncinin değişimi Tablo 3.1.'de gösterilmektedir. Bu sertlik kaybına neden olurken yüksek sıcaklıktaki (600°C'den 800°C'ye) ısıtıl işlemler, altlık malzeme ile kaplama ara yüzeyinde bir difüzyon tabakası oluşturarak, altlık malzemenin yorulma hassasiyetini azaltır.

Tablo 3.1. Isıtıl işlemden sonra Ağ. %5 B içeren akımsız Ni-B kaplanmış olan çeliğin (%0,42 C) yorulma direncinin değişimi [27].

Isıtıl İşlem Koşulları	Yorulma Direnci (MPa)
Kaplanmamış Çelik	350
Kaplanmış Çelik	270
250°C, 1 saat	260
350°C, 1 saat	245
400°C, 1 saat	270

3.5.4. Isıtıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplamanın korozyon direnci

Akımsız nikel-bor kaplamanın korozyon direnci, kristalleştirme ısıtıl işlemden sonra, birikinti halde olduğundan daha düşüktür. Çoğu araştırmacı bu kompozisyonu kaplamanın yapısal modifikasyonuna bağlamıştır. Isıtıl işlem sonrasında oluşan kristalizasyona, kusurların oluşumunun eşlik ettiği söylenir ve akımsız nikel-bor kaplamalarda daha az önemli olan tane sınırlarıdır [42, 54, 61]. Isıtıl işlem bazı kaplamalarda çatlamaya neden olduğundan korozyon özelliklerine zararlı etkisi göz ardı edilir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Akımsız Ni-B Kaplama Çalışmaları

AISI 4140 çelik numuneler akımsız Ni-B ile kaplanmıştır. Akımsız Ni-B kaplama işlemi üç aşamada gerçekleşmiştir:

- Numune hazırlama
- Banyonun hazırlanması
- Akımsız kaplama

4.1.1. Numunelerin hazırlanması

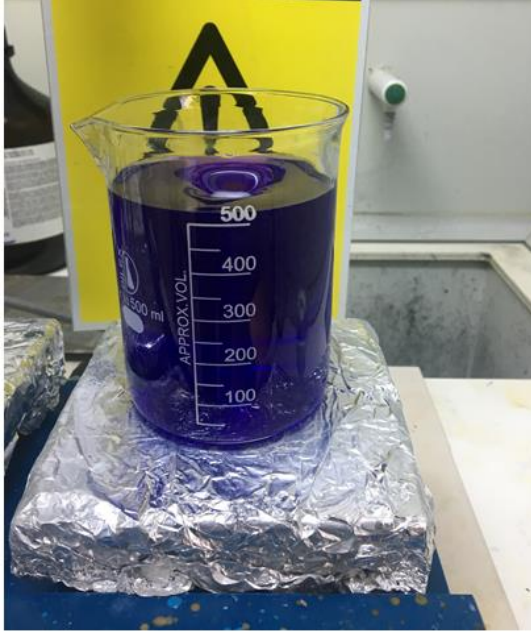
AISI 4140 ıslah çeliği numuneler kaplama işlemine başlamadan önce (40mmx25mmx10mm) boyutlarında kesilmiştir. Kaplama işleminde kullanılan numunelerin yüzeyleri 60,120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh silisyum karbür zımpara kâğıtları ile zımparalama işlemi yapıldıktan sonra, alümina solüsyonuyla parlatma işlemine tabi tutularak düzgün, pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir.

Numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra seyreltilmiş %5'lik HCl asit içerisinde 10 saniye bekletilerek numune yüzeyleri dağlanmıştır. Dağlanma işlemi sayesinde yüzeye yapışmış tufal ve oksidasyon ürünlerinin temizlenebilir bölgelere çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca dağlama işlemi yüzey pürüzlülüğünü artırır, böylelikle kaplamanın yüzeye daha iyi yapışması sağlanır ve numunenin yüzeyleri kimyasal olarak daha aktif hale gelir. Daha sonra temizlenebilir bölgelerde açığa çıkan

istenmeyen maddeler alkol ile temizlenip yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Numunenin ön yüzey işlemleri yapılırken akımsız Ni-B banyosu hazırlanmıştır.

4.1.2. Banyonun hazırlanması

250 ml'lik beher içine akımsız Ni-B banyosu hazırlanmıştır. Referans banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Nikel klorür, etilendiamin, kurşun nitrat ve NaOH çözeltiye ilave edildikten sonra, beher ısıtıcı karıştırıcının üzerine yerleştirilmiş ve optimum sıcaklıkta 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır (Karıştırıcı kullanılarak, kaplama reaksiyonlarının meydana geldiği sırada numune yüzeylerine yapışan gaz kabarcıklarının yüzeyden uzaklaştırılması, çözelti bileşiminin ve banyo içerisindeki ısı dağılımının homojen olması sağlanmıştır). Diğer yandan 20 ml'lik beher içinde sodyum bor hidrür ve saf su karışımı, karıştırılıp iyice çözdürülmüştür. Karışmakta olan banyo çözeltisinin sıcaklığı kaplama yapacağımız sıcaklıkta iken hazırlamış olduğumuz sodyum bor hidrür çözeltisi yavaş yavaş çözeltiye ilave edilmiştir ve hemen ardından hazırlamış olduğumuz AISI 4140 ıslah çeliği numune saf su ile yıkandıktan sonra banyo çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Şekil 4.1.'de akımsız Ni-B kaplama çözeltisinin ve Şekil 4.2.'de kaplama çözeltisine sonradan ilave edilecek olan sodyum bor hidrür çözeltisinin görüntüsü görülmektedir



Şekil 4.1. Akımsız Ni-B kaplama çözeltisi.



Şekil 4.2. Sodyum bor hidrür çözeltisi.

4.1.3. Kaplama işlemi

Akımsız Ni-B kaplamalar için kaplama süresi banyo sıcaklığı ve indirgeyici ajan miktarı gibi farklı parametreler çalışılmıştır. Tablo 4.1.'de bu parametreler ve bunlara karşılık gelen numune kodları verilmiştir. Banyo bileşimi içerisinde bulunan nikel klorür (NiCl_2) nikel kaynağı, sodyum bor hidrür (NaBH_4) indirgeyici ajan, kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) stabilizör, etilendiamin (EDA) kompleks oluşturucu ve sodyum hidroksit (NaOH) pH yükseltici olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Akımsız Ni-B kaplama için çalışılan banyo bileşimleri ve numune kodları.

Numune kodu	SICAKLIK				SÜRE				İNDİRGEYİCİ			
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
NiCl ₂ (g/L)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
NaBH ₄ (g/250ml)	2	2	2	2	2	2	2	2	<u>0,25</u>	<u>0,5</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Pb(NO ₃) ₃ (mg/L)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
EDA (g/L)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
NaOH (g/L)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Sıcaklık (°C)	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>80</u>	<u>90</u>	80	80	80	80	80	80	80	80
Süre (dk)	60	60	60	60	<u>20</u>	<u>40</u>	<u>60</u>	<u>80</u>	60	60	60	60
pH	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14

*EDA- Etilendiamin

4.2. Altlık Malzeme

AISI çelik standartlarının mevcut çoğunluğu karbon çelikleri ve alaşımlı çeliklerdendir. AISI karbon çeliklerine veya alaşımlı çeliklere genellikle 4 basamaklı sayılar verilir. İlk iki basamak AISI şartnamesine göre alaşım elementini ve son iki basamak ise karbon oranını gösterir [66].

Islah çelikleri, sertleştirmeye oldukça elverişli olmakla birlikte, bir dizi sertleştirme ve menevişlemeden oluşan ıslah işlemi sonunda belirli bir çekme dayanımında yüksek tokluk özelliği gösteren alaşımlı ve alaşımsız imalat çelikleridir. Islah çeliklerinin yapılarında buldukları elementlerin dağılımı ve özellikle nispeten yüksek olan karbon oranları sayesinde sertleştirmeye oldukça yatkındır [67].

4140 çeliği ticari olarak en çok kullanılan ıslah çeliklerinden bir tanesidir. Talaşlı imalat endüstrisinde yaklaşık %10 oranında kullanım alanına sahiptir. Ayrıca içerdiği alaşım elementleri sayesinde yüksek sertleşebilirlik özelliğine sahip bir çelik türüdür. 4140 çeliği, düşük alaşımlı Cr-Mo'li ıslah çelikleri içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip olup, krom-molibden çeliği olarak da bilinmektedir. AISI 4100 serisi çelikler, düşük alaşımlı yapı çelikleri, dövme kalite çelikler, orta karbonlu çelik ve alaşımlı çelik olarak da isimlendirilirler. 4140 (42CrMo4) çeliğin kimyasal bileşimi karbon miktarı bakımından sertleştirilmeye elverişlidir ve ıslah işlemi sonunda belirli yükler altında yüksek tokluk özelliği gösterirler [67, 68].

AISI 4140 çeliği, alaşımsız karbon çeliklerinden daha iyi dayanım ve tokluk gösterir. Fakat düşük alaşımlı çelikler pahalı olduğu için sadece gerektiği zaman kullanılır [26]. Tablo 4.2.'de AISI 4140 ıslah çeliğinin kimyasal bileşimi görülmektedir.

Tablo 4.2. AISI 4140 Islah Çeliğinin Kimyasal Bileşimi [69].

AISI 4140 Islah Çeliğinin Kimyasal Bileşimi (%)							
C	Si	Mn	Pmax	Smax	Cr	Mo	V
0,38-0,45	0,15-0,4	0,5-0,8	0,035	0,035	0,9-1,2	0,15-0,3	-

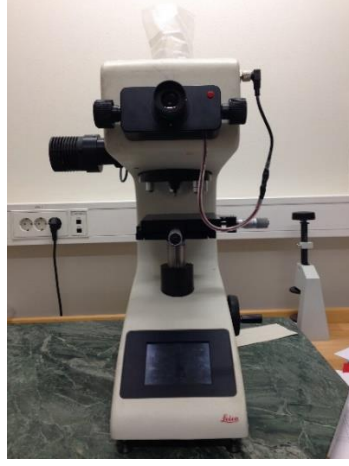
AISI 4140 çeliği yüksek dayanım gerektiren makine parçaları mil, dişli, krank ve saplama gibi parçaların imalatında kullanılır. Kullanım alanları arasında, otomobil ve uçak yapımı, krank mili, aks mili ve kovanı, yivli mil, sünekliği yüksek parçalar, ayrıca dişli çark ve bandaj vb. parçaları sayabiliriz. Ayrıca, soğuk çekme mil ve çubukları, makine çelikleri, yaylar, türbin motorları, turbo jeneratörlerin fren halka ve kolları, gemi zincir ve demirleri yapımında, demir yol tekerlekleri ve millerinde, starter dişlilerinde ve birçok yerde kullanılmaktadır [68].

4.3. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunenin Isıl İşlem Çalışmaları

Akımsız Ni-B kaplanmış AISI 4140 çelik numuneler %10'luk hidrojen içeren argon gazı atmosferinde dakikada 5°C'lik bir ısıtma rejiminde 1 saat boyunca 400°C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem süresine ve ısıtma sıcaklığına literatür araştırması sonucunda karar verilmiştir. Numuneler ısıtma işlemi sonrasında oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar bekletilmiştir.

4.4. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Sertlik Ölçümleri

Isıl işlem öncesi ve sonrası, farklı parametreler sonucunda elde edilen akımsız Ni-B kaplamalar için mikro sertlik ölçümleri yapılmış olup Leica VMHT MOT marka cihazda gerçekleştirilen ölçümlerde, 15 gr yükler 10 saniye süre ile uygulanmıştır ve elde edilen izler sonucunda sertlik değerleri okunmuştur. Şekil 4.3.'de Leica VMHT MOT mikro sertlik cihazı görülmektedir. Her bir numuneden en az 3 adet ölçüm alınmış ve ortalamaları Vickers sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Ölçülen sertlik değerlerinin ayrıca standart sapmaları da hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Leica VMHT MOT mikro sertlik cihazı.

4.5. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Aşınma ve Sürtünme Çalışmaları

Aşınma ve sürtünme deneyleri karşıt malzemeler olarak yaklaşık 62 HRC sertliğe sahip M50 çelik bilye kullanılarak 100 mm/sn hız ile 1N yük ve 100 m mesafe şartlarda gitmeli gelmeli (reciprocal) CSM Tribometer adlı aşınma deneyi cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.'de CSM Tribometer cihazı görülmektedir. Kaplamaların ısıl işlem öncesinde ve sonrasında aşınma ve sürtünme deneyleri yapılmıştır. Akımsız Ni-B kaplamaların, elde edilen aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değerleri SEM analizleri ile beraber yorumlanmıştır.



Şekil 4.4. CSM Tribometer aşınma cihazı.

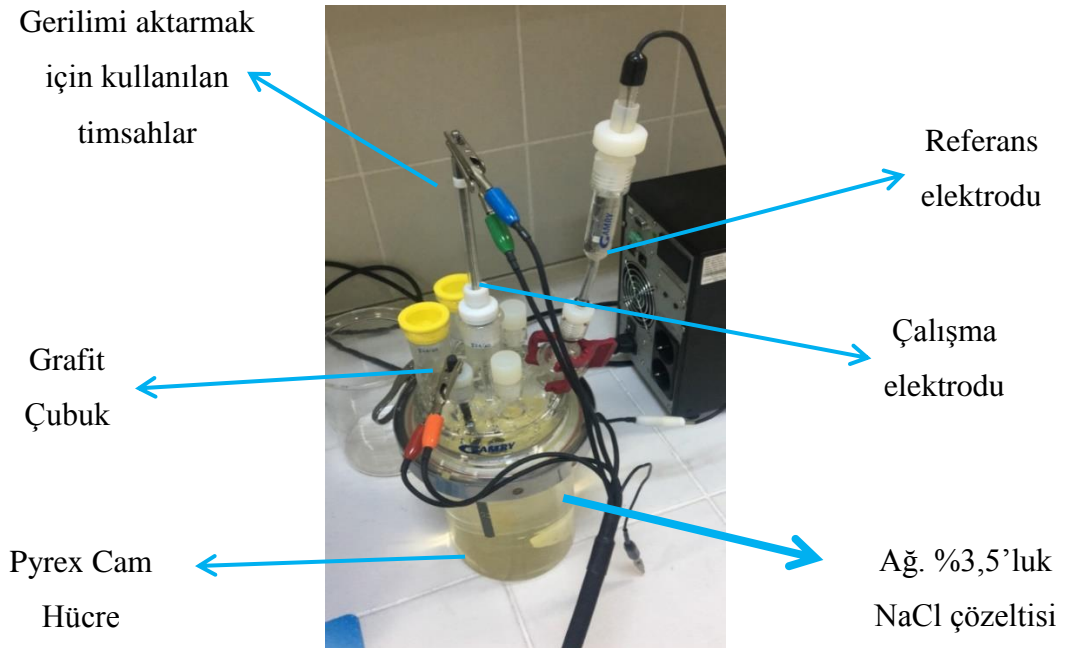
Aşınma hızları Archard aşınma denklemine göre CSM aşınma cihazı yardımıyla hesaplanmıştır. Archard aşınma denklemi (4.1) aşağıda verilmiştir.

$$W^* = k \cdot \frac{W}{H} \quad (4.1)$$

Burada W^* aşınma hızını, W temas halinde olan yükü, H aşınan malzemenin sertliğini ve k sürtünme katsayısını simgelenmektedir.

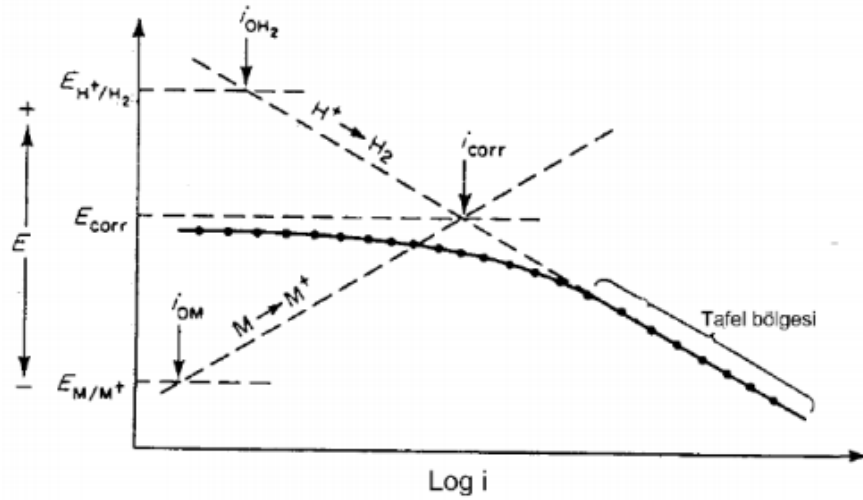
4.6. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Korozyon Çalışmaları

AISI 4140 çelik numunelerin üzerine kaplanmış akımsız Ni-B kaplamaların tuzlu içerisindeki korozyon davranışını incelemek için, ağı. %3,5 NaCl içeren saf su ile hazırlanmış çözelti kullanılmış, korozyon deneyleri açık atmosferde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri, Gamry 3000 model PC4/300 mA potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılarak 1000 ml'lik pyrex bir cam hücre içerisinde 3 elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Korozyon deneylerinde referans elektrot olarak kalomel Hg/Hg₂Cl₂ (Doymuş KCl çözeltisi), karşıt elektrot olarak da grafit çubuk kullanılmıştır. Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon davranışı potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ile incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri $\pm 1V$ arasında voltaj uygulanarak 1 mV/s hızda yapılmıştır. Şekil 4.5.'de korozyon deneylerinin yapıldığı düzenek görülmektedir.



Şekil 4.5. Korozyon deney düzeni.

Polarizasyon eğrileri, uygulanan dış akım korozyon akımının yaklaşık olarak on katını aştığında bir kırılma gösterir. Polarizasyon eğrisinde bu kırılma noktasından sonra (E - log i) arasında lineer bir bölge başlar. Bu bölgeye “Tafel bölgesi” ve bu doğrunun eğimine de “Tafel eğimi” denir. Eğer lineer bölgedeki doğru korozyon potansiyeline ekstrapole edilirse, kesim noktası korozyon akım yoğunluğunu (korozyon hızını) verir (Şekil 6.3).



Şekil 4.6. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi

Şekil 4.6.'da katodik polarizasyon eğrisinin Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu görülmektedir. Teorik olarak anodik polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi lineer bir Tafel bölgesinin bulunması gerekir. Ancak anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Anodik polarizasyon eğrileri aşağıdaki nedenlerle ideal halden sapar.

1. Anodik reaksiyonlar bir çözünme reaksiyonudur. Bu nedenle anot yakınındaki çözelti özellikleri kısa sürede değişir.
2. Çözünme sonucu metal yüzeyi de değişikliğe uğrar.
3. Korozyon ürünleri metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde çökerek metalin pasifleşmesine neden olabilirler.

Tafel yöntemi; korozyon potansiyeli genellikle anodik ve katodik reaksiyonların Tafel analizine uygun şartlarda devam ettiği Tafel bölgesindedir. Dolayısıyla hem katodik hem de anodik reaksiyonların polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinden uzakta potansiyellerde belirlenir. Dış devrede ölçülen akım yoğunluğu her zaman $i_{\text{anot}} + i_{\text{katot}}$ toplamıdır ve korozyon potansiyelinde (E_{kor}) sifıra denk gelir. Bu fikirden yola çıkarak, korozyon potansiyeli ölçümü ile korozyon akımı aşağı yukarı belirlenebilir. (4.2) ve (4.3)'deki denklemlerden yararlanılarak, korozyon akım yoğunluğu, korozyon hızı ve polarizasyon direnci hesaplanabilir.

$$i_{\text{kor}} = \frac{\beta_{\alpha} \cdot \beta_{\kappa}}{2,303 \cdot (\beta_{\alpha} + \beta_{\kappa})} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (4.2)$$

$$R_p = \frac{E_{\text{kor}}}{i} \quad (4.3)$$

Burada kor i_{kor} : korozyon akım yoğunluğu, β_{anot} ve β_{katot} : Tafel katsayıları, R_p : polarizasyon direncidir.

4.7. Optik Mikroskop (OM) Çalışmaları

Akımsız Ni-B kaplamalar elde edildikten sonra kesit görüntüsü için kaplanan numuneler kesilmiş ve bakalite alınmıştır. Numuneler bakalite alındıktan sonra 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh silisyum karbür zımpara kâğıtları ile zımparalanmış ve ardından alümina ile parlatma işlemine tabii tutulmuştur. Zımparalama ve parlatma kademelerinden sonra kaplamaların kalınlıklarını tespit etmek amacıyla optik mikroskop kullanılmıştır.

4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Kaplama sonrası numunelerin tane boyut analizleri ve tane boyutlarında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Numunelerin aşınma iz ölçümleri ve kaplama sonrasında yüzey morfolojisini

belirlemek için, Şekil 4.6.' da gösterilen Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.7. Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu.

4.9. X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Çalışmaları

Kaplama sonrasında oluşan fazların özelliklerini ve kaplama yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla Rigaku (D/MAX/200) marka X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı örgüleri 1°/dk'lık hızda ve 10-90° aralığında ölçülmüştür. Kaplamaların ısıtma işlemi öncesinde ve ısıtma işlemi sonrasında X-ışını kırınım örgülerine bakılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

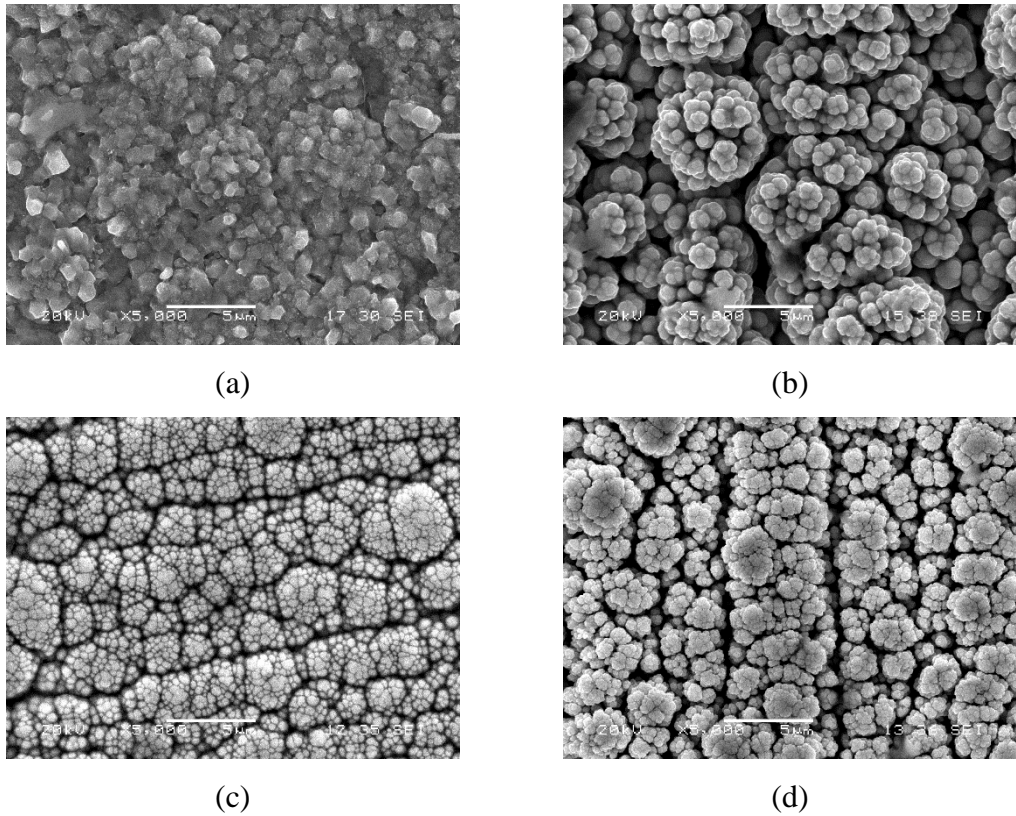
Akımsız Ni-B kaplamaların yüzey özellikleri incelenirken, banyo çözeltisinde kullanılan parametreler göz önünde bulundurularak yüzey morfolojisi incelenmiştir. Yüzey morfolojisi incelenirken, banyolarda kullandığımız indirgeyici ajan, banyo sıcaklığı ve kaplama süresinin etkisi incelenmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

a. Banyo sıcaklığının yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi

Tablo 4.1.'de verilen banyo bileşimlerinden A1, A2, A3 ve A4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, banyo sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu banyolarda sırası ile 60°C, 70°C, 80°C ve 90°C sıcaklıklarda kaplama yapılarak, kaplama özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de verilmiştir.

Şekil 5.1.(a) da gösterilen morfoloji banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numuneye, Şekil 5.1.(b) de gösterilen morfoloji banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numuneye, Şekil 5.1.(c) de gösterilen morfoloji banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numuneye ve Şekil 5.1.(d) de gösterilen morfoloji banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numuneye aittir.

Banyo çalışma sıcaklığı 60°C'den 70°C'ye yükseldiğinde ayrılmış olan taneler birleştiği gözlenmiştir. Bu sıcaklık dönüşümü sırasında tanecik boyutunda belirgin bir değişiklik gözlenmiştir. Elde edilen morfolojiler akımsız Ni-B kaplamaların tipik bir karakteristiği olan 'karnabahar yapı' özelliğine benzemektedir [70]. Sıcaklığın artmasıyla Şekil 5.1.'de de görüldüğü gibi tane boyutları artmış ve taneler konfigurasyonlarla çiftler ya da üçlüler oluşturarak nodüler bir yapıya dönüşmüştür. Banyo çalışma sıcaklığı 60°C'den 80°C'ye çıktığında tane boyutu artmış olması kinetik kontrol mekanizmasının değişmesinden kaynaklandığı ifade edilebilir. Artan sıcaklıklarda taneciklerin büyümesinin sebebinin kimyasal kontrol mekanizması olduğu, bu mekanizmanın iri tanecik oluşmasına sebep olduğu ileri sürülebilir. Ancak 70°C de çok sayıda yeni taneciklerin de oluşmaya başlaması suretiyle boşlukların dolduğunu da göstermektedir. Bu da çözeltide yeterli miktarda iyon konsantrasyonunun bulunması sayesinde gerçekleşmektedir.

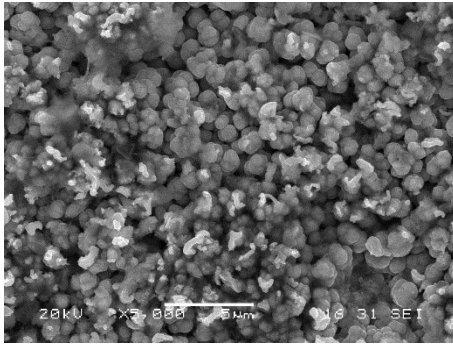


Şekil 5.1. Banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).

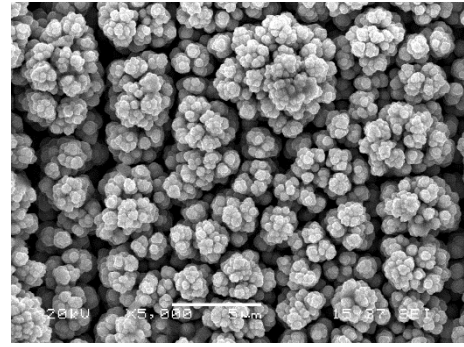
b. Kaplama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi

Tablo 4.1.'de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 ve B4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, kaplama süresinin etkisi incelenmiştir. Bu banyolarda sırası ile 20 dk, 40 dk, 60 dk ve 80 dk süre ile kaplamalar yapılmış ve kaplama özellikleri üzerinde ki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiştir.

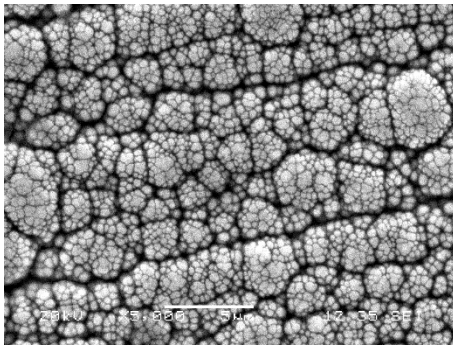
Şekil 5.2.(a) da gösterilen morfoloji kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numuneye, Şekil 5.2.(b) de gösterilen morfoloji kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numuneye, Şekil 5.2.(c) de gösterilen morfoloji kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numuneye ve Şekil 5.2.(d) de gösterilen morfoloji kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numuneye aittir.



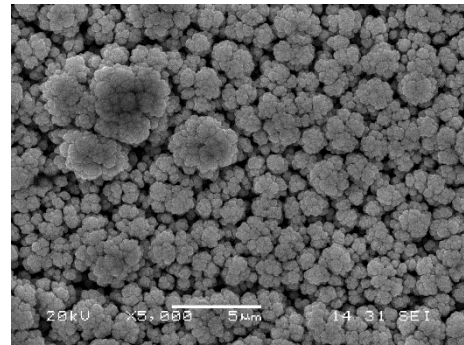
(a)



(b)



(c)



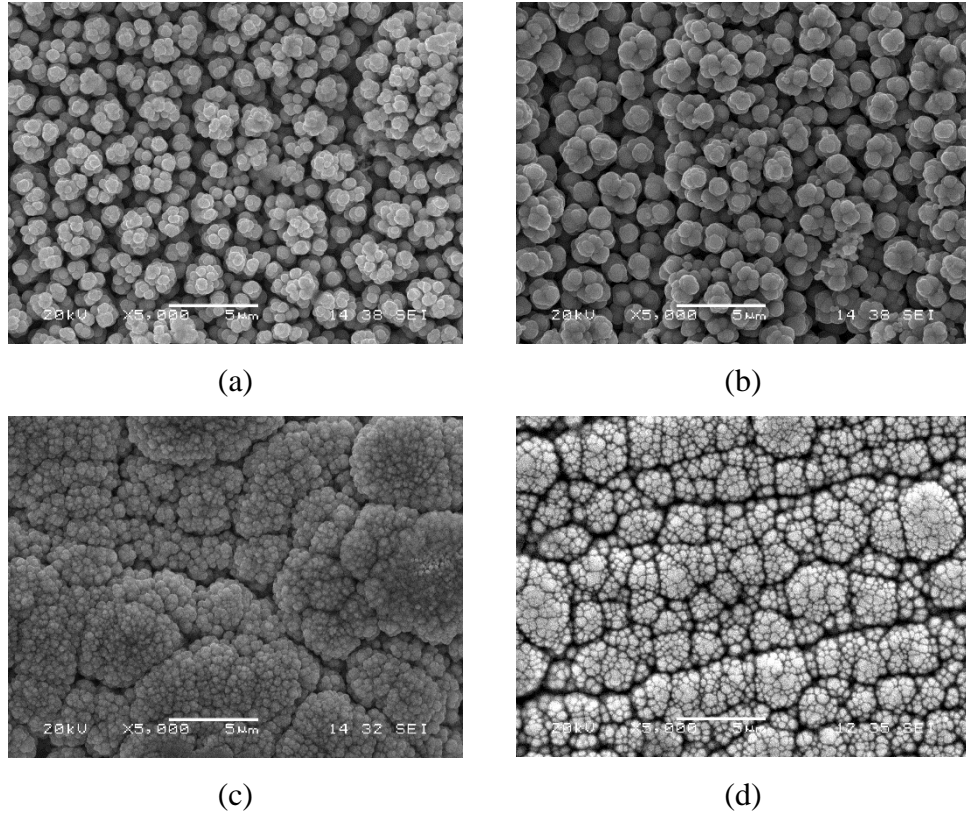
(d)

Şekil 5.2. Kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).

Kaplama süresinin ilk 20 dakikalık süresinde oluşan taneciklerin yüzeyi tam anlamıyla dolduramadığı, tanecik teşekkülü ve büyümesi için gerekli zamanın yetmemesi nedeni ile derin boşlukların olduğu görülmüştür. 20 dk'dan 40 dk'ya yükseltildiğinde hem yeni taneciklerin teşekkülü hem de mevcut tanelerin büyümeleri suretiyle taneler arasındaki derin boşlukların, ayrılmış yapıların dolmaya başladığı ve tanelerin birleşmeye başladığı görülmüştür. Sürenin artmasıyla hem tanecik boyutunda hem de elde edilen morfolojilerde belirgin bir değişiklik gözlenmiştir. Sürenin biraz artmasıyla karnabahar yapısının oluşmaya başladığı (Şekil 5.2.(b) deki bebek karnabahar görüntüsü denebilir), daha da artmasıyla oluşan yeni taneler ve büyümelerle tane boyutları artmış ve taneler konfigürasyonlarla çiftler ya da üçlüler oluşturan nodüler bir yapıya (Şekil 5.2.(c) deki yapıya da genç karnabahar yapısı denebilir) dönüşmüştür ki yapı oldukça homojen ve yüzeyi de düzgün bir görüntü arz etmektedir. Sürenin daha da artmasıyla yanal boşlukların tamamen dolduğu, hatta yanal boşluklara doğru büyüemeyen kristallerin dikey büyüyerek Şekil 5.2.(c) ye göre daha düzgün olmayan yüzey görüntüsü verdiği bir karnabahar yapısı (Şekil 5.2.(c) deki yapıya da olgun karnabahar yapısı denebilir) oluşmuştur. Elde edilen b, c ve d yapılarındaki morfolojiler akımsız Ni-B kaplamaların tipik bir karakteristiği olan 'karnabahar yapı' özelliğine benzemektedir [70]. Burada Şekil 5.2.(c) deki yapı metal iyon konsantrasyonu, indirgeyici miktarı, 60 dakikalık kaplama süresi ile bir önceki en homojen yapının sağlandığı 80°C'nin etkisi altında oluşmuş bir yapıdır.

c. İndirgeyici ajan miktarının yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi

Tablo 4.1.'de verilen banyo bileşimlerinden C1, C2, C3 ve C4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi incelenmiştir. Bu banyolarda indirgeyici ajan olarak kullanılan 'sodyum bor hidrür (NaBH₄)' kimyasalı 250 ml'ye sırası ile 0,25 g, 0,50 g, 1 g ve 2 g olacak şekilde ilave edilmesi ile gerçekleştirilen kaplama tabakasının özellikleri üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.3. İndirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).

Bir önceki çalışmada elde edilmiş homojen yapı 80 °C de, 60 dakikalık sürede elde edildiğinden bu çalışma bu şartlarda yapılarak indirgeyici konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. C1, C2, C3 ve C4 kodlu numunelerin yüzey morfolojileri sırasıyla Şekil 5.3.(a)-(d)'de gösterilmiştir. Elde edilen kaplamalar üniformdur ve rastgele dağılan nikel aglomeratlarından, adacıklarından oluşur. Elde edilen morfolojiler, akımsız Ni-B kaplamaların karakteristiği olan tipik bir karnabahar tipi özelliğine benzemektedir [70]. Akımsız Ni-B kaplamaların morfolojik özelliklerinin karşılaştırılması sodyum bor hidrür (NaBH_4), konsantrasyonunda artış ile birlikte nodüllerin boyutunun azaldığını ortaya koymaktadır. Bunun nedeni artan indirgeyici miktarı ile daha hızlı bir redüksiyon ve çok sayıda küçük kristallerin oluşmasını sağlamasındandır. Bu ise daha sıkı ve bütünleşik kristal adacıkları (karnabahar görünümü) ortaya koymuştur. Artan süre taneciklerin büyümesine etki ederken, artan redükleyici ise çok sayıda ancak daha küçük kristallerin, taneciklerin oluşumuna katkı vermektedir. Bu nodüller, Şekil 5.3.(d)'de açıkça görüleceği üzere granüler bir yapı oluşturacak şekilde bir araya gelmektedir. Çok sayıda nodüler küçük tanecikli

yapının bir araya gelerek oluşturduğu adacıklar görünümlü granüler yapı, akımsız Ni-B kaplamaların yüzey temas alanını azaltarak kayganlaştırır ve daha yüksek aşınma direnci elde etmesini sağlar. En homojen morfolojiye sahip olan 250 ml'ye 2 g indirgeyici ajan ilave edilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü Şekil 5.3.(d) de gösterilmiştir.

5.2. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin X-Işını Kırınımı (XRD)

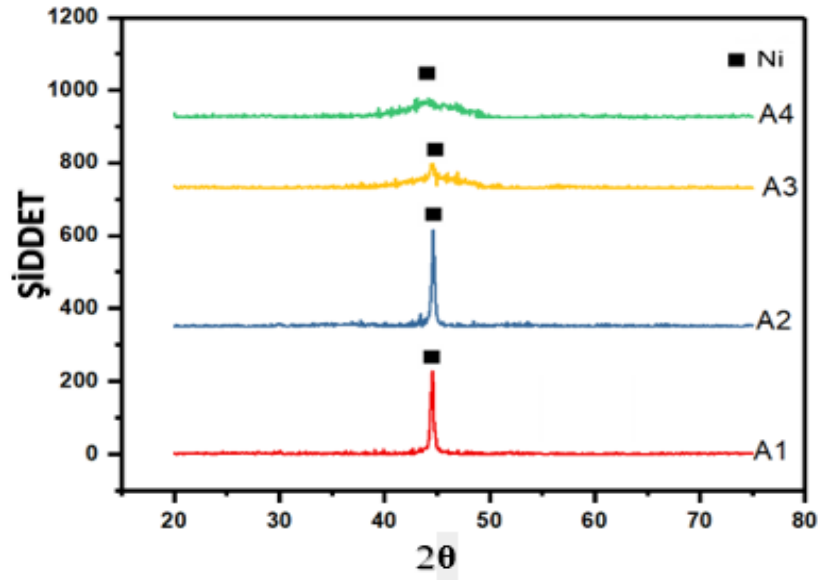
Akımsız Ni-B kaplama sonrasında oluşan fazların özelliklerini ve kaplama yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla Rigaku (D/MAX/200) marka X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı örgüleri 1°/dk'lık hızda ve 10-90° aralığında ölçülmüştür. Kaplamaların ısıtılma işlemi öncesinde ve ısıtılma işlemi sonrasında X-ışını kırınım örgülerine bakılmıştır. Kaplamaların ısıtılma işleminden önce ve ısıtılma işleminden sonra, banyo çalışma sıcaklığının, kaplama süresi ve indirgeyici ajan miktarının X-ışını kırınımına etkileri incelenmiştir.

5.2.1. Isıl işlemden önce akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin X-ışını kırınımı

Şekil 5.4., Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da ısıtılma işleminden önce akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin X-ışını kırınım örgüleri gösterilmiştir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin yapısına X-ışını difraktometresi ile bakıldığında tek bir pik görülmüştür. Teorik olarak, kaplama yapısındaki bor atomlarının düzensiz dizilişi geniş bir pik olmasına sebep olarak gösterilmektedir. Ni-B kaplama yapısındaki bor içeriğinin yüksek olması düzensiz dizilişi ve düzensiz bor atomları içerisinde nikel fazının çekirdeklenmesi de geniş bir pikin oluşumuna sebep olarak gösterilmiştir [70]. Dolayısıyla ısıtılma işlemi görmemiş Ni-B kaplama yapısının amorf bir yapı olduğu söylenebilir.

a. Banyo sıcaklığının X-ışını kırınımına etkisi

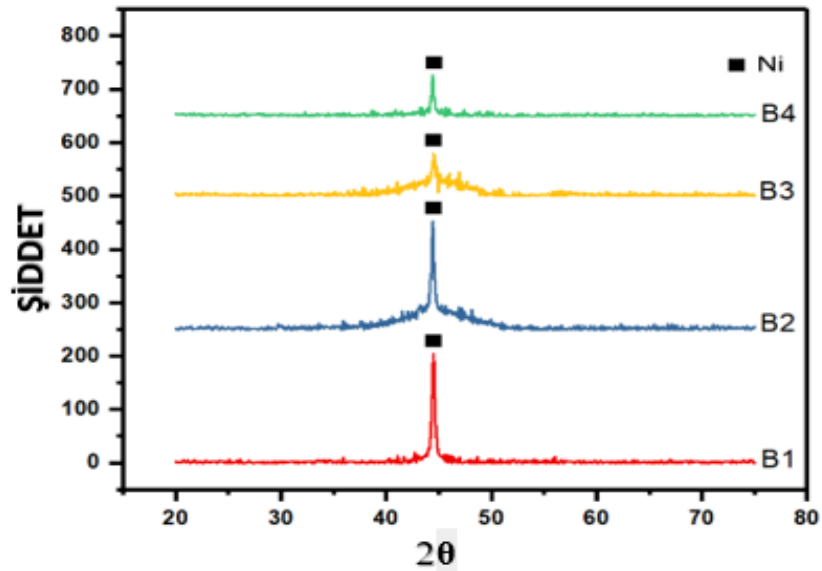
Şekil 5.4.' de banyo çalışma sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.



Şekil 5.4. Isıl işlemden önce banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).

b. Kaplama süresinin X-ışını kırınımına etkisi

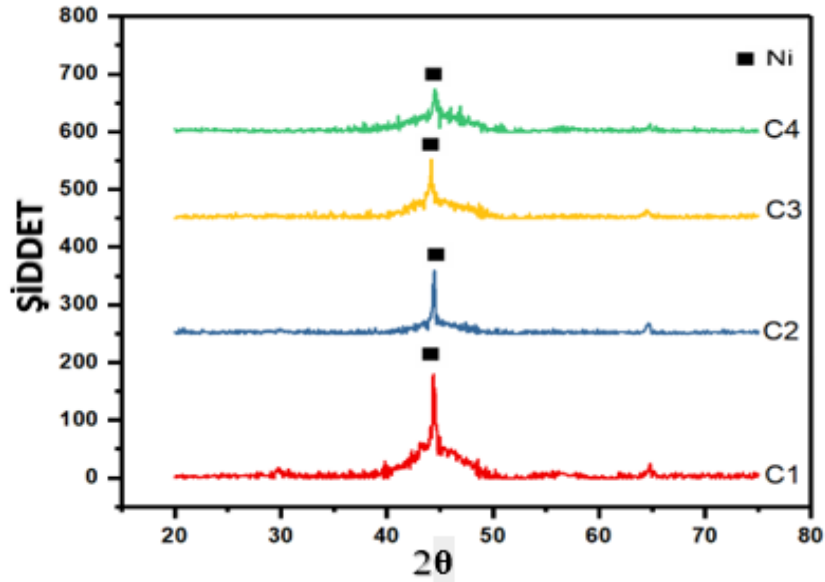
Şekil 5.5.'de kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.



Şekil 5.5. Isıl işlemden önce kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

c. İndirgeyici ajan miktarının X-ışını kırınımına etkisi

Şekil 5.6.' de indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.



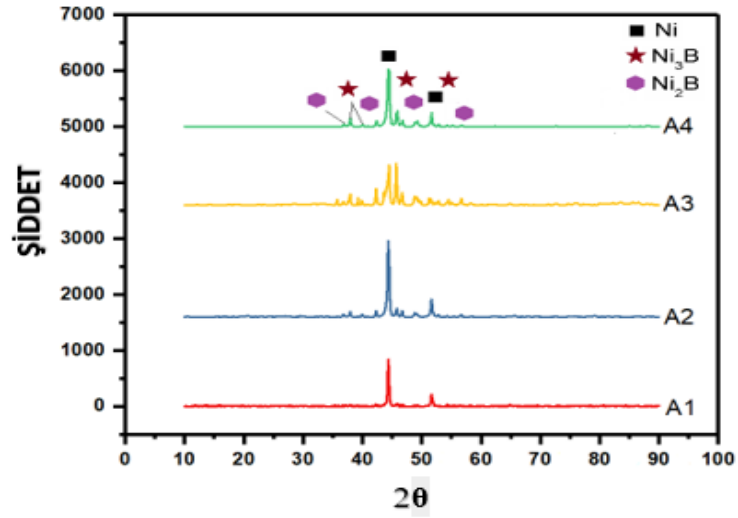
Şekil 5.6. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

5.2.2. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin X-ışını kırınımı

Şekil 5.7., Şekil 5.8. ve Şekil 5.9.'da ısıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplı numunelerin X-ışını kırınım örgüleri gösterilmiştir. Isıl işlem görmüş (400°C'de 1 saat) Ni-B kaplamanın yapısını incelemek için X-ışın difraktometre cihazı ile bakıldığında keskin pikler görülmüştür. Keskin pikler kristalin Ni, Ni₃B ve Ni₂B fazlarının varlığını göstermektedir. Isıl işlem görmüş ve ısıl işlem görmemiş akımsız Ni-B kaplı numuneler, X-ışını difraktometre (XRD) cihazından alınan veriler sonucunda karşılaştırılır ise, başlangıç kaplama yapısının amorf (düzensiz) yapıdan ısıl işlem sonrası kristalin bir yapıya dönüştüğü tespitine varılmaktadır.

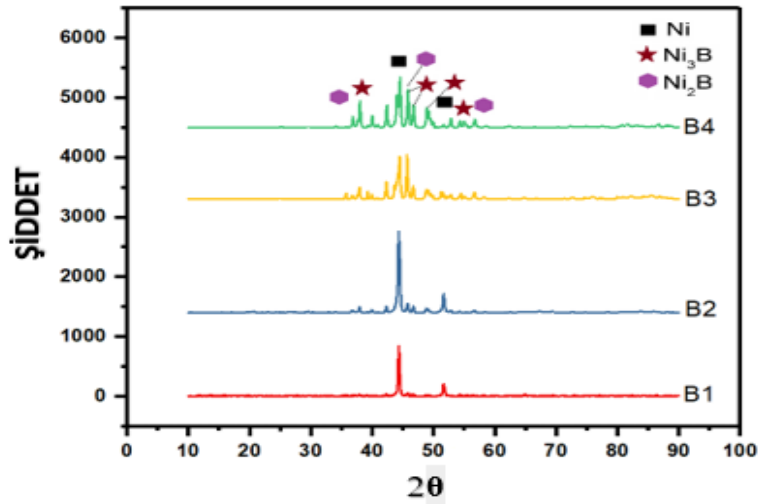
a. Banyo sıcaklığının X-ışını kırınımına etkisi

Şekil 5.7.'de banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.



Şekil 5.7. Isıl işlemden sonra banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).

b. Kaplama süresinin X-ışını kırınımına etkisi

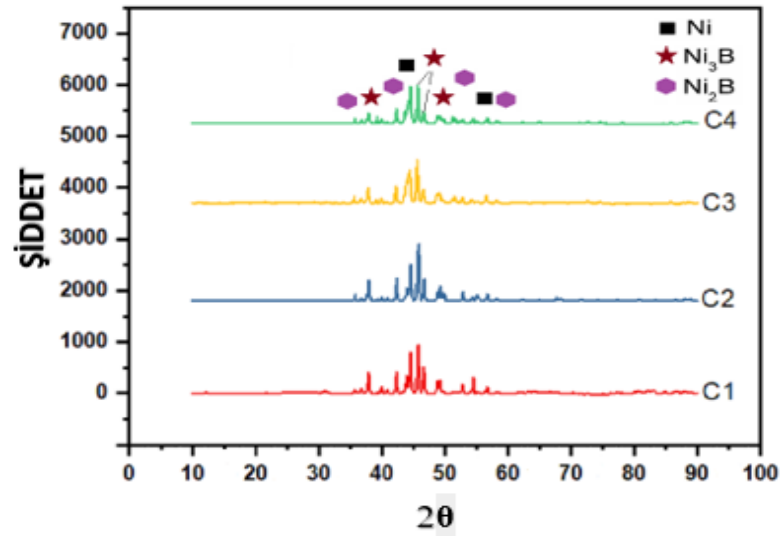


Şekil 5.8. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

Şekil 5.8.'de kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.

c. İndirgeyici ajan miktarının X-ışını kırınımına etkisi

Şekil 5.9.' de banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri görülmektedir.



Şekil 5.9. Isıl işlemden sonra indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

5.3. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Kesitlerinin İncelenmesi

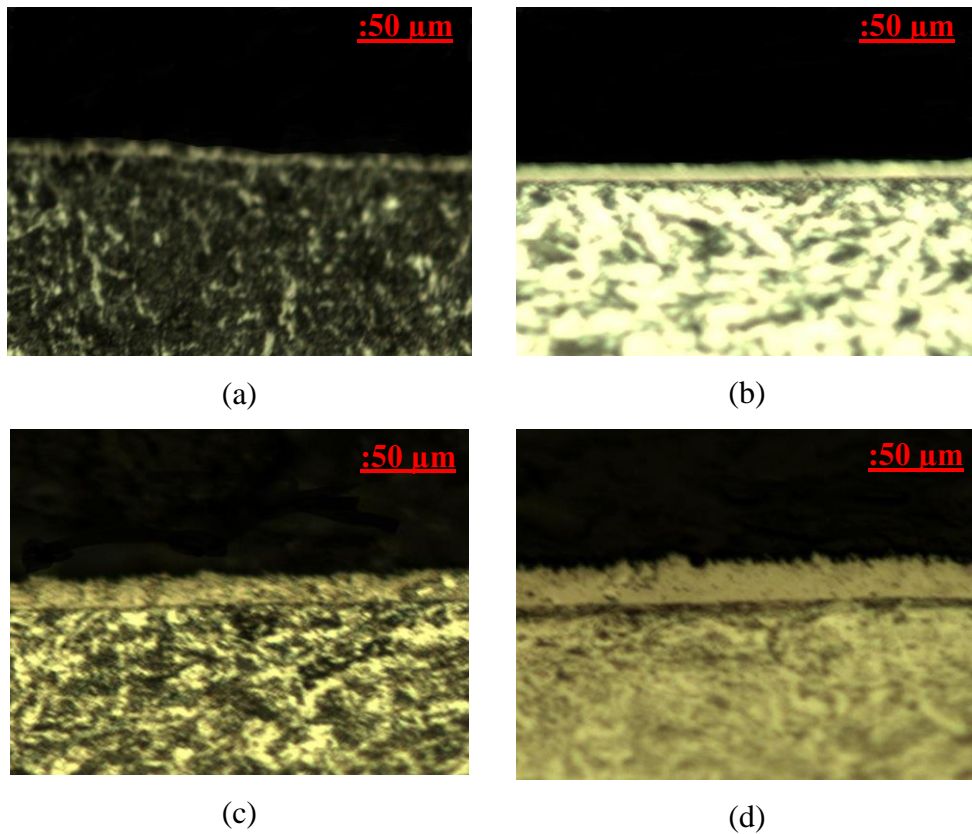
AISI 4140 çelik üzerine akımsız Ni-B kaplanmış numuneler kesiti incelenmek için önce uygun boyutlarda kesilmiş ardından da bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerinin ardından optik mikroskop (OM) yardımıyla kesitleri incelenmiştir. Kaplanan numunelerin kesitleri incelenirken, banyo sıcaklığı, kaplama süresi ve indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi araştırılmıştır.

a. Banyo Sıcaklığının Kaplama Kesitine Etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 5.10.'da verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların kesitlerindeki değişimde banyo sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Banyo sıcaklığının artması ile kaplamanın kesitinde de bariz bir artış olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.10.(a)'da görüldüğü gibi en düşük kaplama

kalınlığı, banyo çalışma 60°C olan A1 kodlu numuneye aittir. Şekil 5.10.(d)'de görüldüğü gibi en yüksek kaplama kalınlığı banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numuneye aittir.

Akımsız Ni-B kaplamada banyo sıcaklığının, indirgeyici olarak sodyum bor hidrür kullanılan kaplamalarda çok güçlü bir etkisi vardır. Durrani'nin [71], 60°C de kaplama banyosunda sodyum bor hidrür kullanarak yaptığı çalışmada, altlık üzerinde birikmenin çok az olduğunu ve banyo sıcaklığının artması ile kaplamanın kalınlığının arttığını gözlemledi. Kaplama banyolarında maksimum çalışma sıcaklığı 95°C'dir. Bu sıcaklığın üzerindeki kaplamalarda çözeltiler dengesizleşip banyo kararsızlaşır ve çökmeler oluşur.

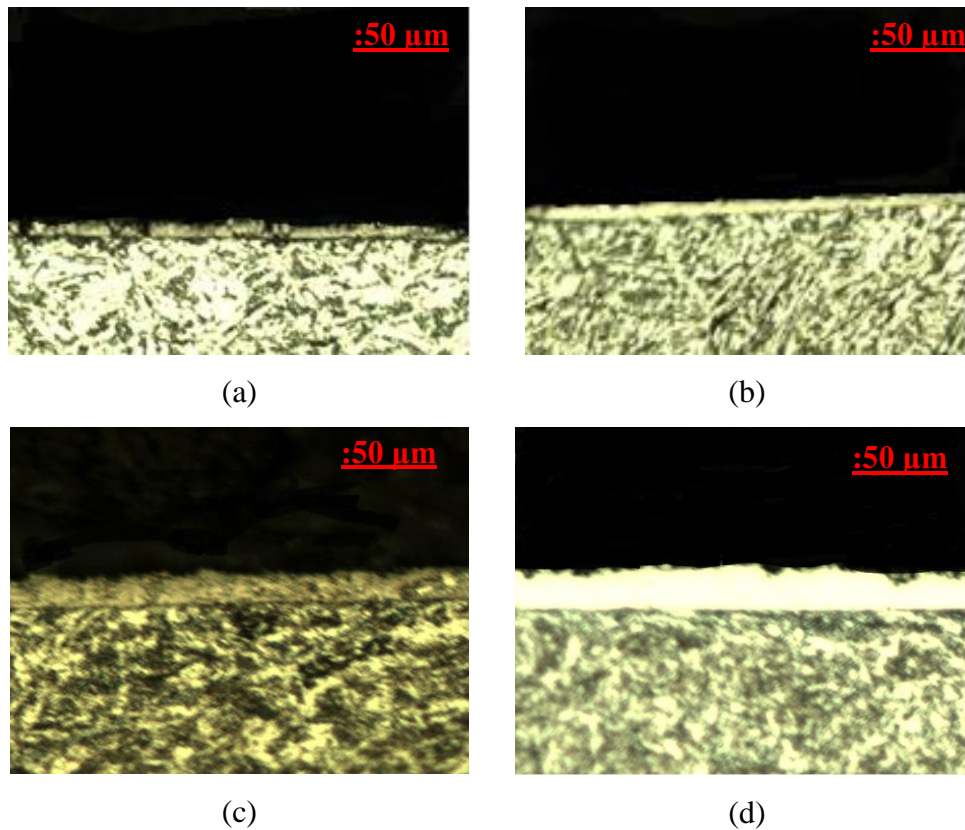


Şekil 5.10. Banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).

b. Kaplama Süresinin Kaplama Kesitine Etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 5.11.'de verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların kesitlerinde ki değişimde kaplama süresinin etkisi araştırılmıştır. Kaplama süresinin artması ile kaplamanın kesitinde de bariz bir artış olduğu gözlenmiştir ancak Şekil 5.11.(d)'deki kesit görüntüsü biraz daha düşüktür. Şekil 5.11.(a)'da görüldüğü gibi en düşük kaplama kalınlığı, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numuneye aittir. Şekil 5.11.(c)'de görüldüğü gibi en yüksek kaplama kalınlığı kaplama süresi 60 dk olan B4 kodlu numuneye aittir.

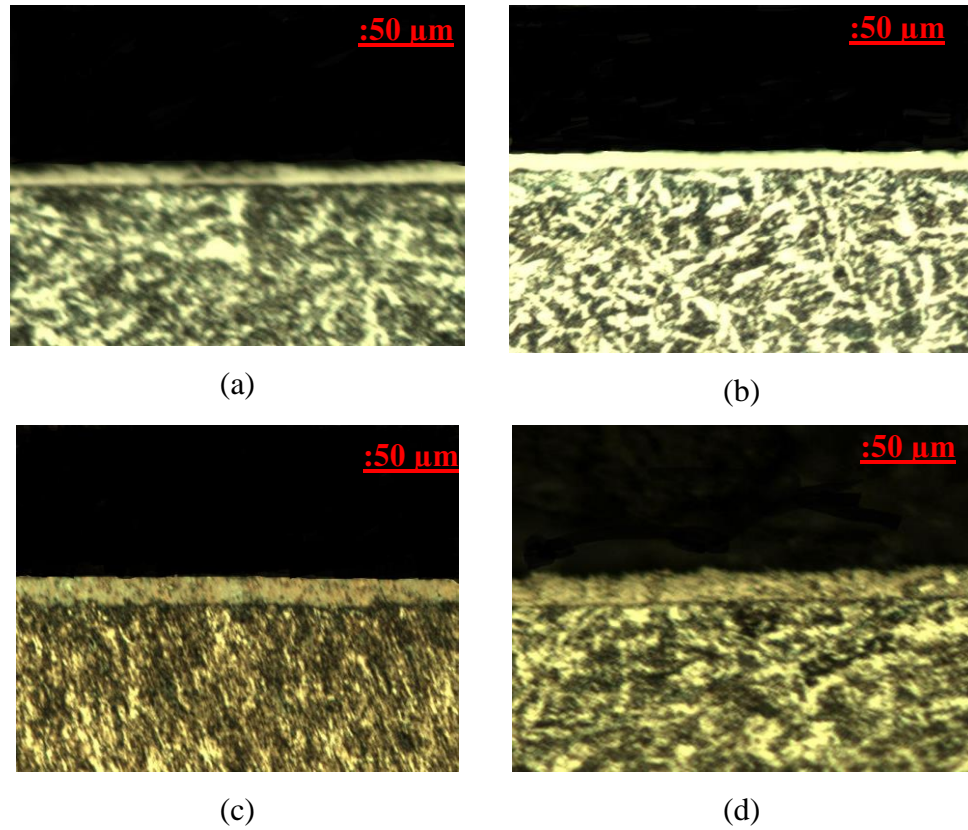
Vitry ve ark. [72], çelik üzerine yaptıkları akımsız Ni-B kaplamaya, kaplama süresinin etkisini yaptıkları çalışmalar sonucunda kaplama süresin artması ile kaplama kalınlığının arttığını ve altlık üzerinde nodüler bir büyüme ile kolonsal yapıların oluştuğunu gözlemlemişlerdir.



Şekil 5.11. Kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).

c. İndirgeyici Ajan Miktarının Kaplama Kesitine Etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 5.12.'de verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların kesitlerinde ki değişimde indirgeyici ajan olarak kullanılan sodyum bor hidrür (NaBH_4) miktarının etkisi araştırılmıştır. İndirgeyici ajan miktarının artması ile kaplamanın kesitinde de bariz bir artış olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.12.(a)'da görüldüğü gibi en düşük kaplama kalınlığı, indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 0,25 g kullanılan C1 kodlu numuneye aittir. Şekil 5.12.(d)'de görüldüğü gibi en yüksek kaplama kalınlığı indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 2 g kullanılan C4 kodlu numuneye aittir.



Şekil 5.12. İndirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntüsü; a) 0,25 g/250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).

Durrani'nin [71], indirgeyici olarak sodyum bor hidrür kullandığı çalışmalarda, farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarının numune üzerinde kaplama kalınlığının değiştirdiğini göstermiştir. Yüksek konsantrasyonlarda sodyum bor hidrür

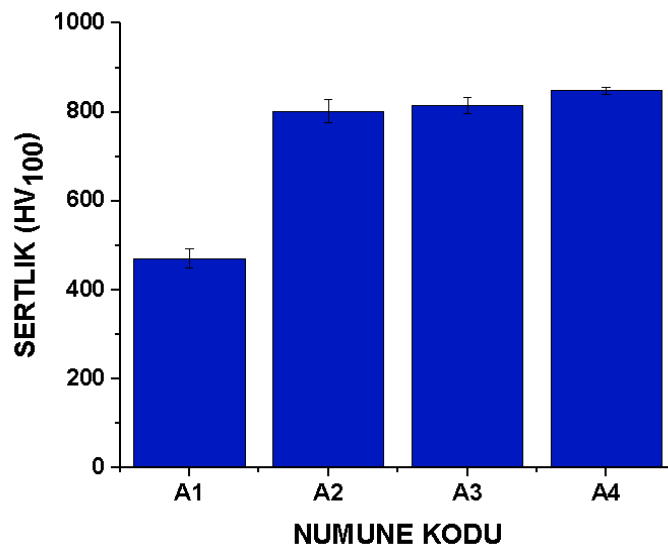
kullanılması halinde kaplama çözeltileri kararsız hale gelmiş ve altlık üzerinde metalik nikel oluşumu hızlanmıştır.

5.4. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Sertliği

AISI 4140 çelik üzerine akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliğini incelemek için uygun boyutlarda kesilmiş ardından da bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerinin ardından Leica VMHT MOT marka cihazda gerçekleştirilen ölçümlerde, 15 gr yük 10 saniye boyunca uygulanmıştır ve elde edilen sertlik değerleri okunmuştur. Her bir numuneden 3 adet ölçüm alınmış ve Vickers sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Numunelerden alınan sertliklerin ortalaması alınmış olup ardından da standart sapmaları hesaplanmıştır. Kaplanan numunelerin sertliği ısı işleminden önce ve ısı işleminden sonra ölçülmüştür. Kaplanan numunelerin sertliği incelenirken, banyo sıcaklığı, kaplama süresi ve indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi araştırılmıştır.

5.4.1. Isıl işleminden önce akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliği

a. Banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi

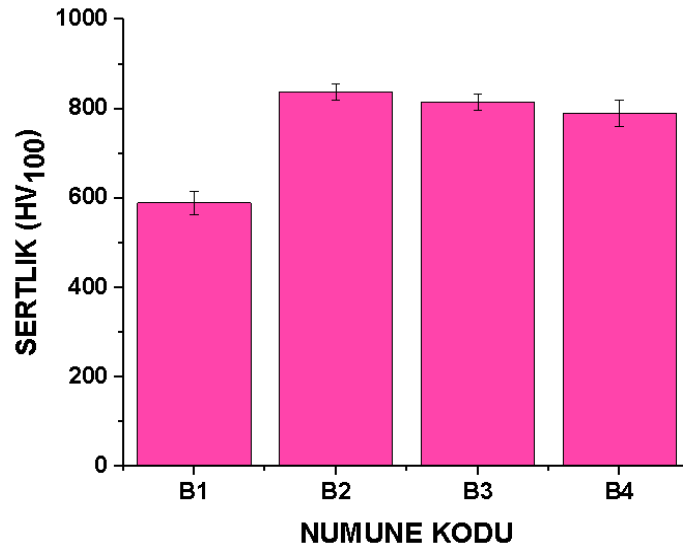


Şekil 5.13. Isıl işleminden önce banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.13.'de verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine banyo sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.13.'de görüldüğü gibi kaplama banyosunun sıcaklığının artması ile kaplamanın sertliği de artmıştır. A1 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan kaplamanın sertliği 471 HV, A2 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan kaplamanın sertliği 802 HV, A3 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan kaplamanın sertliği 815 HV ve A4 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan kaplamanın sertliği 848 HV olarak ölçülmüştür. Maksimum sertlik, Şekil 5.13.' de görüldüğü gibi A4 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan kaplamaya aittir. Kaplama sıcaklığı artışıyla artan sertlik artışının nedeni sıcaklık etkisiyle oluşan partikül sayısının ve bunların büyümesinin artması ve tanelerin oluşturduğu granüllerin arasındaki boşlukların azalması suretiyle yekpare yapının oluşması olarak ifade edilebilir

b. Kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi

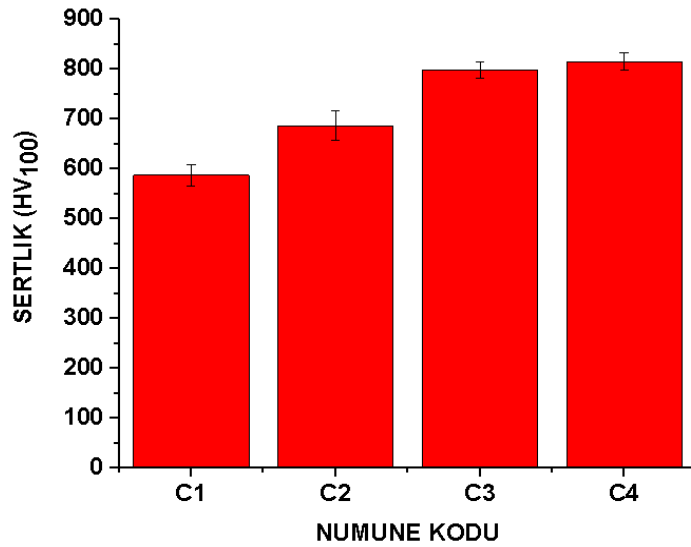
Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.14.'de verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine, kaplama süresinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.14.'de görüldüğü gibi en düşük sertlik, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numuneye ait ve kaplama sertliği 590 HV olarak ölçülmüştür. Diğer 3 numunenin kaplama sertlikleri birbirine oldukça yakındır. Kaplama süresi 40 dk olan B2 numunesin sertliği 858 HV, kaplama süresi 60 dk olan B3 numunesinin sertliği 815 HV ve kaplama süresi 80 dk olan B4 numunesinin sertliği 790 HV olarak ölçülmüştür. Görüldüğü gibi 40 dk'dan itibaren sertlikler yaklaşık yakın çıkmıştır. 20 dk ya göre bu parametrelerde elde edilen sertlikler çok daha yüksektir. Çünkü karnabahar yapısı 40 dk'dan sonra oluşmaya başlamıştır. Bu da sertlik değerlerinde artış olarak gözükümüştür.



Şekil 5.14. Isıl işlemden önce kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın sertliğine etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.15.'de verilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi araştırılmıştır. Kaplama banyolarında indirgeyici ajan olarak kullanılan sodyum bor hidrür (NaBH_4) miktarındaki artışa paralel olarak kaplamanın sertliğinin de arttığı gözlenmiştir. Maksimum sertliğe 250 ml'de 2 g kullanılarak hazırlanan C4 kodlu numuneye ait ve sertlik değeri 815 HV olarak ölçülmüştür. Diğer kaplama numunelerin, 250 ml'de 1 g kullanılarak hazırlanan C3 kodlu numunenin kaplama sertliği 798 HV, 250 ml'de 0,5 g kullanılarak hazırlanan C2 kodlu numunenin kaplama sertliği 687 HV ve 250 ml'de 0,25 g kullanılarak hazırlanan C1 kodlu numunenin kaplamanın sertliği 588 HV olarak ölçülmüştür. Sertlikteki artış, oluşan yapıyla direkt alakalıdır. Çünkü 2 g indirgeyici katılan kaplama yapısı incelendiğinde küçük taneciklerin bir araya gelerek oluşturduğu en homojen karnabahar yapısının bu şartta olduğu görülmektedir. Bu da en yüksek sertliğin bu yapıda oluşmasına sebep olmuştur.



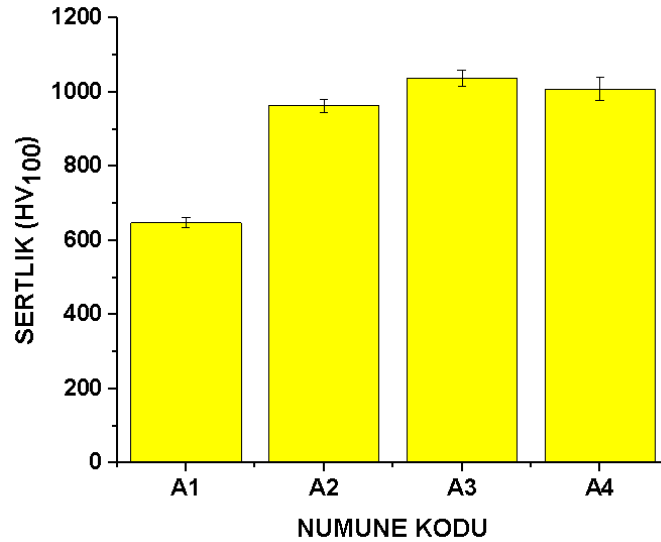
Şekil 5.15. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının kaplamanın sertliğine etkisi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

5.4.2. Isıl işlemden sonra akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliği

a. Banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.16.'da verilmiştir. Bu çalışmada 400°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine banyo sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.16.'da görüldüğü gibi ısıl işlemden sonra, kaplama banyosunun sıcaklığının artması ile kaplamanın sertliği de artmıştır ancak A3 ve A4 numune kodlu kaplamaların sertliği birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir, A3 numune kodlu kaplamanın daha iyi sertliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. A1 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan kaplamanın sertliği 648 HV, A2 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan kaplamanın sertliği 963 HV, A3 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan kaplamanın sertliği 1038 HV ve A4 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan kaplamanın sertliği 1009 HV olarak ölçülmüştür. En yüksek sertlik, Şekil 5.16.'da görüldüğü gibi A3 numune kodlu banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan kaplamaya aittir. Bunun en önemli nedeni Şekil 5.1.(c) de görülen mikro yapı özelliğidir. Bu şekilde küçük taneciklerin oluşturduğu en homojen mikro yapının oluştuğu gösterilmiş idi. Bu ince taneli, yoğun karnabahar yapısında, ısıl işlem ile oluşan seramik özellikli Ni₃B ve

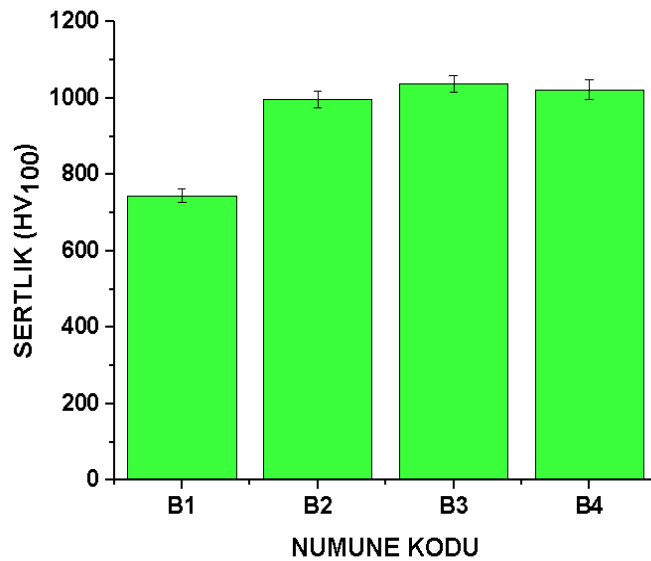
Ni_2B kristalin bileşikler (Şekil 5.7.) sayesinde en yüksek sertliğe ulaşılmıştır. En düşük sertlik ise A1 numune kodlu çalışma sıcaklığı $60^\circ C$ olan kaplamaya aittir. Bu sıcaklıkta karnabahar yapısının oluşmaya başlamadığı daha önceki çalışmalarda görülmüş idi. Bu ısıl işlem sonrası yapıda en az Ni_3B ve Ni_2B bileşiklerinin oluşmasından kaynaklanmakta olup, bu durum da sertliğe negatif olarak yansımıştır.



Şekil 5.16. Isıl işlemden sonra banyo sıcaklığının kaplamanın sertliğine etkisi (A1- $60^\circ C$, A2- $70^\circ C$, A3- $80^\circ C$ ve A4- $90^\circ C$).

b. Kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi

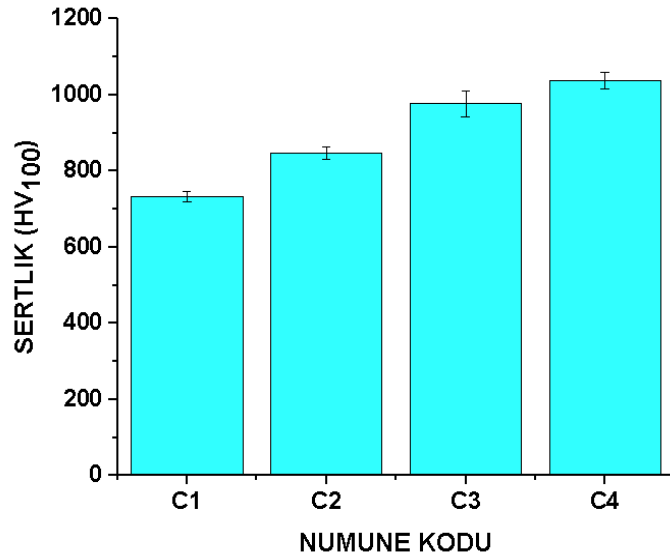
Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.17.'de verilmiştir. Bu çalışmada $400^\circ C$ 'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine kaplama süresinin etkisi araştırılmıştır. Kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numuneye ait ve kaplama sertliği 745 HV olarak ölçülmüştür. Kaplama süresi 40 dk olan B2 numunesin sertliği 997 HV, kaplama süresi 60 dk olan B3 numunesinin sertliği 1038 HV ve kaplama süresi 80 dk olan B4 numunesinin sertliği 1022 HV olarak ölçülmüştür. Şekil 5.17.'de görüldüğü gibi en düşük sertlik, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numune ve en yüksek sertlik, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numuneye aittir.



Şekil 5.17. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin kaplamanın sertliğine etkisi (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın sertliğine etkisi

Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik çalışmaları Şekil 5.18.'de verilmiştir. Bu çalışmada 400°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerlerine indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi araştırılmıştır. Kaplama banyolarında indirgeyici ajan olarak kullanılan sodyum bor hidrür (NaBH_4) miktarındaki artışa paralel olarak kaplamanın sertliğinin de arttığı gözlenmiştir. 250 ml'de 2 g kullanılarak hazırlanan C4 kodlu numunenin kaplama sertliği 1038 HV, 250 ml'de 1 g kullanılarak hazırlanan C3 kodlu numunenin kaplama sertliği 977 HV, 250 ml'de 0,5 g kullanılarak hazırlanan C2 kodlu numunenin kaplama sertliği 847 HV ve 250 ml'de 0,25 g kullanılarak hazırlanan C1 kodlu numunenin kaplamanın sertliği 733 HV olarak ölçülmüştür. Şekil 5.18.'de görüldüğü gibi en yüksek sertlik, 250 ml'de 2 g kullanılarak hazırlanan C4 kodlu numuneye ve en düşük sertlik, 250 ml'de 0,25 g kullanılarak hazırlanan C1 kodlu numuneye aittir.



Şekil 5.18. Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının kaplamanın sertliğine etkisi (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

5.5. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Aşınma ve Sürtünme Özelliklerinin İncelenmesi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma ve sürtünme özellikleri incelenirken, banyo çözeltisinde kullanılan parametreler göz önünde bulundurularak, kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde meydana gelen aşınma izleri, aşınma oranları ve kaplamaların sürtünme katsayıları ölçülmüştür. Kaplamaların aşınma ve sürtünme özellikleri incelenirken, banyolarda kullandığımız indirgeyici ajan miktarı, banyo sıcaklığı ve kaplama süresinin etkisi incelenmiştir. Kaplamaların aşınma ve sürtünme deneyleri karşıt malzemeler olarak yaklaşık 62 HRC sertliğe sahip M50 çelik bilye kullanılarak 100 mm/sn hız ile 1 N yük ve 100 m mesafe şartlarda gitmeli gelmeli (reciprocal) CSM Tribometer cihazında gerçekleştirilmiştir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelere, ısıl işlemde önce ve ısıl işlemde sonra aşınma ve sürtünme deneyleri yapılmıştır.

5.5.1 Isıl işlem öncesinde akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinin incelenmesi

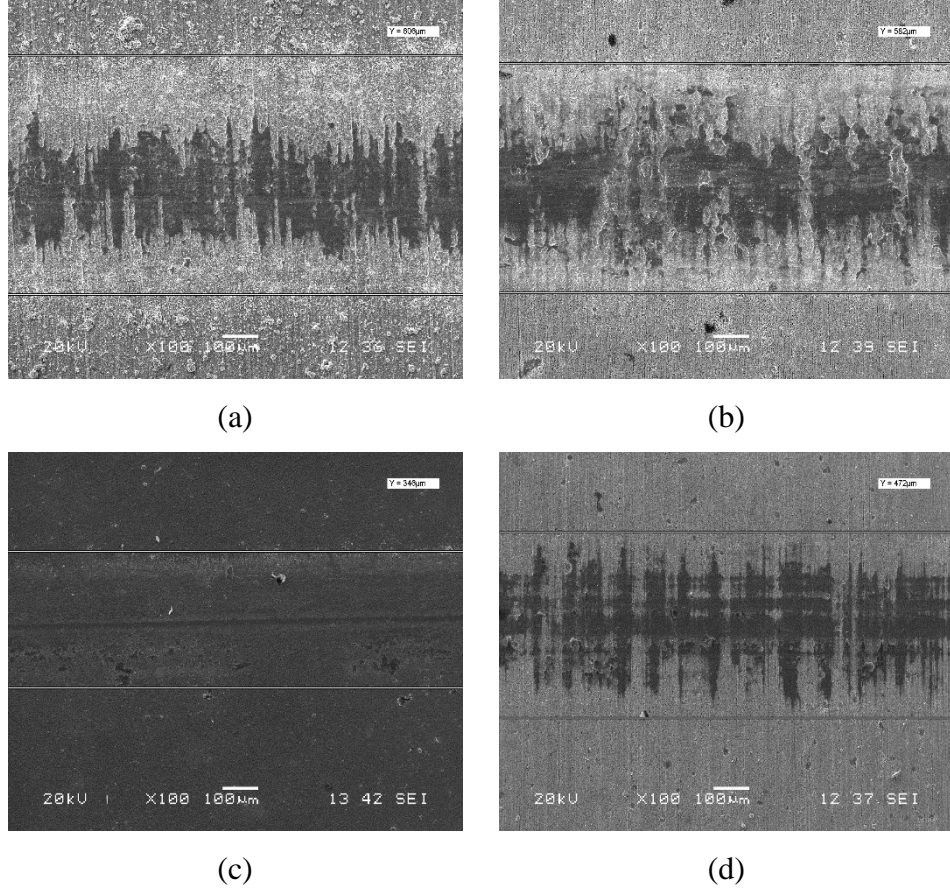
a. Banyo sıcaklığının kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.19.'da verilmiştir. Bu görüntülerde akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, banyo sıcaklığının etkisi görülmektedir. Şekil 5.19.'da aşınma izleri incelendiğinde, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 606 μm , banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 582 μm , banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 346 μm ve banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 472 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.19.'da görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır fakat banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 numunenin aşınma iz mesafesi biraz artış göstermiştir. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.

Şekil 5.20.'de, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına banyo çalışma sıcaklığının etkisi görülmektedir. Banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin aşınma oranı $72,6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin aşınma oranı $52,8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin aşınma oranı $14,08 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin aşınma oranı $44,78 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır.

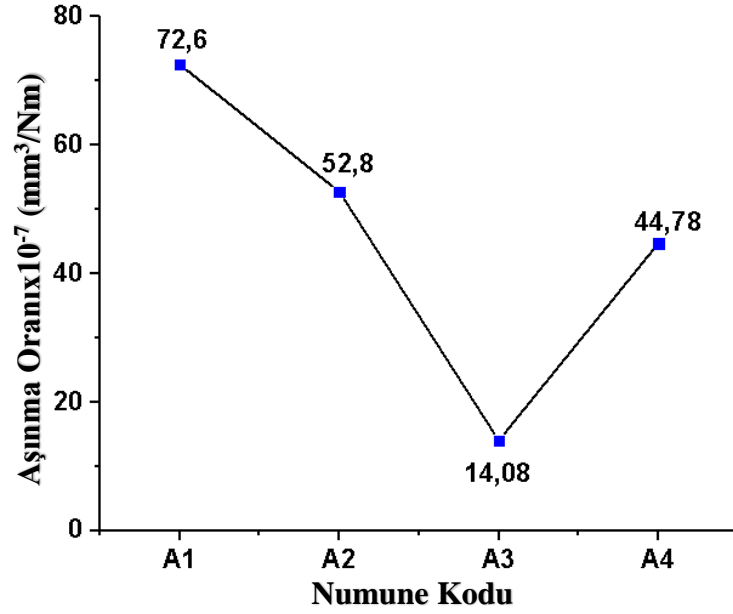
Şekil 5.21.'de akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına banyo sıcaklığının etkisi irdelenmiştir. Banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,594, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,551, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,442 ve banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,477 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.21.'de görüldüğü üzere sıcaklık

artıkça sürtünme katsayısı azalmıştır ancak çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı biraz artmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.

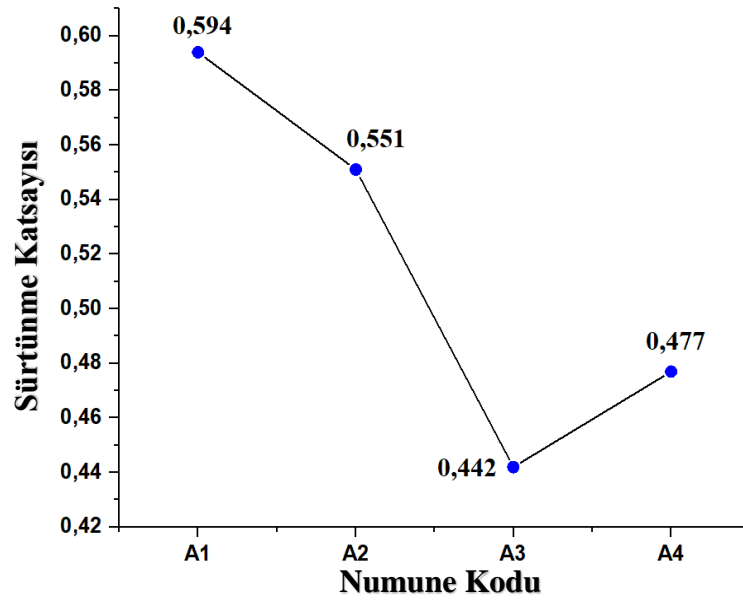


Şekil 5.19. Isıl işlem öncesinde banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).

Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinde banyo sıcaklığının etkisi incelendiğinde, Şekil 5.13.'de gösterilen sertlik değerleri ile kıyaslandığında kaplamanın sertlikleri arttıkça aşınma iz oranların azaldığı gözlenmiştir. Dolayısı ile kaplamanın sürtünme katsayısı ve aşınma oranı da azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.20. Isıl işlemden önce banyo sıcaklığının aşınma oranına etkisi.

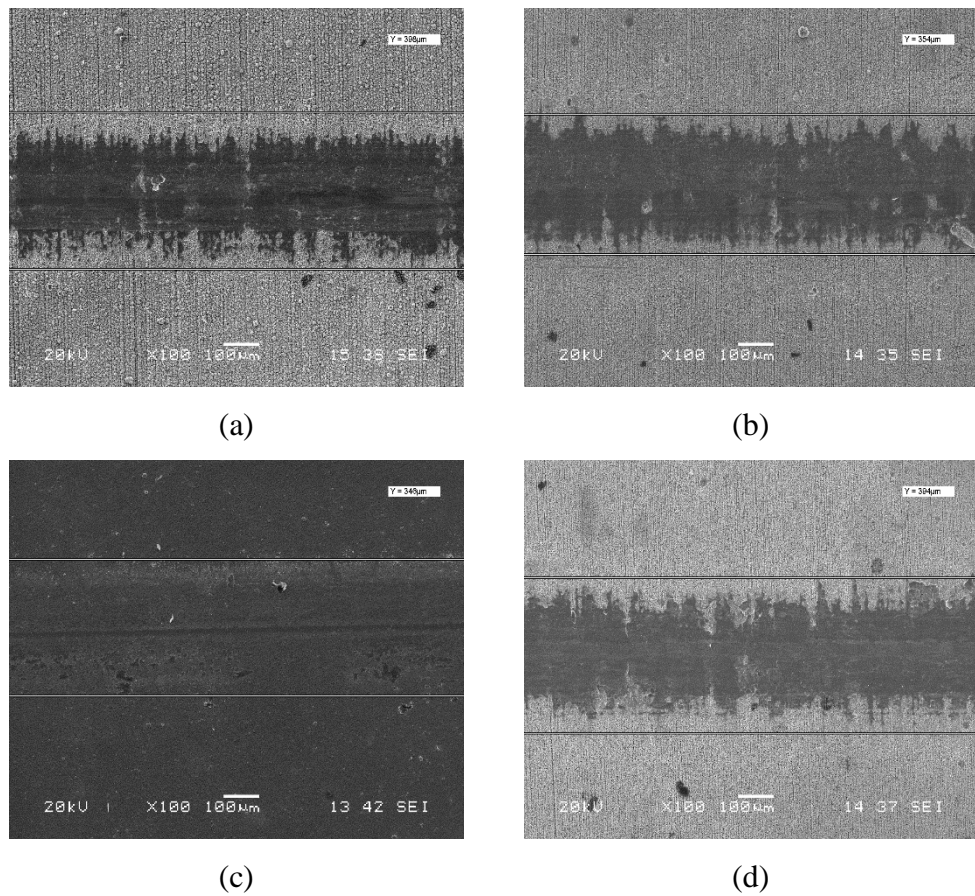


Şekil 5.21. Isıl işlemden önce banyo sıcaklığının sürtünme katsayısına etkisi.

b. Kaplama süresinin kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.22.'de verilmiştir. Bu görüntülerde akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, kaplama süresinin etkisi görülmektedir. Şekil 5.22.'de aşınma izleri incelendiğinde, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 398 μm , kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin aşınma iz

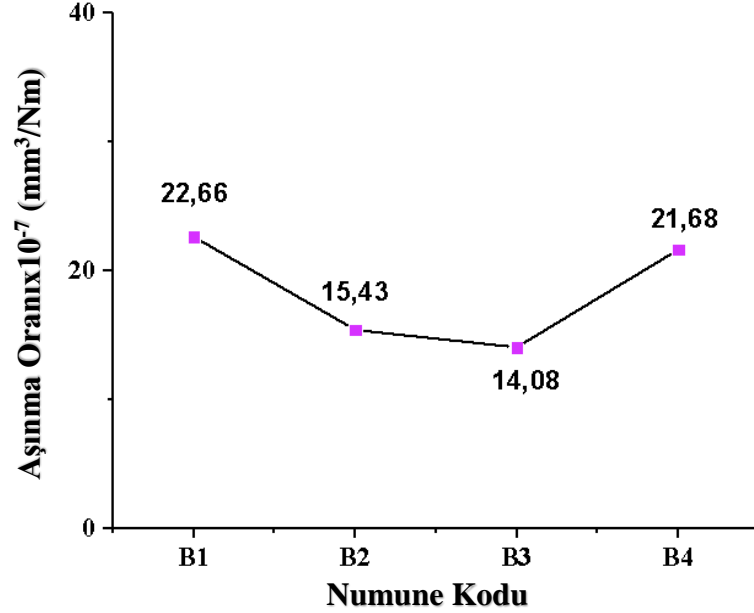
mesafesi 354 μm , kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 346 μm ve kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 394 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.22.'de görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri kaplama süresi ile azalmaktadır fakat kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi biraz artış göstermiştir. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.



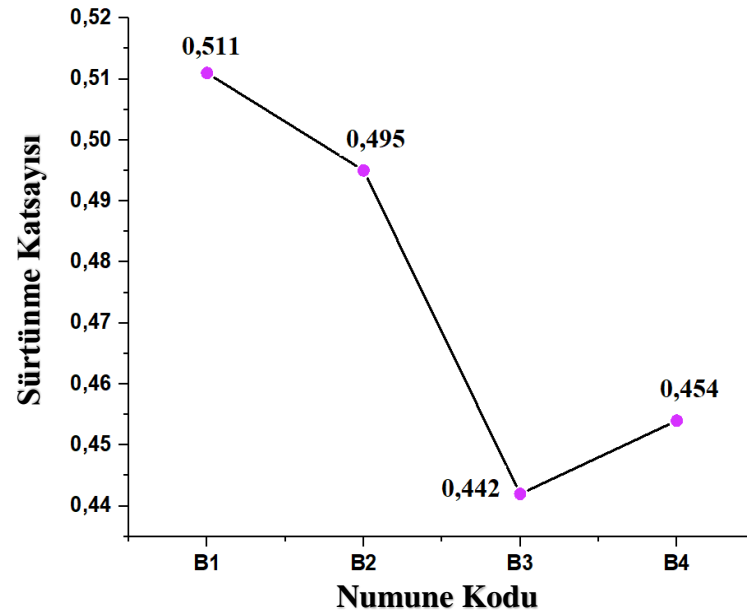
Şekil 5.22. Isıl işlem öncesinde kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).

Şekil 5.23.'de, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına kaplama süresinin etkisi görülmektedir. Kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin aşınma oranı $22,66 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, Kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin aşınma oranı $15,43 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, Kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin aşınma oranı

$14,08 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve Kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma oranı $21,68 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.23. Isıl işlemden önce kaplama süresinin aşınma oranına etkisi.



Şekil 5.24. Isıl işlemden önce kaplama süresinin sürtünme katsayısına etkisi.

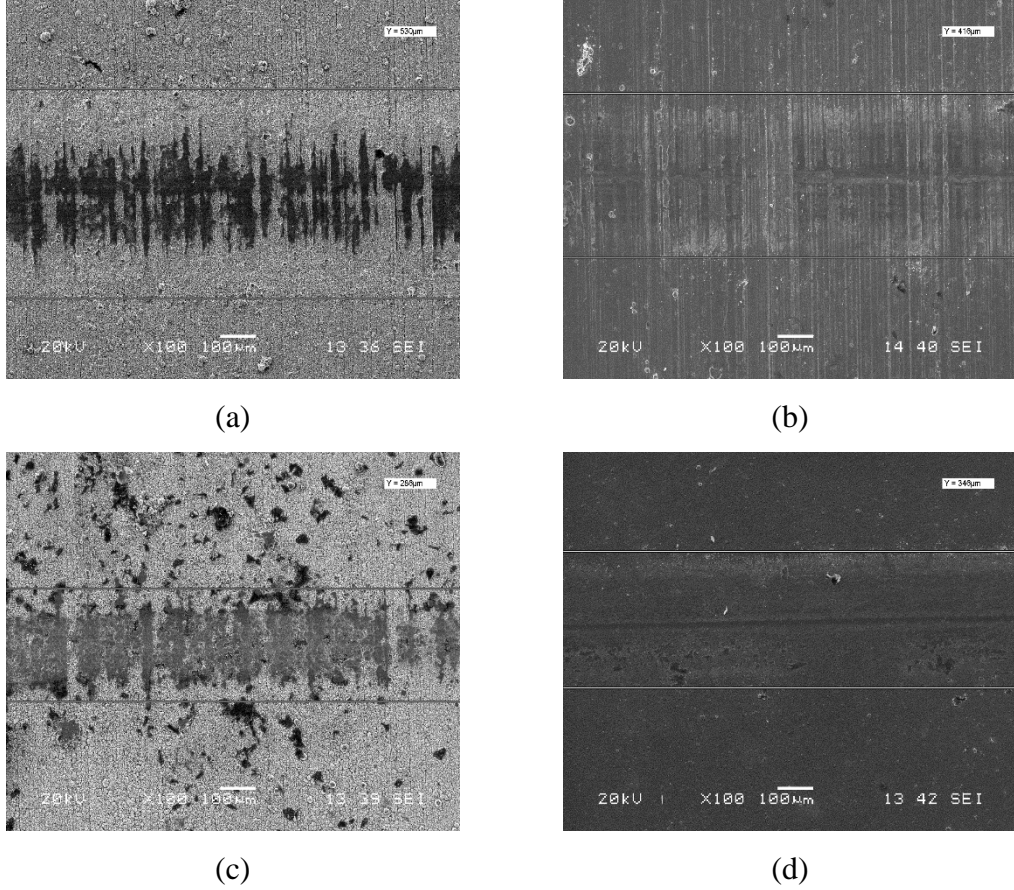
Şekil 5.24.'de akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına kaplama süresinin etkisi irdelenmiştir. Kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,511, kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,495, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,442 ve

kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,454 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.24.'de görüldüğü üzere kaplama süresi arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır ancak çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı biraz artmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.

Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinde sürenin etkisi incelendiğinde, Şekil 5.14.'de gösterilen sertlik değerleri ile kıyaslandığında kaplamanın sertlikleri arttıkça aşınma iz oranların azaldığı gözlenmiştir. Dolayısı ile kaplamanın sürtünme katsayısı ve aşınma oranı da azaldığı gözlenmiştir.

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.25.'de verilmiştir. Bu görüntülerde akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi görülmektedir. Şekil 5.25.'de aşınma izleri incelendiğinde, indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 530 μm , indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 0,5 g olan C2 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 416 μm , indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 346 μm ve indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 394 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.25.'de görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri indirgeyici ajan miktarı ile azalmaktadır. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.

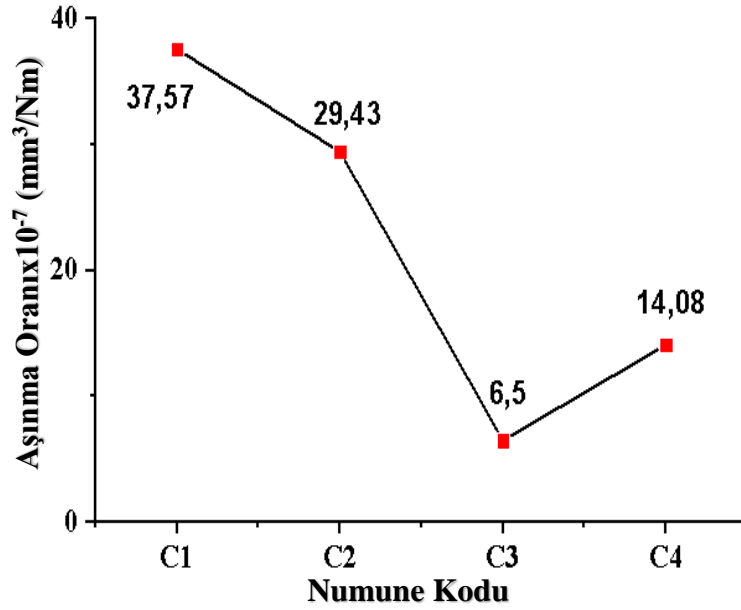


Şekil 5.25. Isıl işlem öncesinde indirgeyici ajan miktarının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 0,25 g/250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).

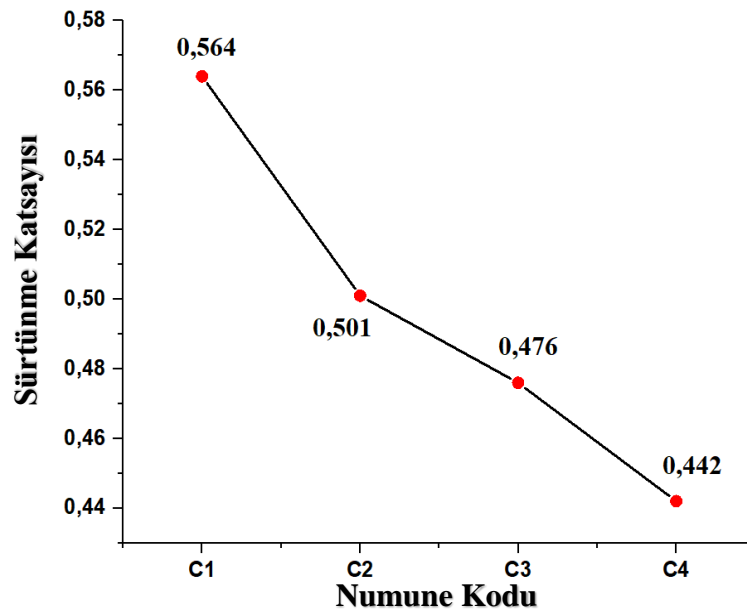
Şekil 5.26.'de, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına indirgeyici ajan miktarının etkisi görülmektedir. İndirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin aşınma oranı $37,57 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5 g olan C2 kodlu numunenin aşınma oranı $29,43 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin aşınma oranı $6,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve İndirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin aşınma oranı $14,08 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.27.'de akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına indirgeyici ajan miktarının etkisi irdelenmiştir. İndirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,564, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5 g olan C2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,501, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,476 ve indirgeyici ajan

miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,442 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.27.'de görüldüğü üzere indirgeyici ajan miktarı arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.



Şekil 5.26. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının aşınma oranına etkisi.



Şekil 5.27. Isıl işlemden önce indirgeyici ajan miktarının sürtünme katsayısına etkisi.

Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinde indirgeyici ajan miktarının etkisi incelendiğinde, Şekil 5.15.'de gösterilen sertlik değerleri ile kıyaslandığında kaplamanın sertlikleri arttıkça aşınma iz oranların azaldığı gözlenmiştir. Dolayısı ile kaplamanın sürtünme katsayısı ve aşınma oranı da azaldığı gözlenmiştir.

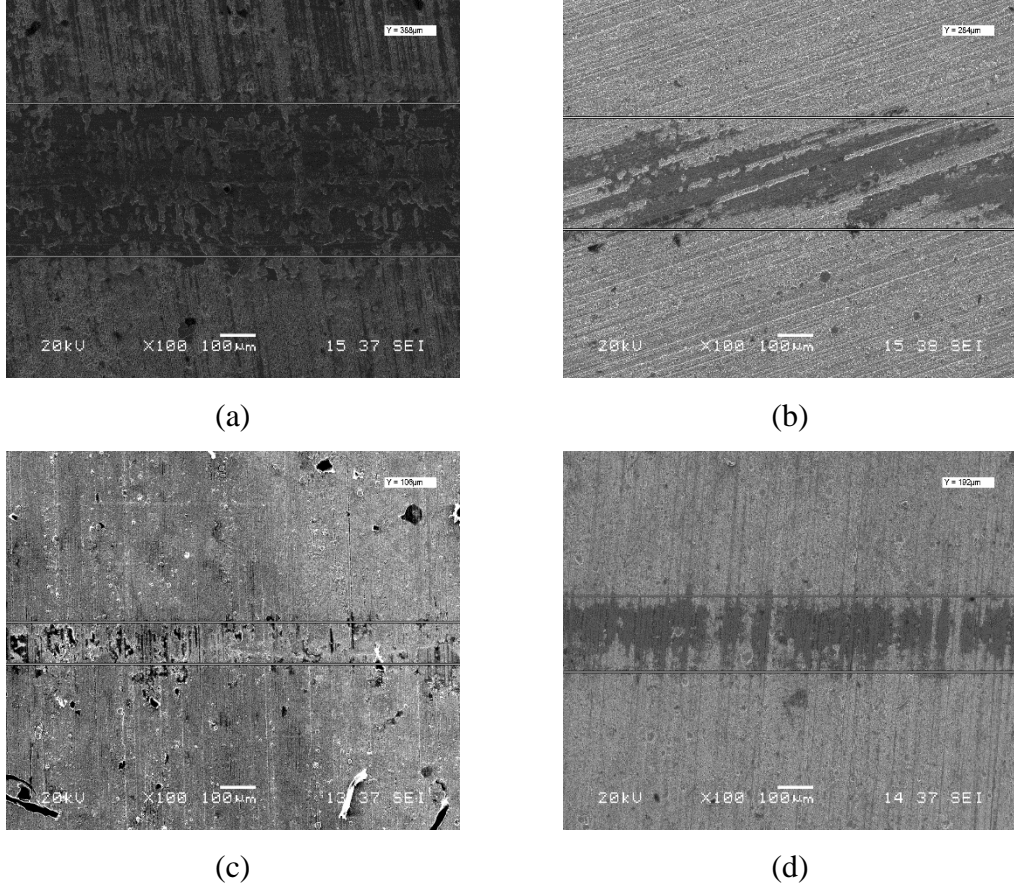
5.5.2. Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme özelliklerinin incelenmesi

a. Banyo sıcaklığının kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.28.'de verilmiştir. Bu görüntülerde 400°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, banyo sıcaklığının etkisi görülmektedir. Şekil 5.28.'de aşınma izleri incelendiğinde, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 388 µm, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 284 µm, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 106 µm ve banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 192 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.28.'de görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır fakat banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 numunenin aşınma iz mesafesi biraz artış göstermiştir. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.

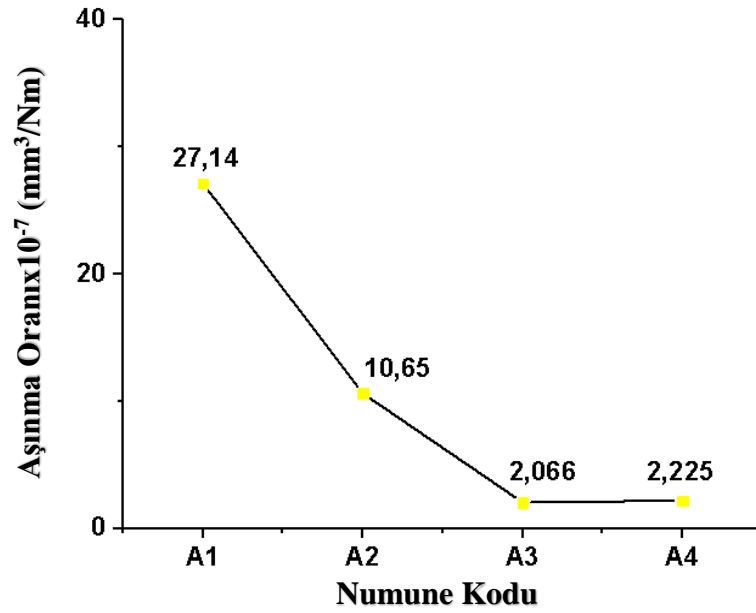
Şekil 5.29.'da, ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına banyo çalışma sıcaklığının etkisi görülmektedir. Banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin aşınma oranı $27,14 \times 10^{-7}$ mm³/Nm, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin aşınma oranı $10,65 \times 10^{-7}$ mm³/Nm, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin aşınma oranı $2,066 \times 10^{-7}$ mm³/Nm ve banyo çalışma

sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin aşınma oranı $2,225 \times 10^{-7}$ mm³/Nm olarak hesaplanmıştır.

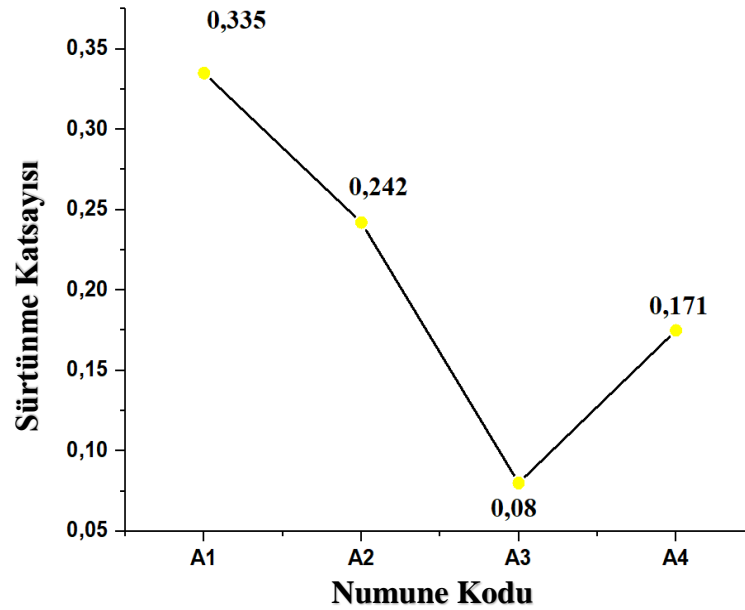


Şekil 5.28. Isıl işlem sonrasında banyo sıcaklığının etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 60°C (A1), b) 70°C (A2), c) 80°C (A3) ve d) 90°C (A4).

Şekil 5.30.'da ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına banyo sıcaklığının etkisi irdelenmiştir. Banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,335, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,242, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,08 ve banyo çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,171 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.30.'da görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır ancak çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı biraz artmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.



Şekil 5.29. Isıl işlemten sonra banyo sıcaklığının aşınma oranına etkisi.

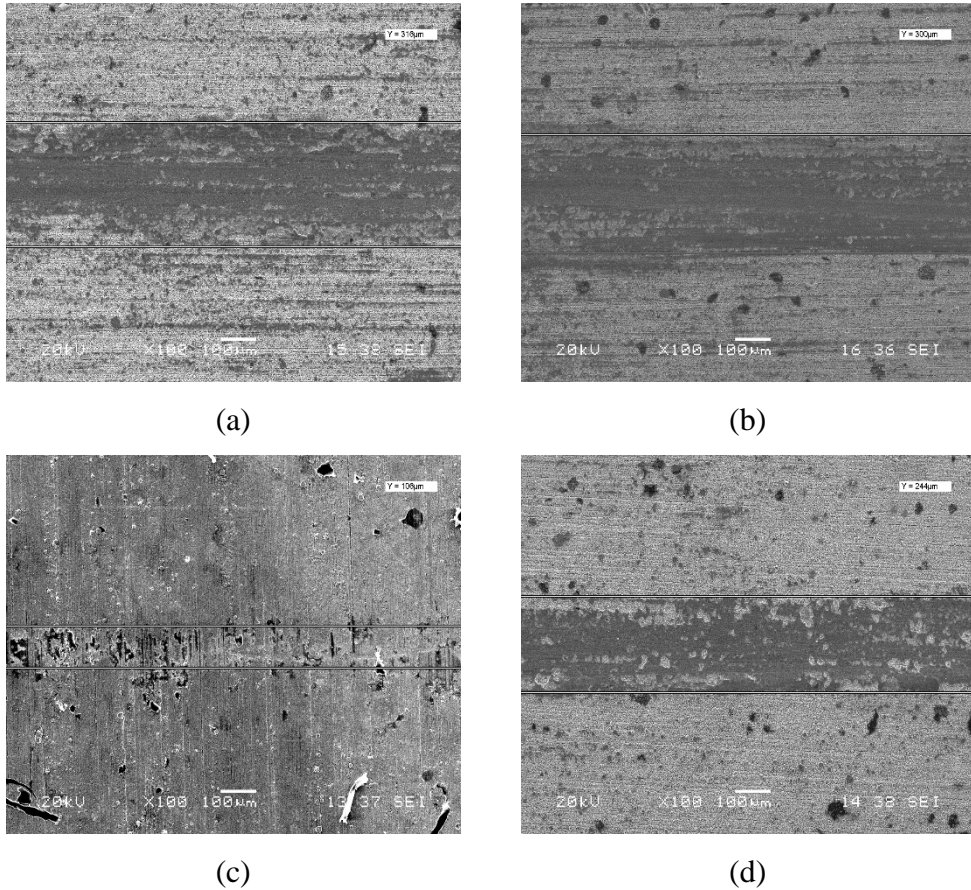


Şekil 5.30. Isıl işlemten sonra banyo sıcaklığının sürtünme katsayısına etkisi.

b. Kaplama süresinin kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

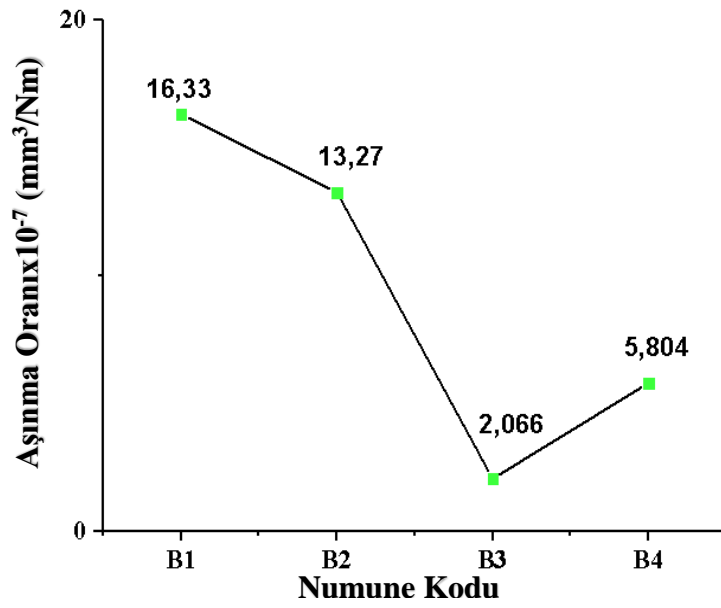
Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.31.'de verilmiştir. Bu görüntülerde 400°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, kaplama süresinin etkisi

görülmektedir. Şekil 5.31.'de aşınma izleri incelendiğinde, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 316 μm , kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 300 μm , kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 106 μm ve kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 244 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.31.'de görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri kaplama süresi ile azalmaktadır fakat kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi biraz artış göstermiştir. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.

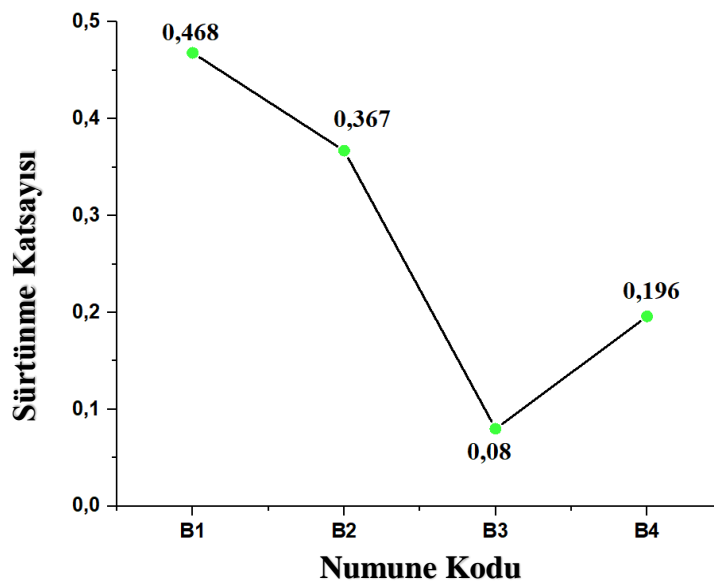


Şekil 5.31. Isıl işlem sonrasında kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 20 dk (B1), b) 40 dk (B2), c) 60 dk (B3) ve d) 80 dk (B4).

Şekil 5.32.'de, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına kaplama süresinin etkisi görülmektedir. Kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin aşınma oranı $16,33 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, Kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin aşınma oranı $13,27 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, Kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin aşınma oranı $2,066 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve Kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin aşınma oranı $5,804 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.32. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin aşınma oranına etkisi.



Şekil 5.33. Isıl işlemden sonra kaplama süresinin sürtünme katsayısına etkisi.

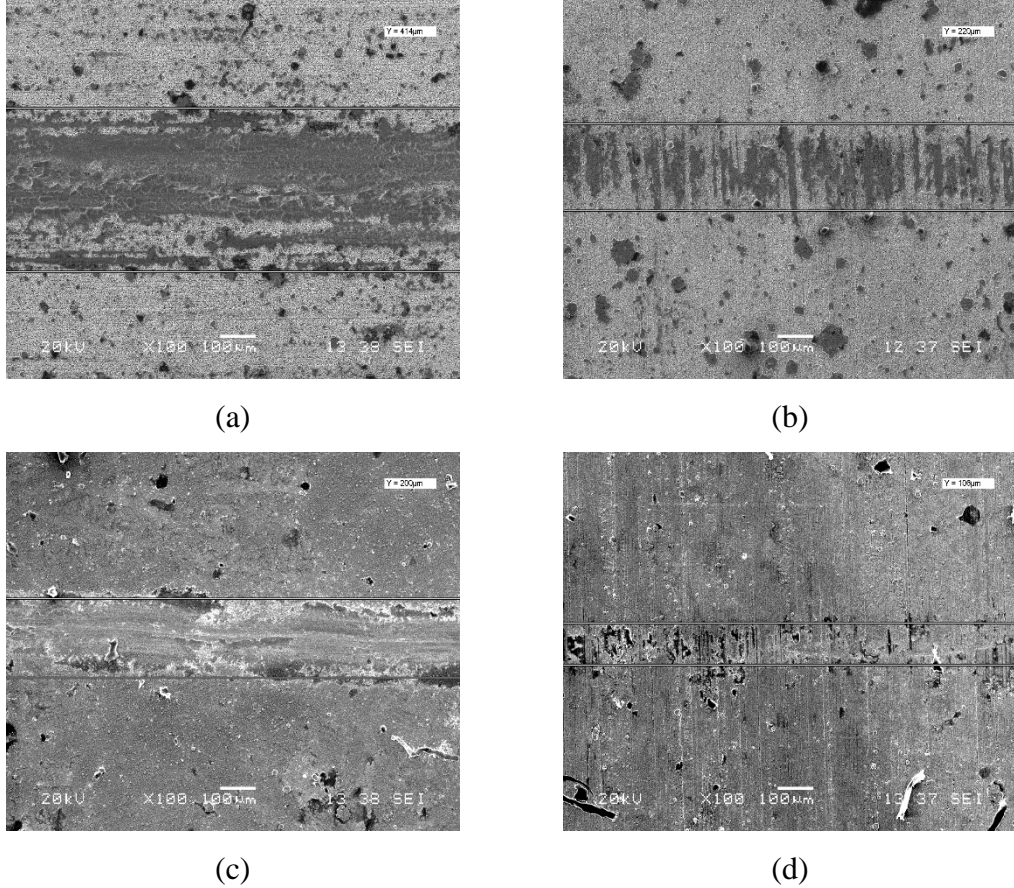
Şekil 5.33.'de akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına kaplama süresinin etkisi irdelenmiştir. Kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,468, kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,4367, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,08 ve kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,196 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.33.'de görüldüğü üzere kaplama süresi arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır ancak çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı biraz artmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi görüntüleri Şekil 5.34.'de verilmiştir. Bu görüntülerde 400°C'de 1 saat ısıtım işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışlarına, indirgeyici ajan (sodyum bor hidrür) miktarının etkisi görülmektedir. Şekil 5.34.'de aşınma izleri incelendiğinde, indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 414 µm, indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 0,5 g olan C2 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 220 µm, indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 200 µm ve indirgeyici ajan miktarı 250ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin aşınma iz mesafesi 106 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.34.'de görüldüğü üzere akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma izleri indirgeyici ajan miktarı ile azalmaktadır. Bu da aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ile ilişkilendirilebilir. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin aşınma iz mesafeleri azaldıkça, aşınma oranı azalmış ve sürtünme katsayıları düşmüştür.

Şekil 5.35.'de, akımsız Ni-B kaplamanın aşınma oranına indirgeyici ajan miktarının etkisi görülmektedir. İndirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin aşınma oranı $4,815 \times 10^{-7}$ mm³/Nm, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5

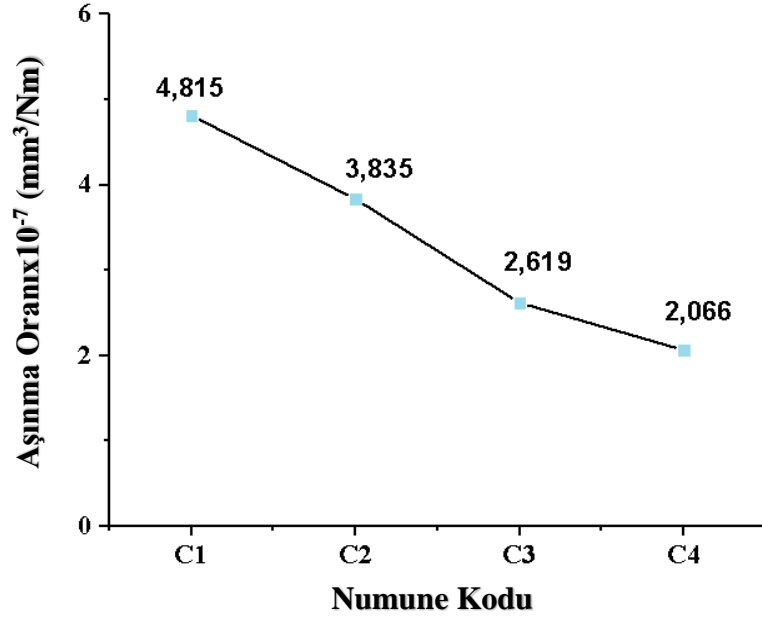
g olan C2 kodlu numunenin aşınma oranı $3,835 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin aşınma oranı $2,619 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin aşınma oranı $2,066 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır.



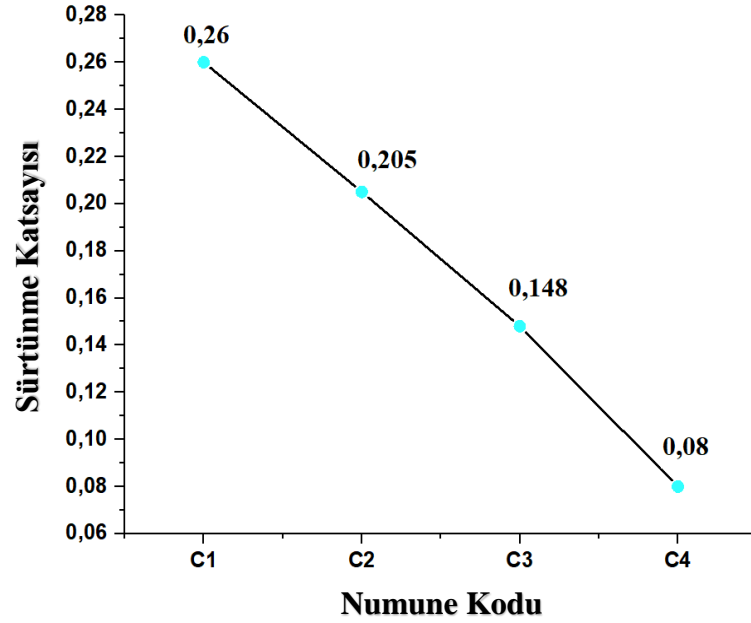
Şekil 5.34. Isıl işlem öncesinde kaplama süresinin etkisi incelenen akımsız Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 0,25 g/ 250ml (C1), b) 0,5 g/250ml (C2) c) 1 g/250 ml (C3) ve d) 2 g/250 ml (C4).

Şekil 5.36.'da akımsız Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısına indirgeyici ajan miktarının etkisi irdelenmiştir. İndirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,26, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5 g olan C2 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,205, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 1 g olan C3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,148 ve indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin sürtünme katsayısı 0,08 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.36.'da görüldüğü üzere indirgeyici ajan miktarı arttıkça sürtünme katsayısı azalmıştır. Aşınma oranı ile sürtünme katsayısı grafikleri arasında

doğrusal bir orantı olduğu grafiklerden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma oranı azaldıkça sürtünme katsayısı azalmıştır.



Şekil 5.35. Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının aşınma oranına etkisi.



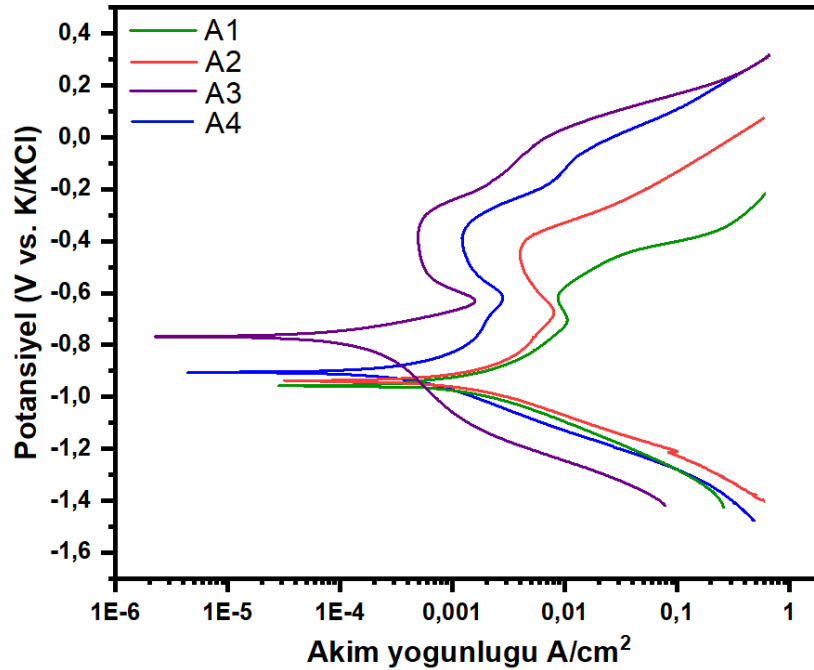
Şekil 5.36. Isıl işlemde sonra indirgeyici ajan miktarının sürtünme katsayısına etkisi.

5.6. Akımsız Ni-B Kaplanmış Numunelerin Korozyonu

AISI 4140 çelik numunelerin üzerine kaplanmış akımsız Ni-B kaplamaların tuzlu içerisindeki korozyon davranışını incelemek için, ağı. %3,5 NaCl içeren saf su ile hazırlanmış çözelti kullanılmış, korozyon deneyleri açık atmosferde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri, Gamry 3000 model PC4/300 mA potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon davranışı potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ile incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ± 1 V arasında voltaj uygulanarak 1 mV/s hızda yapılmıştır. Korozyon deneyleri ısıtılma işleminden önce ve ısıtılma işleminden sonra yapılmıştır. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin korozyon davranışlarına, banyo sıcaklığı, kaplama süresi ve indirgeyici ajan miktarının etkileri araştırılmıştır.

5.6.1. Isıl işlem öncesinde akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin korozyonu

a. Banyo sıcaklığının kaplamanın korozyonuna etkisi



Şekil 5.37. Akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).

Akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.37.'de gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu eğriyle, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu eğriyle, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu eğriyle ve çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu eğriyle gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere banyo çalışma sıcaklığı arttıkça numunelerin korozyon direnci arttığı açıkça görülmektedir. Korozyon direnci en iyi olan A3 kodlu numunedir.

Tablo 5.1. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde önce banyo sıcaklığının etkisi).

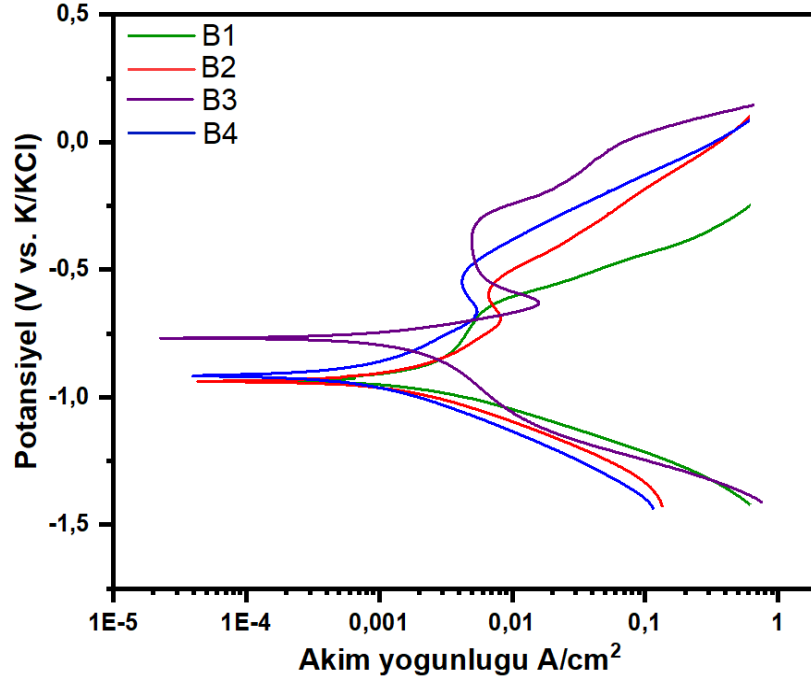
Numune kodu	Isıl işlem öncesi	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
A1	-906	79,8
A2	-872	72,0
A3	-764	39,9
A4	-805	53,2

Şekil 5.37.'de görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.1.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından A1 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

b. Kaplama süresinin kaplamanın korozyonuna etkisi

Akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.38.'de gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu eğriyle, kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu eğriyle, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu eğriyle ve kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu eğriyle

gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere kaplama süresinin etkisi incelenen korozyon dirençleri birbirine daha yakındır. Ancak kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin korozyon direnci diğerlerinden daha iyidir.



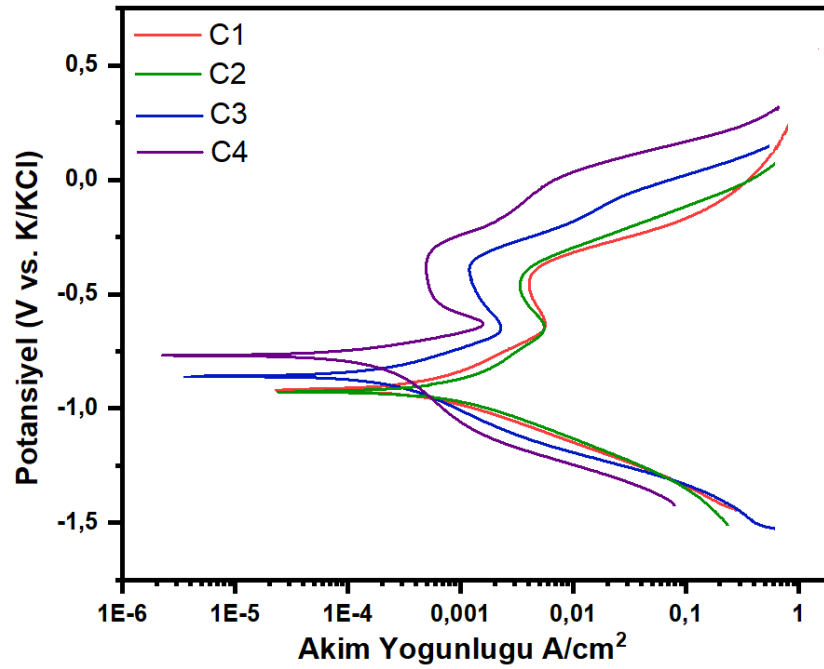
Şekil 5.38. Akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

Şekil 5.38.'de görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.2.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından B1 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlem öncesi kaplama süresinin etkisi).

Numune kodu	Isıl işlem öncesi	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
B1	-912	81,7
B2	-865	68,1
B3	-764	39,9
B4	-843	62,6

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın korozyonuna etkisi



Şekil 5.39. Akımsız Ni-B kaplamaya indirgeyici ajan miktarının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

Akımsız Ni-B kaplamaya indirgeyici ajan miktarının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.39.'de gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu eğriyle, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5 g olan C2 kodlu eğriyle, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 1 g olan C3 kodlu eğriyle ve indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu eğriyle gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere indirgeyici ajan miktarı arttıkça numunelerin korozyon direnci arttığı açıkça görülmektedir. Eğrilerin sola ve potansiyeli de 0 V'a yaklaştıkça korozyon dirençlerinin daha iyi

olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.39.'da anlaşılabacağı gibi korozyon direnci en iyi olan C4 kodlu numunedir.

Tablo 5.3. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemde önce indirgeyici ajan miktarının etkisi).

Numune kodu	Isıl işlem öncesi	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
C1	-903	79,0
C2	-891	77,3
C3	-848	63,8
C4	-764	39,9

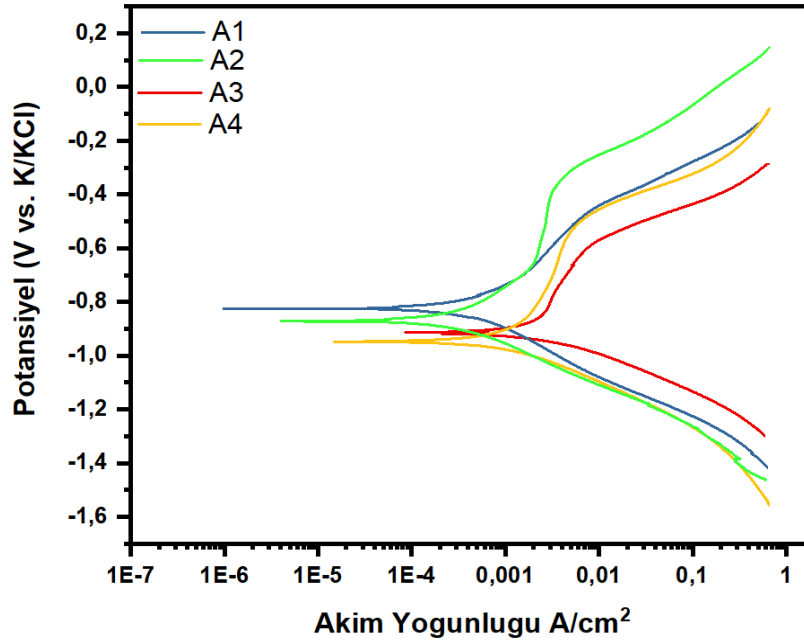
Şekil 5.39.'de görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.3.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından C1 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

5.6.2 Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin korozyonu

Akımsız Ni-B kaplı numunelerin korozyon davranışlarına ısıl işlemde önce ve ısıl işlemde sonra bakılmıştır. Numunelerin ısıl işlemde önceki korozyon dirençleri, 1 saat 400°C de ısıl işlem görmüş numunelerden daha yüksektir. Çünkü korozyon tane sınırlarında başlar ve amorf yapıda tane sınırı yoktur.

a. Banyo sıcaklığının kaplamanın korozyonuna etkisi

Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.40.'da gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu eğriyle, banyo çalışma sıcaklığı 70°C olan A2 kodlu eğriyle, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu eğriyle ve çalışma sıcaklığı 90°C olan A4 kodlu eğriyle gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere 400°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş numunelerin banyo çalışma sıcaklığı arttıkça numunelerin korozyon direncinin düştüğü anlaşılmaktadır. Şekil 5.40.'da anlaşılacağı gibi korozyon direnci en iyi olan numune A1 kodlu numunedir.



Şekil 5.40. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (A1-60°C, A2-70°C, A3-80°C ve A4-90°C).

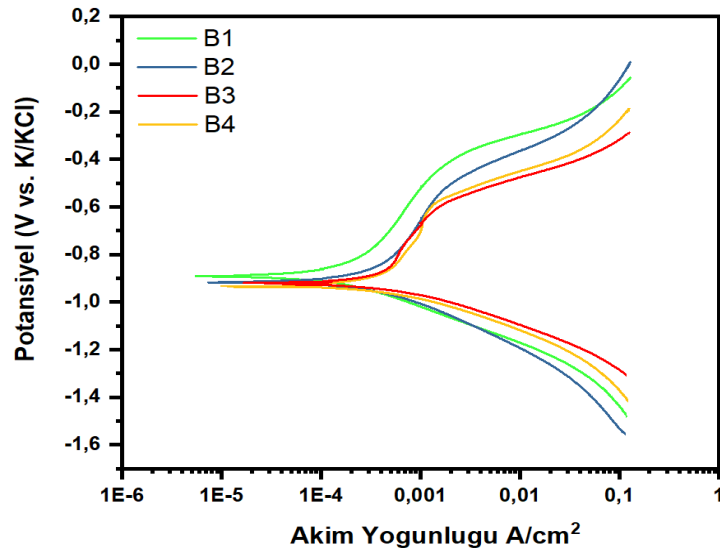
Şekil 5.40.'da görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.4.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, banyo çalışma sıcaklığı 80°C olan A3 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından A3 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon

eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, banyo çalışma sıcaklığı 60°C olan A1 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemten sonra banyo sıcaklığının etkisi).

Numune kodu	Isıl işlem sonrası	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
A1	-923	84,5
A2	-937	89,8
A3	-976	99,4
A4	-960	96,7

b. Kaplama süresinin kaplamanın korozyonuna etkisi



Şekil 5.41. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (B1-20 dk, B2-40 dk, B3-60 dk ve B4-80 dk).

Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya kaplama süresinin etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.41.'de gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu eğriyle, kaplama süresi 40 dk olan B2 kodlu eğriyle, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu eğriyle ve kaplama süresi 80 dk olan B4 kodlu eğriyle gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere kaplama süresi arttıkça numunelerin korozyon direncinin azaldığı açıkça

görülmektedir. Şekil 5.41.'de görüldüğü üzere korozyon direnci en iyi olan numune B1 kodlu olan numunedir.

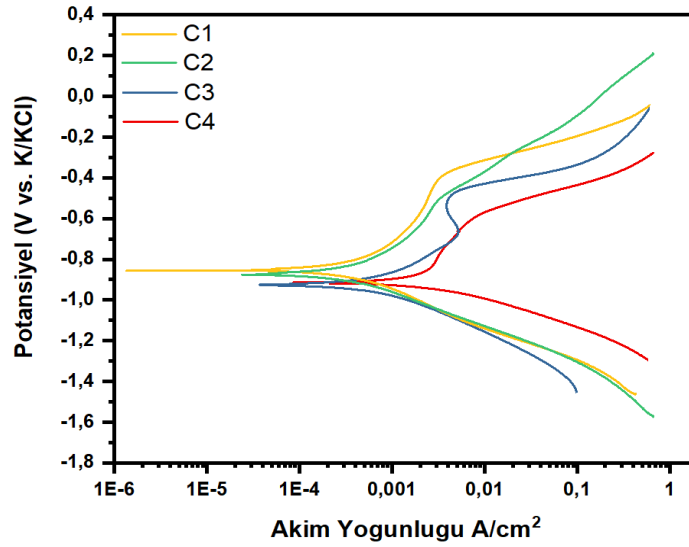
Tablo 5.5. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemden sonra kaplama süresinin etkisi).

Numune kodu	Isıl işlemden sonra	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
B1	-919	82,3
B2	-927	88,6
B3	-976	99,4
B4	-965	97,0

Şekil 5.41.'de görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.5.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, kaplama süresi 60 dk olan B3 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından B3 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, kaplama süresi 20 dk olan B1 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

c. İndirgeyici ajan miktarının kaplamanın korozyonuna etkisi

Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya banyo sıcaklığının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.42.'de gösterilmiştir. Buna bağlı olarak, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu eğriyle, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,5 g olan C2 kodlu eğriyle, indirgeyici ajan miktarı 1 g olan C3 kodlu eğriyle ve indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu eğriyle gösterilmiştir. Dolayısıyla şekilden de anlaşılacağı üzere indirgeyici ajan miktarı arttıkça numunelerin korozyon direncinin azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 5.42.'de görüldüğü üzere korozyon direnci en iyi olan numune C1 kodlu numunedir.



Şekil 5.42. Isıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaya indirgeyici ajan miktarının etkisi ile oluşturulan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (C1-0,25 g/ 250ml, C2-0,5 g/250ml, C3-1 g/250 ml ve C4-2 g/250 ml).

Şekil 5.42.'de görülen polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel eğimleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.6.'de E_{cor} ve I_{cor} değerleri verilmiştir. Bu değerler incelenecek olursa E_{cor} değerleri açısından sıfıra doğru gidildikçe daha soy bölgeye yaklaşıldığı göz önünde bulundurularak, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 2 g olan C4 kodlu numune diğer numunelere göre daha aktif konumdadır. Öte yandan I_{cor} değerleri incelendiğinde, korozyon başladıktan sonra korozyon hızı açısından C4 kodlu numune diğer numunelere göre korozyona daha açık durumdadır. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde akımsız Ni-B kaplanmış, indirgeyici ajan miktarı 250 ml'de 0,25 g olan C1 kodlu numunenin %3,5 NaCl çözeltisinin oluşturacağı korozif etkiye karşı diğer numunelere göre daha dirençli olduğu görülmektedir.

Tablo 5.6. Tafel eğimlerine göre hesaplanan korozyon değerleri (Isıl işlemden sonra indirgeyici ajan miktarının etkisi).

Numune kodu	Isıl işlem Sonrası	
	E_{cor} (mV)	I_{cor} (μ A)
C1	-916	82,0
C2	-931	89,3
C3	-952	95,0
C4	-976	99,4

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Akımsız Ni-B kaplanmış AISI 4140 çeliğin aşınma özelliklerin iyileştirmesi adlı tez çalışmamız sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

1. Bu tez çalışmasında, indirgenme ajanı olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılan, akımsız Ni-B kaplamaların oluşumu ve özelliklerine indirgeyici ajan miktarı, çalışılan banyo sıcaklığı ile kaplama süresinin etkileri açıklanmaktadır.
2. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin morfolojileri incelendiğinde, Ni-B kaplamaların granüler yapıda olduğu ve tipik bir yapısı olan ‘karnabahar yapı’ elde edilmiştir. Bu granüler yapı akımsız Ni-B kaplamaları kayganlaştırır, yüzey temasını azaltarak daha yüksek aşınma direnci elde etmesini sağlar.
3. Elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların kesiti, kaplama süresi, indirgeyici ajan miktarı ve çalışılan banyo sıcaklığı ile arttığı gözlenmiştir.
4. Isıl işlem den önce kaplamaların amorf yapıda olduğu ve 400°C 'de 1 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra numunelerin kristalin yapıda olduğu XRD sonuçları ile açıklanmıştır.

5. Akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin sertliği ısıtıl işleminden önce ve ısıtıl işleminden sonra incelenmiştir. Isıtıl işleminden sonra elde edilen sertlik değerleri ısıtıl işleminden önce elde edilen sertlik değerlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni olarak da ısıtıl işleminden sonra oluşan Ni_2B ve Ni_3B fazlarının oluşumuna atfedilir.
6. Kaplamaların aşınma ve sürtünme katsayıları, sertlik değerleri ile açıklanmıştır. Kaplamaların sertliği arttıkça, aşınma iz mesafeleri düşmüştür. Yani sertlik ile aşınma oranları arasında ters bir orantı vardır. Aşınma iz mesafeleri arttıkça numunelerin aşınma oranlarında arttığı gözlenmiştir. Dolayısı ile aşınma oranı azaldıkça numunelerin sürtünme katsayıları da azalmıştır. Numunelerin ısıtıl işlem gördükten sonra da davranışları bu yöndedir.
7. Akımsız Ni-B kaplı numunelerin korozyon davranışlarına ısıtıl işleminden önce ve ısıtıl işleminden sonra bakılmıştır. Numunelerin ısıtıl işlemden önceki korozyon dirençleri, 1 saat $400^{\circ}C$ de ısıtıl işlem görmüş numunelerden daha yüksektir. Çünkü korozyon tane sınırlarında başlar ve amorf yapıda tane sınırı yoktur.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada AISI 4140 ıslah çeliğinin yüzeyi, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip, akımsız Ni-B kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama banyo sıcaklığının, kaplama süresinin ve indirgeyici ajan miktarının kaplama özellikleri üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bunlara ek olarak pH aralığının kaplama özelliklerine etkisi araştırılabilir.

Bu çalışmada indirgeyici ajan olarak sodyum bor hidrür kullanılmıştır. İndirgeyici ajan olarak DMAB, DEAB veya sodyum hipofosfit kullanılabilir.

Akımsız Ni-B kaplama kullanılarak çeliğin yzeyi kaplanmıştır. Bu kaplama tiri değiştirilip kompozit kaplama yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] V. Vitry, "Electroless Nickel-Boron Deposits : Synthesis, Formation and Characterization; Effect of Heat treatments; Analytical Modeling of the Structural State," no. December, p. 290, 2009.
- [2] Anik M., Körpe E., Baksan B., "Isıl işlemin akımsız Ni-B kaplamanın mikroyapısına, korozyon direncine ve sertliğine etkisi", Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXII, Sayı:2, 2009.
- [3] Soy, U., SiC/B4C takviyeli metal matriks kompozit üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [4] Kahrıman, A., Akımsız nikel kaplamaların endüstride kullanımının geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [5] Serin İ., Akımsız Ni-B kaplamaların tribolojik ve korozif özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme ve İmalat Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [6] Değirmencioğlu, S., Akımsız nikel kaplamanın demir esaslı T/M malzemelerde aşınma dayanımına etkisi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [7] Tubun, N., Nano elmas takviyeli akımsız Ni-B kaplamalar. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [8] Çetinkaya, T., Lityum iyon piller için aktif ve inaktif bileşenli silisyum esaslı nanokompozit anotlar. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2015.
- [9] Akay, I., Mekanik alaşımlandırma ile üretilen Mg₂Ni, Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni, Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni ve Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkisi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.

- [10] Gürlek, Z., Asidik ve bazik akımsız nikel kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [11] Yıldız, R., Akımsız Ni-B kaplamaların 7075 Al alaşımının yorulma davranışına etkisinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme ve İmalat Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [12] Topçu, S., Mekanik alaşımlandırmayla üretilen $Mg_{1.5}(Al_xZr_{0.5-x})Ni$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkisi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [13] <https://www.pfonline.com/articles/electroless-nickel-plating.>, Erişim Tarihi: 13.01.2018.
- [14] Gökkurt, T., Farklı yöntemlerle kaplanan termoplastiklerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [15] Çam, E., Akımsız nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [16] Kaya B., Nano kompozit kaplama. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [17] Çapkın, M., Akımsız kaplama tekniği kullanılarak ASTM A105 kalitede çeliğin nikel kaplanması; mikro yapısına, korozyon direncine ve sertliğine ısıl işlem etkisinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [18] Atabay, E., Havacılık uygulamalarında krom kaplama alternatiflerinin incelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2011.
- [19] Çinka, C., Havacılık ve uzay uygulamalarına yönelik nikel kaplı karbonfiber üretimi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2004.

- [20] Eraslan, S., Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [21] Özden, R., Sıcak haddelenmiş AZ91 magnezyum alaşımı üzerine uygulanan akımsız Ni-P-W kaplamanın korozyon ve aşınma özellikleri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [22] Şen, E., Banyo bileşenlerinin akımsız Ni-B kaplamanın kaplama hızı, bor miktarı ve sertlik değerlerine etkisi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [23] Dil, G., Akımsız nikel fosfor/nikel bor dubleks kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Savunma Teknolojileri Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [24] Erdoğan, M., Toprak işleme endüstrisinde kullanılan çizici kalemlerin mikrodalga toz sinterleme tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, Doktora Tezi, 2011.
- [25] Sarpün, A., Akımsız nikel kaplama tekniğinde banyo tiplerinin etkisinin araştırılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bölümü, 2009.
- [26] Ron Parkinson. Properties and applications of electroless nickel. Nickel Development Institute Technical Series no.10081, 1995, 1.
- [27] D. W. Baudrand. Electroless nickel plating. In Surface Engineering, volume 5 of ASM handbook online. ASM international, 2002.
- [28] Y.S. Huang, X.T. Zeng, I Annergen, and F.M. Liu. Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating. Surface and Coatings Technology, 167:210–211, 2003.
- [29] Patrick Bottari, Franck Robin, and Ron Parkinson. D'ép^ots de nickel chimique: Applications. volume M 1567 of Techniques de l'ing'énieur. 2004.
- [30] Ray Taheri. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. PhD thesis, University of Saskatchewan, 2003.

- [31] Y.W. Riddle and C.E. McComas. Advances in electroless nickel-boron coatings: Improvement of lubricity and wear resistance on surface of automotive components. In Proceeding of the 2005 SAE world Congress, 2005.
- [32] Don Baudrand and Brad Durkin. Automotive applications of electroless nickel. *Metal Finishing*, pages 20–23, 05 1998.
- [33] Jack McCaskie and Suzanne Redding. Successful automotive applications for electroless nickel. *Metal Finishing*, pages 25–27, 04 2008.
- [34] <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-P.php>, Erişim Tarihi: 15.01.2018.
- [35] Yazıcıoğlu, Y., İleri teknoloji kaplamalarının metalik malzemeler üzerinde uygulanması ve fonksiyonel özelliklerinin incelenmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Bölümü, 2007.
- [36] K. Shepardson, “Diffusion and Phase Change During Heat Treatment of Ni-B Coatings on Steel By Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute In partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science In April 2008 Approved : Richard D,” no. April, 2008.
- [37] Riedel A. Electroless nickel plating. Finishing Publication LTD., London, 1989.
- [38] Fabienne Delaunois. les d'ep^ots chimiques de nickel-bore sur alliages d'aluminium. PhD thesis, Facult'e Polytechnique de Mons, 2002.
- [39] Y.W. Riddle and T.O. Bailer. Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys. *JOM*, april:40–45, 2005.
- [40] Qun li Rao, Gang Bi, Qing hua Lu, Hao wei Wang, and Xiao lan Fan. Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process. *Applied Surface Science*, 240:28–33, 2005.
- [41] Volume 3: Alloy Phase Diagrams of ASM handbook online. ASM international, 2005.
- [42] T.S.N. Sankara Narayanan and S.K. Seshadri. Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 365:197–205, 2004.
- [43] Shi Ziyuan, Wang Deqing, and Ding Zhimin. Surface strengthening of pure copper by Ni-B coating. *Applied Surface Science*, 221:32–68, 2004.

- [44] P.S. Kumar and P.K Nair. X-ray diffraction studies on the relative proportion and decomposition of amorphous phase in electroless nickel-boron deposits. *Nanostructured Materials*, 5:183–198, 1994.
- [45] H. Niederprum and H.G. Klein. *Metalloberfläche*, 24:468–474, 1970.
- [46] K. Hari Krishnan, S. John, K.N Srinivasan, J Praveen, M. Ganesan, and P.M. Kavimani. An overall aspect of electroless Ni-P depositions - a review article. *Metallurgical and materials transactions*, 37A:1917–1926, 2006.
- [47] Jeong-Won Yoon, Ja-Myeong Koo, Jong-Woong Kim, Sang-Su Ha, Bo-In Noh, Chang-Yong Lee, Jong-Hyun Park, Chang-Chae Shur, and Seung-Boo Jung. Effect of boron content in electroless Ni-B layer on plating layer properties and soldering characteristics with Sn-Ag solder. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2):73 – 79, 2008.
- [48] I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, and A. Stephen. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 99:117–126, 2006.
- [49] I. Baskaran, R. Sakthi Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, and A. Stephen. Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface and Coatings Technology*, 200:6888–6894, 2006.
- [50] Chwan-Ying Lee and Kwang-Lung Lin. Preparation of solder bumps incorporating electroless nickel-boron deposit and investigation on the interfacial interaction behaviour and wetting kinetics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 8(6):377–383, 1997.
- [51] Chwan-Ying Lee and Kwang-Lung Lin. Materials interaction in Pb—Sn/Ni—P/Al and Pb—Sn/Ni—B/Al solder bumps on chips. *Thin Solid Films*, 229(1):63 – 75, 1993.
- [52] F. Delaunois and P. Lienard. Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 160:139–148, 2002.
- [53] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, and S.K. Seshadri. Electroless nickelboron coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190:115–121, 2005.

- [54] Mustafa Anik, Erhan Körpe, and Esin Sen. Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surface and Coatings Technology*, 202:1718–1727, 2008.
- [55] Marie-Aline Clerc. Morphologie, propriétés tribologiques et rhéologiques des alliages nickel-bore amorphes obtenus par voie chimique. PhD thesis, Université de Besançon, 1986.
- [56] T.S.N. Sankara Narayanan, K. Krishnaveni, and S.K. Seshadri. Electroless NiP/NiB duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82:771–779, 2003.
- [57] J. Takadoum, J. C. Pivin, J. Chaumont, and C. Roque-Carmes. Friction and wear of amorphous Ni-B, Ni-P films obtained by ion implantation into nickel. *Journal of Materials Science*, 20:1480–1493, 1985.
- [58] N. Dadvand, “Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorus Coatings in Basic Solutions By Submitted to the Faculty of the Metallurgical Engineering at Dalhousie University In partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy July 2002.
- [59] K. Brunelli, M. Dabalà, F. Dughiero, and M. Magrini. Diffusion treatment of Ni-B coatings by induction heating to harden the surface of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1):467 – 472, 2009.
- [60] Torhu Watanabe and Yoshimi Tanabe. The lattice images of amorphous-like NiB alloy films prepared by electroless plating method. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24:396–404, 1983.
- [61] A. Contreras, C. León, O. Jimenez, E. Sosa, and R. Pérez. Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel. *Applied Surface Science*, 253:592–599, 2006.
- [62] M. A. Kostyanovskii, Yu. V. Prusov, N. V. Suvorov, N. M. Kulin, and V. N. Flerov. Effect of heat treatment on the structure of chemically deposited nickel with a low boron content. *Zashchita Metallov*, 27:317–320, 1991.
- [63] Hexing Li, Hui Li, Weilin Dai, and Minghua Qiao. Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity. *Applied Catalysis*, A238:119–130, 2003.
- [64] G.F. Kayser and F.X. Kayser. Ni₃B: powder diffraction pattern and lattice parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 233:74–79, 1996.

- [65] B. Oraon, G. Majumdar, and B. Ghosh. Improving hardness of electroless Ni - B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Materials and Design*, 29:1412–1418, 2008.
- [66] Genel, K, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. İçinde: Uygulamalar ve Metal Alaşımlarının İşlenmesi-Orta Karbonlu Çelikler*. 8. Baskı, Nobel Yayınları, Atalay Matbaacılık, 395-396, 2013.
- [67] Özkader, M., *Isıl işlemlerle AISI 4140 çeliğinin abrasiv aşınmasının araştırılması*. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [68] Kesti, E., *Ç-4140 çeliğinin, mikro yapı ve mekanik özelliklerine su verme ortamının etkilerinin araştırılması*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [69] <http://kalitemetalurji.com.tr/urunlerimiz/islah-celikleri/4140-islah-celigi/>., Erişim Tarihi: 15.01.2018.
- [70] Pala, Ö., *Yumuşak çeliğin üzerine Ni-B kaplama uygulaması*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2007.
- [71] T. Durrani, “A study of electroless nickel-boron coating process,” *J. Chem. Soc. Pak.*, Vol. 30, No. 4, 536-540, 2008.
- [72] V. Vitry, A. F. Kanta, and F. Delaunois, “Initiation and formation of electroless nickel-boron coatings on mild steel: Effect of substrate roughness,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 175, no. 3, pp. 266–273, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

İsmail Büyükbayram, 08.06.1993 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlköğretimini İzmir'in Torbalı ilçesinde Fatih İ.Ö.O.'da ve orta öğretimini İzmir'in Dikili ilçesinin Çok Programlı Lisesi'nde 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.