

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMLARINA Ni-B ESASLI  
KAPLAMALARIN UYGULANMASI VE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kübra UÇAR**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ŞEN**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

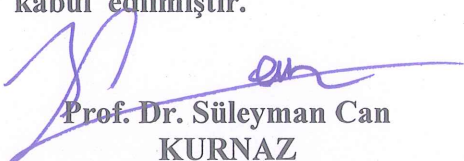
**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMLARINA Ni-B ESASLI  
KAPLAMALARIN UYGULANMASI VE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

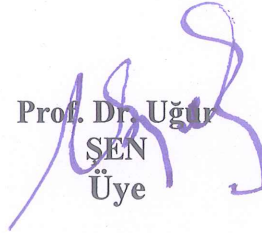
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

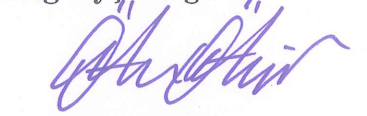
**Kübra UÇAR**

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 31/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Süleyman Can  
KURNAZ  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Uğur  
ŞEN  
Üye

  
Doç. Dr. Özkan  
ÖZDEMİR  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan 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.

Kübra UÇAR

01/05/2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, tez çalışmamın planlanmasından yazılmasına kadar her aşamada yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyletim sırasında laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Eray ABAKAYA'a, ayrıca laboratuvar olanaklarını sunan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, her zaman varlıklarıyla güç olan, tez yazım aşamasında birebir emekleri olan sevgili aileme ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Ebru YILMAZ, Elif YENİLMEZ ve Ahmet BOZKURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xviii
SUMMARY .....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
1.1. Tezin Amacı .....	1
1.2. Tezin Kapsamı.....	1
BÖLÜM 2.	
MAGNEZYUM .....	3
2.1. Magnezyumun Genel Özellikleri .....	4
2.2. Magnezyum Alaşımları ve Sınıflandırılması .....	6
2.3. Magnezyum Alaşımlarının Başlıca Üretim Yöntemleri.....	11
2.4. Magnezyum Alaşımlarının Isıl İşlemi.....	15
2.4.1. Magnezyumun homojenizasyon işlemi.....	17
2.4.2. Magnezyum alaşımlarına uygulanan çökelme sertleşmesi ısıl işlemi.....	21
2.4.2.1. Çözeltiyeye alma ısıl işlemi.....	23
2.4.2.2. Yaşlandırma .....	23
2.4.2.3. Mg-Al-Zn alaşımlarında çökelme işlemi.....	24

### BÖLÜM 3.

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR .....	27
3.1. Giriş .....	27
3.2. Avantajları .....	29
3.3. Akımsız Nikel Kaplamaların Fiziksel Özellikleri .....	30
3.4. Akımsız Nikel Kaplamaların Mekaniksel Özellikleri .....	31
3.4.1. İç gerilme ve sertlik .....	31
3.4.2. Sürtünme ve aşınma .....	31
3.4.3. Korozyon .....	32
3.5. Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri ve Karakteristikleri.....	32
3.5.1. Nikel iyonu kaynağı .....	33
3.5.2. İndirgen maddeler .....	34
3.5.2.1. Sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) banyosu .....	34
3.5.2.2. Dimetilamin boran (DMAB) $-(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_4$ .....	35
3.5.2.3. Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) .....	36
3.5.2.4. Hidrazin- ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ) .....	37
3.5.3. Kompleks oluşturmalar .....	38
3.5.4. Hızlandırıcılar .....	38
3.5.5. İnhibitörler .....	39
3.5.6. Enerji .....	40
3.6. Akımsız Nikel Kaplamalara Etki Eden Faktörler .....	40
3.7. Akımsız Nikel Kaplama Uygulamaları .....	42

### BÖLÜM 4.

AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMA ÖZELLİKLERİ .....	46
4.1. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yapısı .....	47
4.2. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yapısı ve İç Gerilimi .....	48
4.3. Uniform Kaplama Kalınlığı .....	49
4.4. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yüzeğe Bağlanması .....	50
4.5. Akımsız Ni-P Kaplamanın Fiziksel Özellikleri .....	50
4.6. Akımsız Ni-P Kaplamanın Mekanik Özellikleri .....	51
4.7. Sertlik .....	52

4.8. Akımsız Ni-P Kaplamanın Aşınma Özellikleri.....	53
4.9. Akımsız Ni-P Kaplamanın Korozyon Özellikleri .....	55

## BÖLÜM 5.

AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMA ÖZELLİKLERİ .....	56
5.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların Morfolojisi ve Yapısı .....	57
5.1.1. Genel görünüm ve kaplama oranı .....	57
5.1.2. Morfolojisi ve yapısı .....	58
5.2. Akımsız Nikel-Bor Kaplamaların Fiziksel Özellikleri.....	60
5.2.1. Yoğunluk.....	60
5.2.2. Ergime sıcaklığı.....	60
5.2.3. Manyetik özellikler .....	61
5.2.4. Elektriksel özellikler .....	61
5.2.5. Termal iletkenliği .....	61
5.3. Akımsız Nikel-Bor Kaplamaların Mekanik Özellikler .....	61
5.3.1. İç gerilmeler .....	61
5.3.2. Sertlik .....	62
5.3.3. Aşınma direnci .....	64
5.3.4. Korozyon özellikleri.....	64

## BÖLÜM 6.

AKIMSIZ İKİ KATMANLI KAPLAMALAR .....	67
---------------------------------------	----

## BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	69
7.1. Giriş.....	69
7.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar .....	72
7.2.1. Altlık malzeme seçimi ve numune hazırlama .....	72
7.3. Ön İşlemler .....	73
7.4. Kaplama İşlemleri .....	74
7.4.1. Ni-P banyosunun hazırlanması.....	75
7.4.2. Ni-B banyosunun hazırlanması .....	76

7.5. Isıl İşlem Uygulamaları .....	78
7.6. Karakterizasyon Çalışmaları .....	78
7.6.1. Kalınlık ölçümü .....	78
7.6.2. Sertlik ölçümleri .....	80
7.6.3. Yüzey pürüzlülük ölçümü .....	80
7.6.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS incelemesi .....	81
7.6.5. X-Işınları difraksiyon analizi .....	82
7.7. Tribolojik Davranışların İncelenmesi .....	82
7.7.1. Aşınma deneyleri .....	82
7.7.2. Korozyon deneyleri .....	85
BÖLÜM 8.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	87
8.1. Giriş .....	87
8.2. AZ91 Alaşımlarına Ait SEM Mikroyapı İncelemeleri .....	88
8.3. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Karakterizasyonu ...	92
8.3.1. Akımsız Ni-P kaplamaların SEM mikroyapı ve EDS analiz incelemeleri .....	92
8.3.2. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri ve kaplama kalınlıklarının incelemesi ...	95
8.3.3. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların faz analizlerinin incelenmesi .....	107
8.3.4. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri .....	114
8.4. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamalara Ait Sertlik Değerleri .	117
8.5. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Değerlerinin İncelenmesi .....	122
8.6. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Korozyon Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi .....	143
BÖLÜM 9.	
DEĞERLENDİRME VE GENEL SONUÇLAR .....	155

9.1. Öneriler.....	158
KAYNAKÇA.....	160
ÖZGEÇMİŞ .....	167



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AN	: Akımsız Nikel
EDA	: Etilen Diamin
$E_{kor}$	: Korozyon potansiyeli
HVN	: Vickers Sertlik Değeri
$I_{kor}$	: Korozyon akımı
Ni – B	: Nikel Bor
Ni – P	: Nikel Fosfor
Ni – P/Ni – B	: Nikel Fosfor-Nikel Bor İki Katmanlı
XRD	: X Işını Difraksiyonu
HVN	: Vickers Sertlik Değeri

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Magnezyumun kristal yapısı [4]. .....	4
Şekil 2.2. Magnezyum döküm parçası [4]. .....	6
Şekil 2.3. Soğuk kamaralı basınçlı döküm yönteminin sistematik görünüşü [11]. ....	13
Şekil 2.4. Sıcak kamaralı basınçlı döküm yönteminin sistematik görünüşü [11]. ....	14
Şekil 2.5. AZ91 döküm Magnezyum alaşımının mikroyapısı [14]. .....	18
Şekil 2.6. Tüm homojenizasyon prosesi [14]. .....	18
Şekil 2.7. Döküm numunenin dentritik kolları arasında yer alan mikroyapı [14]. ....	19
Şekil 2.8. Saat,18 saat ve 24 saat homojenizasyon sürelerinden sonra numunelerin mikroyapı görüntüleri [14]. .....	19
Şekil 2.9. AZ91D magnezyum alaşımının 430 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca homojenize edilmiş optik mikroskop görüntüsü [16]. .....	20
Şekil 2.10. AZ91D alaşımının üzerine sistematik ısıl işlem prosedürü [18]. .....	21
Şekil 2.11. T6 ısıl işlem prosesi [15]. .....	24
Şekil 2.12. AZ91magnezyum alaşımının SEM mikroyapısı (a-b) döküm, (c) 380°C’de 5 sa ve (d) 410°C’de 10 sa homojenizasyon işleminden sonra [21]. .....	25
Şekil 2.13. AZ91 magnezyum alaşımının (a) 380°C’de 10 saat boyunca homojenizasyon sonrası (b) 410°C’de 10 saat boyunca homojenizasyon sonrası (c) 410°C’de 25 homojenizasyon+200°C’de 25 saat yaşlandırma [21]. .....	26
Şekil 3.1. Akımlı ve akımsız kaplamanın kalınlık homojenliğinin karşılaştırılması akımsız kaplama b) akımlı kaplama [29]. .....	30
Şekil 3.2. Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı [34]. .....	35
Şekil 3.3. Dimetilamin boron yapısı [24]. .....	36
Şekil 3.4. Sodyum borhidrür yapısı [24]. .....	37
Şekil 3.5. Hidrazinin yapısı [24]. .....	38
Şekil 3.6. Sıcaklığın kaplama hızı üzerindeki etkisi [33]. .....	40

Şekil 3.7. Akımsız Nikel fosfor kaplama ile Sodyum hidroksit ve tuzlu su ortamlarında korozyondan koruma için çeşitli kontrol valflerinden biri [31].	43
Şekil 3.8. Kaplanmış pinyon milleri [31].	44
Şekil 3.9. Akımsız nikel kaplanmış bellek diski [31].	45
Şekil 4.1. Ni-P denge diyagramı [34].	48
Şekil 4.2. Çelik altlık üzerine uygulanan akımsız nikel kaplamanın fosfor içeriğinin iç gerilimine etkisi.	49
Şekil 4.3. Kaplama üniformluğunun karşılaştırılması [31].	50
Şekil 4.4. Akımsız nikel kaplamada Fosfor miktarına bağlı olarak dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi [32].	52
Şekil 4.5. Akımsız nikel kaplamanın sertliği üzerinde bileşimin etkisi [31].	53
Şekil 4.6. Sertlik üzerinde fosfor içeriğinin ve bir saatlik ısıtılma işleminin etkisi [31].	53
Şekil 4.7. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamada aşınma dayanımı üzerinde Fosfor etkisi [40].	54
Şekil 4.8. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamada aşınma dayanımı üzerine ısıtılma işlem sıcaklığının etkisi [40].	54
Şekil 5.1. Nanokristalin Ni-B kaplama görünümü [43].	58
Şekil 5.2. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların kaplama hızı- süre ilişkisi.	58
Şekil 5.3. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların kesit ve yüzey görünümü [44].	59
Şekil 5.4. Ni-B denge faz diyagramı [34].	60
Şekil 5.5. Akımsız Nikel-Bor kaplamalarda Bor içeriğinin sertlik üzerindeki etkisi [42].	63
Şekil 5.6. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların ısıtılma işlem zamanı ve sıcaklığının sertlik üzerinde etkisi [42].	63
Şekil 5.7. Akımsız Nikel-Bor ile kaplanmış çeliğin tafel eğrisi (II) kaplama numunesi, (III) 250°C ısıtılma işlem sonrası kaplanmış numune (IV) 400°C'de ısıtılma işlem sonrası kaplanmış numune [44].	66
Şekil 7.1. Deneysel çalışmaların süreç akım şeması.	71
Şekil 7.2. T6 ısıtılma işleminin gerçekleştirildiği pota ve ısıtılma fırını.	72
Şekil 7.3. Struers zımpara ve parlatma makinası.	73
Şekil 7.4. Ön İşlem adımları.	74
Şekil 7.5. Nikel Fosfor banyosu ve deney numuneleri.	76



Şekil 7.6. Nikel Bor banyosu ve deney numunesi. ....	78
Şekil 7.7. Struers marka bakalit cihazı ve gömülmüş numune. ....	79
Şekil 7.8. Nikon Epiphot 200 optik mikroskop.....	79
Şekil 7.9. FutureTech FM 700 marka mikrosertlik ölçüm cihazı. ....	80
Şekil 7.10. TR200 Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı. ....	81
Şekil 7.11. Taramalı elektron mikroskopu (SEM). ....	81
Şekil 7.12. Rigaku Xray Diffractometer X-ışını difraksiyon analiz cihazı. ....	82
Şekil 7.13. ASTM G99 standardına göre üretilmiş Ball on Disk aşınma cihazı ve aşınma numunesi. ....	84
Şekil 7.14. Huvitz HR-SPLG4 marka profilometre cihazı. ....	84
Şekil 7.15. Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre. ....	86
Şekil 8.1. AZ91D döküm alaşımı (a) Kaplamadan önce (b) Kaplama sonrası görüntüleri. ....	87
Şekil 8.2. AZ91D alaşımı için yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (Döküm hali).....	88
Şekil 8.3. AZ91D alaşımı için homojenleştirme + su verme işlemine tabi tutulmuş numunelerin a) SEM mikroyapı, b) EDS analiz ve c) optik mikroyapı görüntüleri. ....	89
Şekil 8.4. AZ91 alaşımı için T6 işlemine tabi tutulmuş numunelerin a) SEM mikroyapı görüntüsü, b) EDS analizi ve c) optik mikroyapı görüntüsü.....	91
Şekil 8.5. Döküm AZ91D magnezyum alaşımının akımsız Ni-P kaplamaya ait (a-b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c) EDS analizi. ....	92
Şekil 8.6. T6 İşlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımının akımsız Ni-P kaplamaya ait a-b) yüzey SEM görüntüleri, c) EDS analizi.....	94
Şekil 8.7. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 80°C sıcaklık ile (a-c) 30Dk, (d-f) 60Dk ,(g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlıkları, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	96
Şekil 8.8. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90°C sıcaklık ile (d-f) 60Dk, (g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	97

Şekil 8.9. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90°C sıcaklık ile (d-f) 60Dk, (g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	98
Şekil 8.10. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 80, C sıcaklıkta 30 Dk (a-c), 60Dk (d-f) ,90Dk (g-h) sürelerde kaplamalara ait tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	101
Şekil 8.11. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 85, C Sıcaklıkta 30Dk (a-c), 60Dk (a-c) ,90Dk (a-c) sürelerde kaplamalara ait yüzey SEM, kesit görüntüleri ve EDS analizi.....	102
Şekil 8.12. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90, C sıcaklıkta 30Dk (a-c), 60Dk (a-c) ,90Dk (a-c) sürelerde kaplamalara ait yüzey SEM, kesit görüntüleri ve EDS analizi.....	103
Şekil 8.13. Döküm AZ91D altlık üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabaka kalınlığı değişimi. ....	105
Şekil 8.14. T6 işlem görmüş AZ91D altlık üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabaka kalınlığı değişimi. ....	105
Şekil 8.15. T6 işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımının XRD analiz sonuçları. ....	107
Şekil 8.16 Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	108
Şekil 8.17 Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	108
Şekil 8.18 Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	109

Şekil 8.19 T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	109
Şekil 8.20 T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	110
Şekil 8.21 T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	110
Şekil 8.22 Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	111
Şekil 8.23 Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	111
Şekil 8.24. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90°C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	112
Şekil 8.25 T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	112
Şekil 8.26. T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	113
Şekil 8.27 T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.....	113
Şekil 8.28. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı AZ91D magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri değişimi grafiği. ....	115
Şekil 8.29. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak döküm AZ91D Magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B	

kaplamaların (a) ısıtıl işlem öncesi (b) ısıtıl işlem sonrası sertlik değerlerindeki değişim. ....	119
Şekil 8.30. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağılı olarak T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların (c) ısıtıl işlem öncesi (d) ısıtıl işlem sonrası sertlik değerlerindeki değişim. ....	119
Şekil 8.31. AZ91D alaşım altlık malzemelere uygulanan Sürtünme Katsayısı – mesafe grafiğı; a) Döküm AZ91D magnezyum alaşımı b) T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımı. ....	122
Şekil 8.32. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D alaşım altlık malzemeye uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaya ait Sürtünme Katsayısı – mesafe grafiğı; a) ısıtıl işlem öncesi b) ısıtıl işlem sonrası. ....	124
Şekil 8.33. T6 ısıtıl işlem üzerine uygulanmış akımsız Nikel-Fosfor/Nikel-Bor Kaplamaların Sürtünme katsayısı – Uygulanan Yük grafiğı. ....	124
Şekil 8.34. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin profilometre görüntüleri. ....	127
Şekil 8.35. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin profilometre görüntülerine bağılı olarak derinlik ölçümleri. ....	128
Şekil 8.36. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıtıl işlem sonrası profilometre görüntüleri. ....	129
Şekil 8.37. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıtıl işlem sonrası profilometre görüntülerine bağılı olarak derinlik ölçümleri. ....	130
Şekil 8.38. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın uygulanan Yük- Aşınma oranı grafiğı. ....	131
Şekil 8.39. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin SEM ve optik mikroyapı görüntüleri. ....	133

Şekil 8.40. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 2,5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri. ....	134
Şekil 8.41. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri. ....	134
Şekil 8.42. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 7,5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri. ....	135
Şekil 8.43. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 10 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri. ....	136
Şekil 8.44. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıtıl işlem sonrası SEM ve optik mikroyapı görüntüleri. ....	140
Şekil 8.45. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtıl işlem sonrası 2,5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri. ....	141
Şekil 8.46. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtıl işlem sonrası 5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri. ....	141
Şekil 8.47. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtıl işlem sonrası 7,5 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri. ....	142
Şekil 8.48. T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtıl işlem sonrası 10 N yük altında Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri. ....	142

Şekil 8.49. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık alaşımının potansiyel-akım (Tafel) diyagramı.....	144
Şekil 8.50. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı. ....	144
Şekil 8.51. %20 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> içeren bir ortamda korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı. ....	145
Şekil 8.52. Hacimce %10 HCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı. ....	145
Şekil 8.53. Hacimce %10 HCl, %20 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AZ91D alaşımı ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) eğrisi. ....	146
Şekil 8.54. Kaplanmamış AZ91D alaşımın ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM görüntüsü, (b-c) bölgelere göre EDS analizleri.....	150
Şekil 8.55. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri.....	151
Şekil 8.56. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin hacimce %20 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-c) bölgelere göre EDS analizleri.....	151
Şekil 8.57. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin hacimce %10 HCl ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-d) bölgelere göre EDS analizleri. ....	152

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Magnezyum elementinin başlıca özellikleri. ....	5
Tablo 2.2. Magnezyumun diğer malzemelerle mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....	5
Tablo 2.3. Magnezyum elementine ilave edilen alaşım elementlerinin ASTM sisteminde. ....	6
Tablo 2.4. Yaygın kullanılan Magnezyum alaşımları ve % alaşım element içerikleri.....	11
Tablo 2.5. Magnezyum alaşımları ile döküm yöntemlerinin kıyaslanması. ....	15
Tablo 2.6. Magnezyum alaşımlarına sıklıkla uygulanan ısıt işlemler.....	16
Tablo 2.7. Magnezyum alaşımların ait çözeltiye alma ısıt işlem sıcaklıkları ve tutma süreleri. ....	22
Tablo 2.8. AZ91D magnezyum alaşımının farklı adımlarda mekanik özellikleri.	22
Tablo 3.1. Akımsız Nikel kaplamaların genel uygulamaları. ....	28
Tablo 3.2. Akımsız nikel kaplamaların alt kaplama ve ısıt işlem görmüş koşullarda Fosfor içeriğine bağlı olarak sertlik değerleri.....	32
Tablo 3.3. Akımsız kaplama çözeltilerinde kullanılan redükleyici maddelerin özellikleri. ....	34
Tablo 4.1. Fosfor ve Nikel elementlerinin özellikleri. ....	47
Tablo 7.1. AZ91 altlık malzemeye ait kimyasal bileşimi. ....	72
Tablo 7.2. Akımsız Ni-P kaplamanın banyo bileşimleri ve operasyon parametreleri. ....	75
Tablo 7.3. Akımsız Ni-B kaplamanın banyo bileşimleri ve operasyon parametreleri. ....	77
Tablo 7.4. Ball on Disk aşınma testi uygulama parametreleri. ....	83
Tablo 8.1. T6 ısıt işlemi uygulanmış ve döküm AZ91D altlık malzemenin sertlik değerleri. ....	117

Tablo 8.2. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine yapılan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın farklı sıcaklık parametrelerinde gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrası Mikro-sertlik değerleri. ....	118
Tablo 8.3. T6 işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine yapılan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın farklı sıcaklık parametrelerin de gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrası Mikro-sertlik değerleri. ....	118
Tablo 8.4. Kaplanmamış AZ91D alaşımı ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon potansiyeli (Ekor) ve korozyon akımı (Ikor) değerleri.....	144





## ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız Kaplama, Aşınma, Korozyon, Sürtünme

Magnezyum alaşımları hafif ve mukavemetli olmaları sebebiyle son yıllarda tercih gören alaşımlardan biridir. Ancak korozyon ve oksidasyon dirençleri oldukça düşük alaşımlardır. Bu sebeple son yıllarda Magnezyum alaşımlarının yüzey performanslarını artırmak için çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine çift katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların elektrokimyasal olarak kaplanabilirliği ve özelliklerinin araştırılması planlanmıştır. Magnezyum alaşımları korozyon dayanımı düşük bir malzeme olduğundan dolayı, akımsız kaplama sırasında oluşan galvanik etki ile korozyon özelliklerini kötü anlamda etkilemekte ve kaplama sürecini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine kaplama gerçekleştirilmeden önce ilk olarak T6 ısıtıl işlemi uygulanmaktadır. Isıtıl işlem prosesi çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemi şeklinde iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Çalışma kapsamında AZ91D Magnezyum alaşımının hem döküm hali, hem de T6 ısıtıl işlemi görmüş hali olarak iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama iki aşamada üretilmiştir. Her iki kaplama türünün AZ91D Magnezyum alaşımı üzerindeki etkileri farklı olduğundan, kaplama işlemi iki ayrı banyo kullanılarak üretilmiştir. Hazırlanan bu banyoların zaman ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek kaplamanın özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Kaplama sonrası, malzeme yüzeyleri taramalı elektron mikroskopunda incelenmiş ve EDS analizi alınarak, kaplama üzerindeki kimyasal bileşim tespit edilmiştir. İki altlık türü üzerine de gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların ayrı ayrı karşılaştırılmalı olarak sertlik, aşınma, korozyon dirençleri ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri araştırılmıştır. Korozyon deneyi sonucunda AZ91D alaşımına göre daha üstün koruma sağlayan kaplamalar kendi içlerinde mukayese edilmiştir. Diğer karakterizasyon çalışmaları sonucunda ise, kaplamalar içerisinde en iyi aşınma direncini, en düşük yüzey pürüzlülük değerini, en yüksek sertlik ve en homojen yapıyı sergileyen kaplama parametreleri tespit edilmiştir.

# **APPLICATION OF Ni-B BASED COATING ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY AND EXAMINATION OF ITS CHARACTERISTICS**

## **SUMMARY**

Keywords: Elektroless Coating, Wear, Friction, Corrosion

Magnesium alloys are one of the most preferred alloys in recent years due to their light and strength. However, corrosion and oxidation resistance are very low alloys. Therefore, in recent years, many studies have been carried out to increase the surface performance of the magnesium alloys.

In this study, it is planned to investigate the electrochemical coating and properties of double layer Ni-P/Ni-B coatings on AZ91D Magnesium alloy. Magnesium alloys with a low corrosion resistance material. Because of their galvanic effect during the electroless coating, it affects the corrosion properties badly and makes the coating process difficult. For this reason, T6 heat treatment is applied firstly before the coatings on AZ91D magnesium alloys. The heat treatment process is carried out in two stages as the solute solution and aging process. Duplex Ni-P/Ni-B coating was produced in two stages as cast and T6 heat-treated AZ91D Magnesium alloy. Since the effects of both coating types on the AZ91D Magnesium alloy are different, the coating process is produced using two separate bathrooms. The time and temperature parameters of the prepared baths were changed and their effects on the properties of the coatings were investigated.

After plating, coating surfaces were examined by scanning electron microscope (SEM) and the chemical composition of the coating layer was determined by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analysis. A comparison of duplex Ni-P/Ni-B coatings, which were performed on two types of substrates, were investigated for hardness, wear, corrosion resistance and surface roughness measurements. As a result of the corrosion test, the coatings which have superior protection compared to the AZ91D alloy have been compared within themselves. Other characterization studies showed that the coating parameters that exhibit the best wear resistance, the lowest surface roughness value, the highest hardness and the most homogeneous structure in the coatings were determined.

# **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

## **1.1. Tezin Amacı**

Bu çalışmanın amacı; AZ91D alaşımının hem döküm hali, hem de çökeltme sertleştirilmesi işlemi uygulanmış hali olarak üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama yapabilmek için en uygun banyo parametrelerinin tespit edilmesi ve karakterizasyonun yapılmasıdır. AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine kaplama yapılmasının zor olması sebebiyle, bu çalışmada hem Ni-P hem de Ni-B'un üst üste kaplandığı iki katmanlı yöntem bu çalışmada incelenmiştir. Döküm AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine ısıtma işlemi gerçekleştirilerek alaşım mikro yapısının kaplamaya etkileri gözlemlenerek, daha homojen bir yapı, yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip bir kaplamanın elde edilmesi hedeflenmiştir. Hem döküm, hem de T6 çökeltme sertleşmesi ısıtma işlemi görmüş alaşımlama uygulanmış kaplamaların değişen sıcaklık ve süre parametrelerine göre mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

## **1.2. Tezin Kapsamı**

Magnezyum alaşımları, alaşımlar arasında uygulama olarak akımsız kaplamanın yapıldığı en geniş kullanım alanı bulan bir alaşım grubudur. Ancak alaşımın yüzeyinde oluşan magnezyum-oksit filminin atmosferik şartlarda dahi yeteri kadar koruyucu özelliği bulunmamaktadır. Bu alaşımlar mukavemet/ağırlık oranları bakımından özellikle havacılık gibi kritik uygulamalarda çok önemli rol oynamaktadır. Bu sebeple akımsız kaplamanın, AZ91D Magnezyum alaşımının pek çok uygulamada kullanımını geliştirerek yapıya katkı sağladığı söylenebilir. İki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın sağladığı en büyük avantajı korozyon dayanımı, yüksek sertlik, aşınma direnci, sürtünmeyi azaltması ve lehmlenebilirlik gibi özellikler kazandırmasıdır. Geniş bir kullanım alanı bulunan AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız

Ni-P/Ni-B kaplamalar havacılık sektöründe rulman yataklarında, otomotiv sektöründe disk fren pistonları ve petrokimya alanında basınç tüplerinde vb. uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine kaplama yapılmadan önce ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu alaşıma çökelme sertleşmesi uygulanarak sertleştirilmektedir.

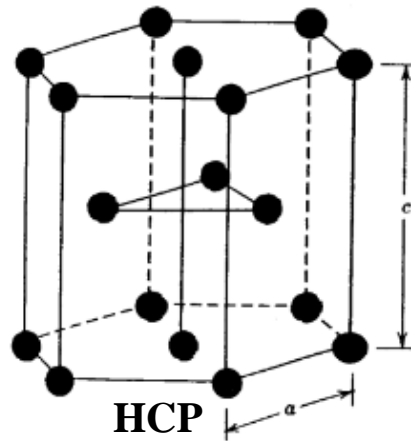
Hem döküm hem de T6 ısıtılma işlemi görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama amorf yapıda bulunur, belirlenen sıcaklık ve süre parametrelerinde tavlandıktan sonra kristalize olmaya başlar. Kaplamalar kristalize olduktan sonra sertliğinde ve aşınma direncinde ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Hem döküm hem de T6 ısıtılma işlemi görmüş AZ91D Magnezyum alaşımındaki değişim ve bununla birlikte kaplamanın özelliklerindeki değişimler göz önünde bulundurularak sistem için en uygun süre-sıcaklık belirlenmiştir. Ayrıca, T6 ısıtılma işlemi görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamaların gerçekleştirildiği kaplanmış malzemelerle ve kaplanmamış ana malzeme ile aşınma direnci açısından karşılaştırma yapılmıştır. Daha sonra bu numunelerin kaplanmış hali ve kaplamanın kristalize olmuş hali olarak kendi aralarında aşınma direnci açısından kıyaslanması gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri potansiyostat/galvanostat korozyon hücresinde hem asidik ortamda hem de NaCl tuz çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri sonucunda korozyon davranışları polarizasyon eğrileri çıkarılarak her iki ortama göre kıyaslanmıştır. Özellikle HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asidik çözeltisinde yapılan deneyler sonucunda numunelerin ne hızla korozyona uğradığı ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaya etkisinin ne olduğu karşılaştırılmıştır. NaCl çözeltisinde de yapılan deneyler için oluşturulacak polarizasyon eğrilerinin iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunede daha iyi performansa sahip olması beklenmektedir. Korozyon deneyleri sonucunda tafel eğrileri çıkarılarak numuneler kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

XRD analiziyle kaplamalarda tavlama sonrasında oluşan fazlar belirlenmiş ve bu fazların mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. MAGNEZYUM

Geçmişte Magnezyum I. Dünya Savaşı'nda ve II. Dünya Savaşı'nda yaygın bir şekilde kullanılmış, ancak nükleer endüstrisindeki uygulamalarının yanı sıra, metal ve askeri uçaklarda kullanıldıktan daha sonra ilgileri azalmıştır. Ancak zamanla araç bileşenlerinin ağırlığının azaltılması zorunluluğu, Magnezyum için yenilenen ilgiyi tetiklemiştir. Önümüzdeki 10 yılda büyüme oranının yıllık %7 olduğu tahmin edilmektedir [1].

Magnezyum 1774 yılında keşfedilen toprak içerisinde %2'lik bulunma yüzdesiyle en çok bulunan 6 ncı elementtir. Neticesinde bileşikleri tüm dünyada yaygın bir şekilde bulunabilmektedir [2]. Magnezyum 1,74 g/cm<sup>3</sup> lük yoğunluğu ile Alüminyumla neredeyse aynı dayanım değerlerine sahiptir (200-250 MPa) [3]. Ağırlık olarak Magnezyum elementi Alüminyum (Al)'dan %36, çelikten ise %78 daha hafiftir [3]. Oda sıcaklığında magnezyum ve alaşımları hegzagonal yapıda olduğundan dolayı deforme olması zordur. Bu yapı düşük sıcaklıklarda daha az kayma sistemine sahip olduğundan dolayı deforme olma yeteneğini kısıtlar. Magnezyum düşük bir erime sıcaklığına sahiptir. Bununla birlikte kimyasal ve deniz ortamlarında korozyon direnci zayıftır [4].



Şekil 2.1. Magnezyumun kristal yapısı [4].

## 2.1. Magnezyumun Genel Özellikleri

Magnezyum yüksek özgül ısı kapasitesi, düşük yoğunluklu ve yüksek ses absorpsiyonu sayesinde birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir bir metaldir. Saf Magnezyumun diğer özelliklerinin yanı sıra dayanıklılığı sınırlıdır ve genellikle dayanıklılığını geliştirmek için alaşımlanır [5]. Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca önemli ölçüde azaltılmış başlıca dezavantajları, yüksek sıcaklıklarda mikroyapısal kararlılık ve zayıf korozyon dayanımıdır. Özellikle galvanik korozyon hala önemli bir problemdir [5].

Daha yüksek sıcaklıklarda diğer kayma düzlemleri hareket halinde bulunur. Bu nedenle Magnezyum alaşımları genellikle 340 ile 510 °C arasındaki sıcaklıkta deforme edilir [6]. Hagzagonal yapısı 650°C'de erime noktasına kadar korunur [2]. Bu yapıyı sağlayan diğer bir özellikte mekanik özellikler için anizotropi olmasıdır. Soğuk şekillendirme zor olduğundan dolayı, döküm Magnezyum parçaları üretmek için en uygun yöntem haline gelir [6]. Şekil 5.1.'de farklı yapısal malzemelerin yoğunlukları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. Magnezyum elementinin başlıca özellikleri [2].

Sembol	Mg
Element Sınıflandırılması	Alkali toprak elementi
Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı	24.3050
Atom Hacmi	14 cm <sup>3</sup> /mol
Atom Çapı	0.160 nm
İyon Çapı	0.072 nm
Değerlilik	+2
Kristal Yapı	Hekzagonal sıkı paket (HSP)
Yoğunluk (20°C)	1.738 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Sıcaklığı (°C)	(650+1) °C

Tablo 2.2. Magnezyumun diğer malzemelerle mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [6].

Mekanik Özellikleri	$\alpha/\beta$ Ti alaşımı	AISI 4000 çelik serisi	Alüminyum alaşımı	Magnezyum alaşımı	Gri Dökme Demir
Sertlik, Brinell	290-411	121-578	28-79	30-600	131-550
Sertlik, Vickers	304-480	36-700	29-89	59-100	161-321
Max, Çekme mukavemeti (MPa)	825-1,580	450-1,970	90-295	90-1,070	118-448
Akma sınırındaki (MPa)	759-1,410	275-1,860	31-285	21-460	65.5-172
Kopma uzaması (%)	3-18	8-34	1-40	1-75	-
Elastik Modülü (Gpa)	105-125	196-213	68.9-70	38-120	62.1-162
Basmadaki akma sınırı (MPa)	860-1,280	1650-1,800	0,552-4,60	21-448	572-1,380
Poison oranı	0,310-0,342	0,270-0,300	0,330-0,350	0,270-0,350	0,240-0,330
Yorulma Dayanımı Sınırı (MPa)	140-1,160	138-772	48,3-110	30-235	68.9-207
Kayma Elastik Modülü (MPa)	41-48,3	75-82	0,0483-26	16.3-48	27-65.5

Magnezyum alaşımları mühendislik uygulamaları için kullanışlıdır. İyi mukavemet, süneklik ve sürünme özelliklerine sahiptirler. Magnezyum ayrıca elde tutulan cihazlar (zincirli testereler, elektrikli el aletleri, çit makası) gibi birçok üründe, otomobillerde (direksiyon simidleri ve kolonlar, koltuk çerçeveleri, şanzıman kutuları, krank gövdesi, şanzıman gövdeleri) kullanılmaktadır. Ayrıca video-bilgisayar-iletişim cihazlarında da kullanılmaktadır [4]. Döküm magnezyum ve alaşımları genellikle havacılık uygulamalarında kullanılmaktadır. Alüminyum ve diğer metallerle göre belirgin bir ağırlık kazancı sağlamaktadır.



Şekil 2.2. Magnezyum döküm parçası [4].

## 2.2. Magnezyum Alaşımları ve Sınıflandırılması

Magnezyum alaşımlarının tanımlanması dünya çapında genel olarak ASTM sisteminde standartlaştırılmıştır. İlk olarak her alaşım, ana alaşım elementlerini gösteren harflerle tanımlanır. Ardından her bir ana alaşım elementinin ağırlıkça yüzde değerlerini göstermektedir. En son bölüm alaşımın kendi içinde tanımlamasıdır. Tablo 2.2.'de mevcut her bir alaşım elementinin harf tanımlaması görülmektedir. Çoğu durumda, bu harfler malzemenin saflık derecesini temsil etmektedir. Örneğin, AZ91D alaşımı %9 Alüminyum (A) ve %1 çinko (Z) oranına sahip bir alaşımdır. Karşılık gelen DIN gösterimi  $MgAl_9Zn_1$  şeklindedir [7].

Kısaltma harfi	Alaşım elementi	Kısaltma harfi	Alaşım elementi
A	Alüminyum	M	Manganez
B	Bizmur	N	Nikel
C	Bakır	P	Kurşun
D	Kadmiyum	Q	Gümüş
E	Nadir Elementler	R	Krom
F	Demir	S	Silisyum
h	Toryum	T	Kalay

Magnezyum alaşımlarının ortaya çıkmasından bu yana, farklı alaşım elementleriyle saf Magnezyumun özelliklerini etkilemek için çok çaba harcanmıştır.

Uzun yıllar önce başlayan ve günümüzde de devam eden çalışmalar sonucunda bazı Magnezyum alaşımları geliştirilmiştir [7].



Bu alaşımlardan en yaygın olarak kullanılan Mg-Al ikili sistemidir. Ek olarak Alüminyumun katılmasının temel nedeni mukavemeti iyileştirmek, korozyon dayanımı ve sürünme direncini geliştirmek olarak özetlenebilir. Bu alaşımlardan en yaygın olarak kullanılan AZ91 alaşımıdır [8].

Magnezyum alaşımlarının kolay işlenebilirliği ile düşük ağırlıklı malzemeler için tercih edilme sebebi olmasına rağmen, alüminyum ve polimerik malzemeler ile yarışmamaktadır. Bunun sebebi, düşük maliyetlerde piyasaya sunulamaması ve tatmin edici mekanik özelliklerin sağlanamaması oluşturmaktadır. Bu nedenle halen araştırmacılar tarafından Magnezyum alaşımları üzerine çalışmalar sürmektedir [8]. Bu çalışmaların konu başlıkları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Hızlı Soğuma
- Üretim teknolojileri
- Geri Dönüşüm
- Kompozitler
- Korozyondan Korunma [8].

Bu konu başlıklarının takibinde Magnezyum alaşımları konusunda araştırmacıların amacı da aşağıdaki maddeler ile özetlenebilir [8]:

- Öncelikli malzemelerin düşük maliyetle üretilebilmesi
- Alaşım çeşitlerinin artırılması ki bu sürünme davranışının geliştirilmesi ve spesifik ağırlığın düşürülmesi için gereklidir.
- Yeni kaplama teknikleri ile korozyon dayanımını artırmak
- Hızlı soğuma proseslerinden faydalanma
- Magnezyum matrisli kompozitlerin kullanım alanlarının yaygınlaştırılması

Magnezyum alaşımlarının tercih edilme sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Tüm metalik malzemelerin içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olması
- Yüksek spesifik mukavemet

- Basınçlı döküme uygun iyi dökülebilirlik
- Kontrollü atmosfer altında iyi kaynaklanabilirlik
- İyileştirilmiş korozyon direnci
- Yüksek kesme hızında kolay işlenebilirlik sağlaması
- Polimerik malzemelerle kıyaslandığında, iyi mekanik özellik, elektrik ve termal iletkenliğin daha iyi olması, geri dönüşüm [8].

Magnezyum alaşımlarının kullanımını sınırlayan bazı dezavantajları ise şöyledir:

- Düşük elastik modülü
- Düşük süneklilik ve tokluğa sahip olması
- Kimyasal reaksiyonun yüksek olması
- Bazı uygulamalarda sınırlı korozyon direnci
- Döküm sırasında fazla çekilme boşluğu oluşturması [8].

Bazı özelliklerin iyileştirilmesi için alaşımlama tekniklerinin kullanılması mümkün olamamaktadır. Bu durumda fiber takviyesiyle kompozit üretimine başvurulabilir. Magnezyumun alaşım elementlerini çözmesi sınırlıdır. Bu da mekanik özelliklerin ve kimyasal davranışların geliştirilmesi olasılığını kısıtlayabilmektedir. Yeni üretim ve çalışma teknikleri bu durumu değiştirmeye başlamaktadır [9].

Alaşım elementlerinin Magnezyuma etkileri incelenmiştir. Yaygın olarak kullanılan magnezyum alaşımları ve bileşenleri aşağıda sıralanmıştır.

Alüminyum (Al), Magnezyumda olumlu etkiye sahip olduğu için, en yaygın kullanılan alaşımlardan biridir. Alüminyumun ilave edilmesinin sonucunda sertlik ve mukavemet artar. Aynı zamanda dökülebilirlik yeteneğini geliştirir. Ağırlıkça %6'dan fazla alüminyum içeren alaşımlar ısı işleme tabi tutulabilmektedir [10].

Berilyum (Be), ergiyik içerisine küçük miktarlarda eklenebilen bir alaşım elementidir (<30 ppm). Berilyum ilavesi kaynak, ergitme ve döküm gibi prosesler sırasında yüzey oksidasyonunu önemli ölçüde azaltmaktadır [10].

Kalsiyum (Ca), tane küçülmesinde pozitif etki yapar ve sürünme direncini artmasına yardımcı olur.

Ayrıca Magnezyum alaşımlarının korozyon direncini, termal ve mekanik özelliklerini de artırabilir. Kalsiyum döküm alaşımlarına katıldığında ergiyik oksidasyonunu azaltır. Mevcudiyeti Magnezyum levhanın iyi haddelenmesi ile sonuçlanır. Ancak miktarı %0,3'ü aşarsa kaynak sırasında çatlaklara eğilimli hale gelmektedir [10].

Seryum (Ce), elementinin eklenmesi ile (sadece %0,2) magnezyumun kopma uzamasında önemli ölçüde artışa sebep olur. Magnezyum alaşımında seryumun varlığı yeniden kristalleşme sırasında tekstürlerin yapısını değiştirerek plastik deformasyon kabiliyetini artırdığı belirlenmiştir. Ek olarak seryumun ilave edilmesi akma dayanımını azalttığı ve kararsız yapının başlamasını geciktiren çalışmanın sertlik oranını artırdığını göstermiştir [10].

Bakır (Cu), Magnezyum içerisinde katı çözünürlüğü sınırlıdır. Magnezyum ile bakır reaksiyon girerek  $Mg_2Cu$  intermetalik bileşimini oluşturmaktadır. Çalışmalar bakır aynı zamanda hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda mukavemetin artırılmasına yardımcı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte süneklilik ve korozyon direnci olumsuz yönde etkilenmektedir [10].

Demir (Fe), Magnezyum alaşımlarında korozyon direncini kötüleştirdiği için, bu tip alaşımlarda zararlı bir etkiye sahiptir. Korozyon direncine karşı en iyi koruma için izin verilen üst limit %0,005 demir içeriğine sahiptir [10].

Lityum (Li), magnezyum içerisinde nispeten yüksek bir katı çözünürlüğüne sahiptir (Atomsal olarak %17, ağırlıkça %5,5). 0,54 gibi düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı, magnezyumun diğer alaşım elementlerinden kaynaklanan yoğunluğu azaltmaktadır. Eklenmesi mukavemetin azalmasına ve süneklilikte artışa neden olur [10].

Manganez (Mn), Magnezyum-Alüminyum (Mg-Al) ve Magnezyum-Alüminyum-Çinko (Mg-Al-Zn) alaşımlarının deniz suyunda korozyon direncini artırma eğilimindedir.

Manganezin Magnezyum içerisindeki düşük çözünürlüğü, alaşımlandırma yeteneğini sınırlar. Genel olarak Alüminyum gibi diğer alaşım elementleriyle birlikte kullanılmaktadır [10].

Nikel (Ni), Magnezyum içerisinde sınırlı bir katı çözünürlüğü vardır. Nikelin magnezyum içerisine dahil edilmesi akma ve çekme dayanımında artışa ve süneklilikte bir azalmaya sebebiyet verir. Ancak çok düşük miktarda katılması dahi korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir [10].

Stronsiyum, normalde Magnezyuma diğer alaşım elementleri ile birlikte eklenir. Magnezyum alaşımlarına Stronsiyum ilave edilmesi sürünme direncini artırır. Bu alaşımların yüksek sıcaklık dayanımı, Mg-Al-Zn alaşımları kadar yüksektir [10].

Yttriyum (Y), Magnezyum içerisinde nispeten yüksek bir katı çözünürlüğe sahiptir (Atomsal olarak % 3,75 ağırlıkça ~ % 12,6). Yüksek sıcaklık dayanımını ve sürünme dayanımını arttırmak için nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılır. Ayrıca alaşımın korozyon direncini iyileştirme yönünde etki eder [10].

Çinko (Zn), Magnezyumda en yaygın ve en etkin olarak kullanılan elementlerden biridir. Genellikle Alüminyum ile birlikte kullanıldığında süneklilikten ödün vermeden mukavemet artışı sağlamaktadır. Ayrıca Magnezyum alaşımı içinde nikel ve demir safsızlıkları ile birlikte kullanıldığında korozyon direncinin arttırılmasına yardımcı olabilir [10].

Zirkonyum, Toryum, Çinko, nadir toprak elementleri ve bu elementlerin kombinasyonunu içeren alaşımlar alaşımlarla birlikte kullanıldığında çok iyi tane inceltici olarak çalışmaktadır. Ancak Alüminyum ve Manganez içeren alaşımlarla kullanılmamaktadır, bunun sebebi bu elementler ile kararlı bileşik oluşturmasıdır.

Ayrıca eriyik içerisinde Demir, Karbon, Oksijen ve Hidrojen ile de kararlı bileşenler oluşturmaktadır [10].

Titanyum (Ti) ve Magnezyumun birbirleriyle olan çözünürlükleri çok sınırlıdır. Hacimce %2 ile %4 arasında ilave edilmesi halinde %0,2 oranında sünekliliği ve akma dayanımını etkilediği belirlenmiştir [10].

Tablo 2.4. Yaygın kullanılan Magnezyum alaşımları ve % alaşım element içerikleri [2].

Gösterim	Al	Fe (Maks)	Mn	Ni (Maks)	N.T	Si	Zn	Ag	Zr
AJ52A	5	-	0,38	-	2(Stronsiyum)	-	0,2	-	-
AJ62A	6	-	0,38	-	2.5(Stronsiyum)	-	0,2	-	-
AM50A	4.9	0,004	0,32	0,002	-	-	0,22	-	-
AM60B	6	0,005	0,42	0,002	-	-	0,22	-	-
AS41B	6	0,0035	0,52	0,002	-	1	0,12	--	-
AZ31B	4.2	0,005	0,6	0,005	-	-	1	-	-
AZ61A	3	0,005	0,33	0,005	-	-	0,9	-	-
AZ80A	6.5	0,005	0,31	0,005	-	-	0,5	-	-
AZ1A	8.5	-	0,24	-	-	-	0,7	-	-
AZ91D	7.6	0,005	0,33	0,002	-	-	0,7	-	-
AZ91E	9	0,005	0,26	0,001	-	-	0,7	-	-
EZ33A	9	-	-	-	3,2	-	2,5	-	0,7
K1A	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
M1A	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-
QE22A	-	-	-	-	2,2	-	-	2,5	0,7
WE43A	-	0,01	0,15	0,005	4(Yitriyum)	-	0,2	-	0,7
WE54A	-	-	0,15	0,005	5.1 (Yitriyum)	-	-	-	0,7
ZE41A	-	-	1,5	-	1,2	-	4,2	-	0,7
ZE63A	-	-	-	-	2,6	-	5,8	-	0,7
ZK40A	-	-	-	-	-	-	4,0	-	0,7
ZK60A	-	-	-	-	-	-	5,5	-	0,7

Nadir toprak elementlerini Magnezyum elementine katılması yüksek sıcaklıklara karşı dayanım, sürünme ve korozyon dayanımını arttırmaktadır. Ancak bu tür elementlerin maliyetleri yüksek olup genellikle yüksek-teknoloji alaşımlarında uygulanmaktadır [2].

### 2.3. Magnezyum Alaşımlarının Başlıca Üretim Yöntemleri

Magnezyum alaşımları hemen hemen tüm geleneksel döküm yöntemleriyle üretilmektedir. Bu yöntemler basınçlı döküm, kum kalıba döküm, kokil kalıba

döküm ve yarı-katı döküm şeklinde sıralanabilmektedir [11]. Döküm yöntemlerinin diğer yöntemlere göre üstün özelliklerinden bazıları;

- Seri üretime uygunluğu ve üretim durumunda oldukça ekonomiktir
- Büyük ve küçük parça üretimine imkân sağlaması
- Döküm yöntemiyle üretilen parçaların aşınma dirençleri daha iyidir [10].

Basınçlı döküm yönteminde, Magnezyum alaşımları içerisinde en yaygın kullanılan AZ91D Magnezyum alaşımının büyük çoğunluğu basınçlı döküm yöntemi ile üretilmektedir. Bu yöntemin kum ve kokil döküm yöntemlerine göre avantajları, yüksek hızda üretilebilirlik, karmaşık parçaların üretimine imkan sağlaması, nihai ürüne yakın bir ürün elde edilebilmesi, hızlı soğuma sağlaması ile iyi mekanik özelliklere sahip parçaların oluşması şeklinde sıralanabilir [10].

Magnezyum alaşımlarının olumlu yönleri olduğu kadar olumsuz yönleri de mevcuttur. Bunlar;

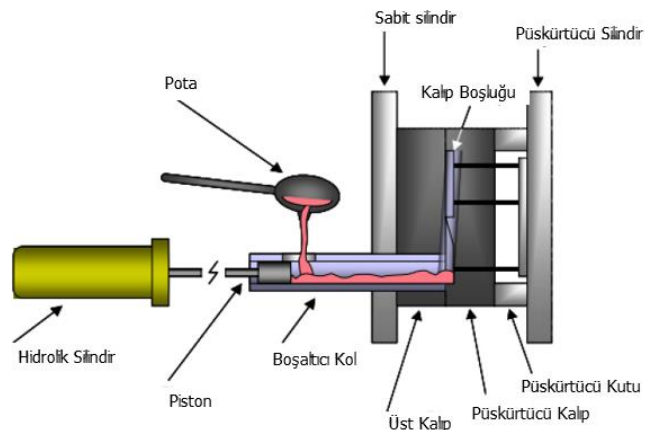
- Et kalınlığı olan parçaların dökülebilirliği kısıtlıdır
- Ucuz kalıp döküm alaşımlarında mekanik özellikler yönünden sınırlıdır
- Döküm mikroyapısı ince taneli olduğu için, sürünme direnci kötüdür
- Kaynak yapılmasına uygun değildir
- Bu yöntemle üretilen parçalara ısıtma işlemi uygulanmaz [10].

Proses, ergimiş metalin yüksek basınç altında çelik bir kalıba enjekte edilmesiyle meydana gelir. Bu yöntemde ergimiş metalin enjekte edilmesi için kullanılan kalıp, aynı zamanda paçanın kalıptan çıkacak katılığa soğutulmasına da hızlı bir şekilde imkân sağlamaktadır. Basınçlı döküm yönteminde parçalar, plastik enjeksiyon yöntemine benzer bir şekilde herhangi bir talaşlı işleme gerek duyulmadan üretilebilmektedir.

AZ91D, basınçlı döküm yönteminde üretilen en önemli alaşımlardan biridir [11]. Magnezyum alaşımlarının basınçlı dökümünde kullanılan makineye bağlı olarak sıcak kamaralı ve soğuk kamaralı basınçlı döküm olmak üzere iki tür yöntem vardır.

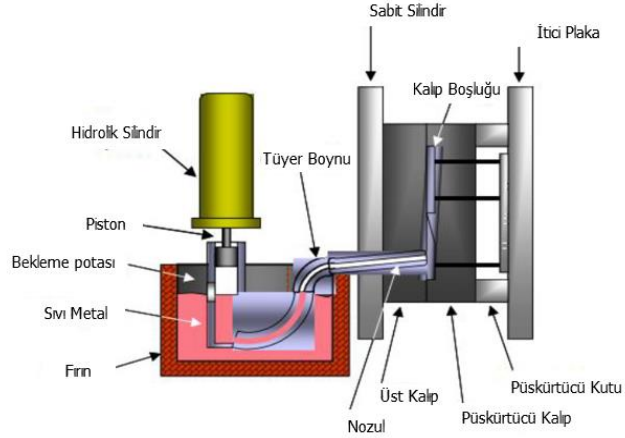
Soğuk Kamaralı basınçlı döküm yöntemi ergimiş metal soğuk hazne silindrine döküm ağzı veya döküm deliği ile aktarma sağlanır. Hidrolik olarak çalışan pistonun ileri doğru hareket etmesi ile döküm deliği kapanır ve kilitlemiş kalıp içine ergimiş metal yüksek basınç altında enjekte edilir. Bu tür kamaralı makinelerle basınçlı döküm yaparken, kalıp boşluğunu doldurması gerekenden daha fazla sıvı metal, silindir içerisine aktarılır.

Burada fazla olarak bulunan sıvı metal, kalıp boşluğundaki alaşımı, katılaştırma süresince yeterli miktarda basınç altında kalmasına yardımcı olur. Fazlalık metal döküm parçası ile dışarı atılır [12].



Şekil 2.3. Soğuk kamaralı basınçlı döküm yönteminin sistematik görünüşü [11].

Sıcak kamaralı döküm yönteminde, enjeksiyon mekanizması, makineye bağlı bir fırın içerisine yerleştirilmiş durumdadır. Pistonun yükselmesi ile birlikte sıvı metalin silindire akmasına izin verecek şekilde bir kapı açılır. Piston aşağı doğru hareket edince sıvı metalin silindir kısma aktığı ağız kapanır. Daha sonra piston ergimiş metalin basınç altında kalıbı doldurmasını sağlar. Metal katılaştıktan sonra, piston aşağı konumdayken kalıp yarılı açılarak bitmiş döküm parçası çıkartılır.



Şekil 2.4. Sıcak kamaralı basınçlı döküm yönteminin sistematik görünüşü [11].

Kum kalıba döküm yönteminde, Magnezyum alaşımlarının kum kalıba dökümü diğer metal dökümlerine benzer, kalıplama ve kum karışımında inhibitörler kullanılır. Bu inhibitörler döküm/kum ve metal reaksiyonlarını önlemek için gerekli bir durumdur [12]. Bu kalıp yönteminde kum taneleri arasında reçine oluşmaktadır, bu sayede kalıp içerisinde Mg'un yanma tehlikesi azalmış olacaktır. Bu kalıba döküm yönteminde mikro çekme meydana gelir ve 95°C'nin üzerindeki sıcaklık uygulamalarında uygun olmadığı gözlenmiştir [11].

Kokil kalıba döküm yönteminin kum kalıba döküm yönteminden tek farkı metal kalıp tercih edilmesidir. Kum kalıba döküm ile karşılaştırıldığında kokil kalıba dökümün üstünlüğü; boyut toleransları ve yüzeyin düzgün olması sayesinde daha üniform döküm parçaların üretimine imkân sağlamasıdır [11]. Mg-Al-Zn türü alaşımlar bu yöntem ile üretilen alaşımlardır. Kokil kalıba döküm yönteminde Magnezyum alaşımları Alüminyum alaşımlardan daha hızlı bir şekilde dökülür. Alüminyum alaşımlarına göre kalıp ömürleri daha uzun sürelidir. Çünkü kalıp yüzeyine yapışma riski magnezyumda daha azdır. Magnezyum alaşımlarının farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri Alüminyum ile kıyaslandığında farklı potansiyeller kullanılır [10].

Yarı-katı döküm yönteminde, alaşım sıvı durumdayken soğutulur ve sıvı-katı sıcaklıkları arasındaki bir sıcaklıkta tutularak, bu sırada tam bir karıştırma hareketi uygulanırsa, dentritik büyüme durdurularak burada kaba, küresel farklı dendrit





T: Alaşımın kararlı temper bir yapı sağlamak için yapılan F, O veya H uygulamalarından farklı termal işlemleri gösterir.

T2: Tavlanmış (Sadece döküm ürünler)

T4: çözeltiyeye alma ve doğal yaşlandırma

T5: Soğutulmuş ve yapay yaşlandırılmış

T6: Çözelti ısı işlem görmüş ardından yapay yaşlandırılmış

T8: Çözeltiyeye alma işlemi, soğuk işleme ve ardından yapay yaşlandırma [12].

Hem döküm hem de çeşitli işlem Magnezyum alaşımları için yaygın olarak kullanılan ısı işlemler Tablo 2.6.'da temperleme tanımları ile birlikte gösterilmiştir [13].

Tablo 2.6. Magnezyum alaşımlarına sıklıkla uygulanan ısı işlemler [13].

Alaşım	Isıl İşlem
Döküm alaşımları	T4,T5,T6,T61
AM100A	T4,T5,T6
AZ63A	T4
AZ81A	T4,T6
AZ91C	T4,T6
AZ92A	T5
EZ33A	T6
EQ21A	T6
HK31A	T5
HZ32A	T6
QE22A	T6
QH21A	T6
WE43A	T6
WE54A	T6
ZC63A	T6
ZH62A	T5
ZK51A	T5
ZK61A	T4,T6
İşlem alaşımları	
AZ80A	T5
HM21A	T5,T8,T81
HM31A	T5
ZC71A	F,T5,T6
ZK60A	T5

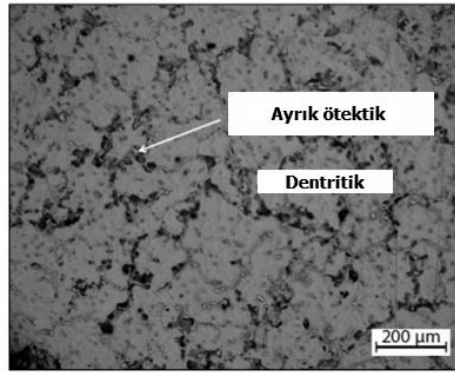
Isıl işlem Magnezyum alaşımlarının özelliklerini geliştirir. Isıl işlem sıcaklıkları ve süre parametreleri, içerdikleri alaşım elementlerine göre değişmektedir. Çözeltiyeye alma işleminde (ASTM T4), döküm uygun sıcaklığa kadar ısıtılır ve çöktürülmüş bileşiğin çözünmesi için gerekli şekilde uzun süre tutulur. Çözelti ısı işleminin tamamlanmasından sonra su verme işlemiyle, bileşenlerin çökmesini ve

yenilenmesini önler.Çözelti ısıtılma işleminin ardından yapay yaşlandırma işlemiyle çökelti oluşturulur ve bu işlem T6 ısıtılma işlemi olarak adlandırılır. Bu ısıtılma işlemi akma mukavemetini ve sertliği artırır. Yapay yaşlandırma işleminde döküm ürünü, sadece birkaç saat uygun bir sıcaklıkta ısıtılmasından ibarettir. T5 olarak adlandırılan bu işlem dökümden sonra soğutma işlemi sırasında oluşan iç gerilmeleri giderir. Böyle bir işlem mekanik özellikleri iyileştirir ve yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında kalıcı bozulma olasılığını ve talaşlı imalat sonrası çarpılma gibi oluşan durumların olasılığını azaltır [12].

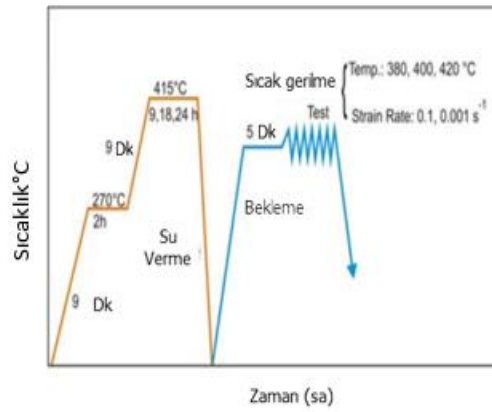
#### 2.4.1. Magnezyumun homojenizasyon işlemi

Homojenizasyon işleminde, Magnezyum alaşımlarının yapı içerisinde bulunan fazların homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Örneğin, AZ91 alaşımının denge katılaşma koşullarında, alaşımın mikroyapısı ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) matrisinde yer alan  $\beta$  çökelti ile  $\alpha$  katı çözeltisini içerir. Bununla birlikte dengesiz katılaşma koşulları altında alaşımın mikroyapısında dentrit kollar arasında gevrek bir yapıya sahip  $\beta$  fazın bulunduğu bir dentritik forma sahiptir. Bu nedenle şekillenebilirlik özelliklerinin geliştirmek ve kırılabilirliği azaltmak için ve sonraki ekstrüzyon, haddeleme gibi işlemler için homojenizasyon işlemi kaçınılmaz olmaktadır [14]. Böylelikle Magnezyum alaşımının deformasyonu sırasında, intermetalik fazların deformasyonu engelleyici yönde etkisi olmamaktadır [15].

Magnezyum alaşımları üzerinde, çeşitli araştırmalarda farklı homojenizasyon işlemleri yapılmıştır. Yakubtsov ve arkadaşlar AZ80 alaşımının oda sıcaklığında gerilme özellikleri üzerine ısıtılma işlemin etkisini incelemiş ve  $\beta$  çökeltilerinin çözünmesinin süneklikte bir artışa neden olduğunu göstermişlerdir [14].



Şekil 2.5. AZ91 döküm Magnezyum alaşımının mikroyapısı [14].

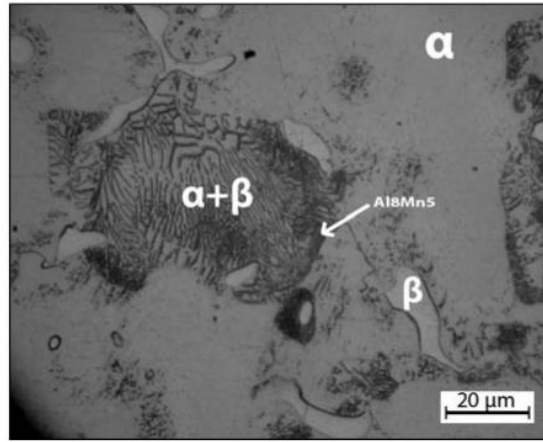


Şekil 2.6. Tüm homojenizasyon prosesi [14].

Şekil 2.6.'da gösterilen dökümün mikroyapısında dentritik bir yapının daha baskın olduğu görülmektedir. Bu durumda  $\alpha + \beta$  ötektik fazı aşırı doymuş  $\alpha$  fazı ile matrisi çevreleyen dentritler arasında bulunur.

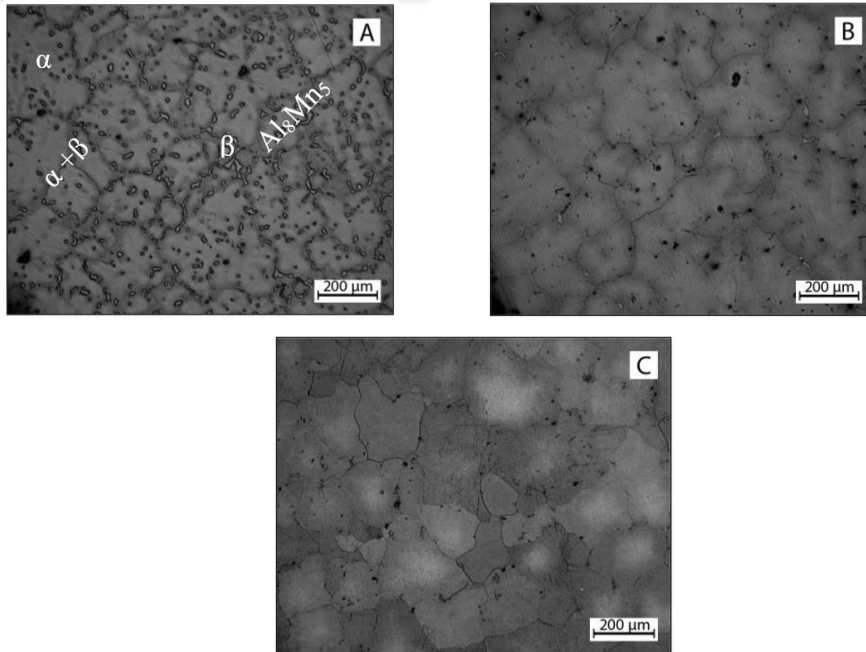
Şekil 2.7.'den anlaşılacağı üzere iki aşamalı homojenleştirme ısıl işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.7.'de ilk adım 2 saat boyunca 270 °C'de bir fırında tutma işlemine dayanmaktadır.

Bu adımda düşük ergime noktasında ötektik fazların sıvılaşmasını ve gözenek oluşumunu önlemek için gerçekleştirilir. İkinci adımda numune 9, 18 ve 24 saat boyunca 415 °C'de tutulmuştur. Homojenizasyon işleminin ardından su verme işlemi gerçekleştirilmiştir [14].



Şekil 2.7. Döküm numunenin dentritik kolları arasında yer alan mikroyapı [14].

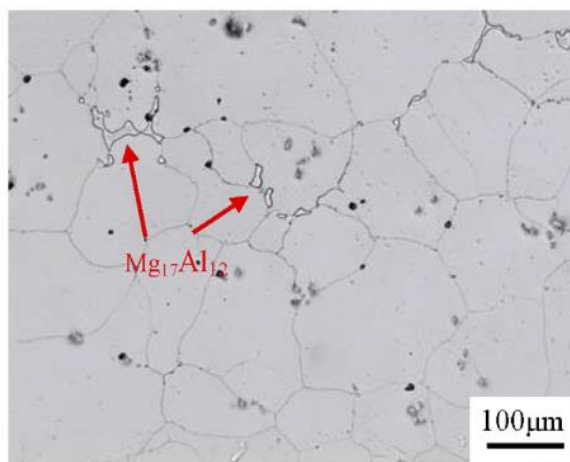
Şekil 2.8.'de birincil döküm mikroyapısında  $\alpha$  fazını, aşırı doymuş magnezyum matris fazı ve dentritik kollar arasında oluşan ötektik  $\alpha + \beta$  fazı içermektedir. Bu şekilde  $\alpha$  fazı, ötektik  $\alpha + \beta$  fazı,  $\beta$  çökeltisi olarak  $Mg_{17}Al_{12}$  ve Al-Mn intermetalik çökeltisi olarak  $Al_8Mn_5$  açıkça görülebilmektedir.  $\beta$  ve  $Al_8Mn_5$  çökeltileri  $\alpha$  matrisinde rastgele dağılmaktadır.  $Al_8Mn_5$  çökeltileri genellikle küçük ve yuvarlak şekillerde iken  $\beta$  faz çökeltileri farklı şekil ve boyutlardadır [14].



Şekil 2.8. Saat, 18 saat ve 24 saat homojenizasyon sürelerinden sonra numunelerin mikroyapı görüntüleri [14].

Şekil 2.8.'de homojenizasyon işleminden sonra döküm mikroyapıları gösterilmektedir. Şekil 2.8. (a)' da 9 saat homojenizasyon ısı işleminden sonra bu mikroyapılar döküm numune ile kıyaslandığında ötektik  $\alpha + \beta$  fazı ve  $\beta$  fazı çökeltilerinin çözüldüğü belirlenmektedir. Bununla birlikte kaba  $\beta$  faz çökeltilerinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Şekil 2.8. (b)'de 18 saat homojenizasyon ısı işleminden sonra dentritik yapı tamamen kaybolmuş ve eş eksenli taneler oluşmuştur. Fazla miktarda  $\beta$  fazı çökeltileri çözülmüştür. Şekil 2.8. (c)'de 24 saat homojenizasyon ısı işleminden sonraki mikroyapı gösterilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere 24 saat homojenizasyon ısı işleminin  $\beta$  faz çökeltilerini tamamen çözemediğini ortaya koymaktadır. Çözünme hızı homojenizasyon sıcaklığına ve zamanına bağlıdır.  $415^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 24 saat sonra hala çözünmemiş  $\beta$  faz çökeltilerinin küçük bir kısmı bulunmaktadır. Kalan çözünmemiş  $\beta$  faz çökeltileri, çok küçük boyutlarda tane sınırlarına yerleştirilmiş halde bulunmaktadır [14].

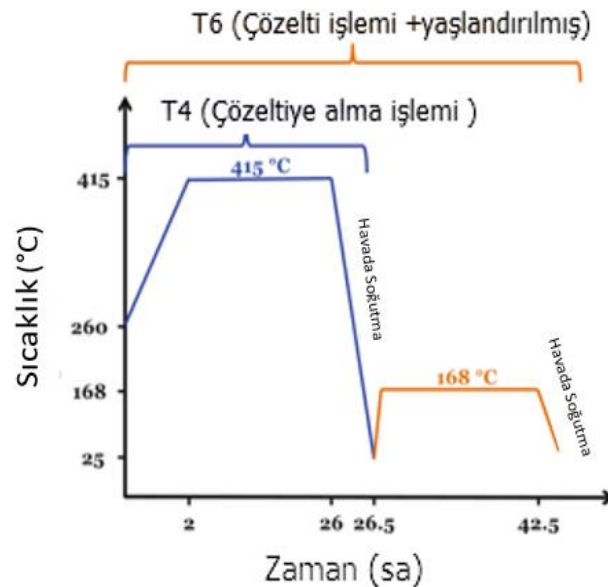
Hanlin Ding ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.9.'da görüldüğü üzere döküm AZ91 külçelerin  $430^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 12 saat boyunca homojenleştirme ısı işlemine tabi tutulmuştur ve ardından su verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda ortalama tane boyutu  $120\ \mu\text{m}$  boyutunda ve eş eksenli bir yapıdadır. Homojenizasyon ısı işlemi sonunda çoğunlukla  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  intermetalik fazın matris içerisinde dağıldığı ve tane sınırında süreksiz olarak çökeldiği belirlenmiştir [16].



Şekil 2.9. AZ91D magnezyum alaşımının  $430^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 12 saat boyunca homojenize edilmiş optik mikroskop görüntüsü [16].

#### 2.4.2. Magnezyum alaşımlarına uygulanan çökelme sertleşmesi ısıl işlemi

Çökelme sertleşmesi, ortamda bulunan iki farklı yapının yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, bir yapının diğeri içerisinde çözünmesi ardından sıcaklığın düşürülmesi ile çökmesi esasına dayanan ısıl işlem olarak tanımlanır [17]. Çözeltiye alma ısıl işlemi ve ardından uygulanan yapay yaşlandırma işlemiyle çökelme sertleşmesi gerçekleştirilmektedir. Çözeltiye alma ısıl işlemi, alaşımın katılaşıma çizgisine yakın sıcaklıklarda belirli süre bekletilerek, yaşlandırma ise çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış alaşımın daha düşük sıcaklıklarda yeniden ısıtılmasıyla sağlanmaktadır [15]. Şekil 2.10.'da verilen grafiğe bakıldığında çözelti ısıl işlem prosedürüne göre ilk adımda numunenin bir fırında  $260^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat boyunca ısıtılması ile oluşur. Sıcaklık daha sonra  $415^{\circ}\text{C}$ 'e kadar yükselir. Numune 24 saat boyunca homojenleştirme işlemine tabi tutulur ve ardından oda sıcaklığına soğutulur. Yaşlandırma ısıl işleminde, numunenin  $168^{\circ}\text{C}$ 'e kadar yeniden ısıtılmaktadır. 16 saat boyunca homojenleştirilir ve ardından havada soğutma yapılır. Zaman ve sıcaklık mikroyapıdaki çökelti, boyut ve miktarını belirlemektedir [18].



Şekil 2.10. AZ91D alaşımının üzerine sistematik ısıl işlem prosedürü [18].

Tablo 2.7.'de görüldüğü üzere magnezyum alaşımlarına uygulanan, çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıl işlemlerinin sıcaklıkları arttıkça fırında tutma süresi kısalmakta ve sıcaklığı azalttıkça da tutma süresi artmaktadır.

Tablo 2.7. Magnezyum alaşımların ait çözeltiye alma ısıl işlem sıcaklıkları ve tutma süreleri [15].

alaşım	tavlama	Çözeltiye alma ısıl işlemi			yaşlandırma	
		sıcaklık	Süre (saat)	Maks.sıcaklık (°C)	sıcaklık(°C)	Süre (saat)
AZ91	T4	413	16-24	418		
	T5				168	16
	T6	413	16-24	418	168	16
AZ80	T5				177	16-24
AZ63	T4	385	10-14	391		
	T5				260	4
	T6	385	10-14	391	218	5
AM100	T4	424	16-24	432		
	T5				232	5
	T6	424	16-24	432	232	5
WE43	T6	525	4-8	535	250	16
ZE63	T6	480	10-72	491	141	48
ZK61	T5				149	48
	T6	499			129	48
ZK60	T5				150	24

Tablo 2.8.'de görüldüğü üzere çökeltme sertleşmesi işlemi mukavemet değerlerini ve elastik modüllerini etkilemektedir.

Tablo 2.8. AZ91D magnezyum alaşımının farklı adımlarda mekanik özellikleri [19].

Koşullar	Maks.çekme mukavemeti (MPa)	Uzama (%)
Ekstrüde edilmiş billet	336	14,4
Ekstrüde edilmiş	289	6,9
Çözeltiye alınmış	295	13,4
170°C'de yaşlandırma zamanı		
1 sa	298	11,6
5 sa	306	10,3
16 sa	321	7,5
40 sa	330	4
100 sa	329	3,4
200 sa	328	2
215°C'de yaşlandırma zamanı		
1 sa	317,5	10
4 sa	312,5	6,3
8 sa	308,1	5,1
12 sa	305,6	3,3
20 sa	302,1	2,4



#### 2.4.2.1. Çözeltiye alma ısıl işlemi

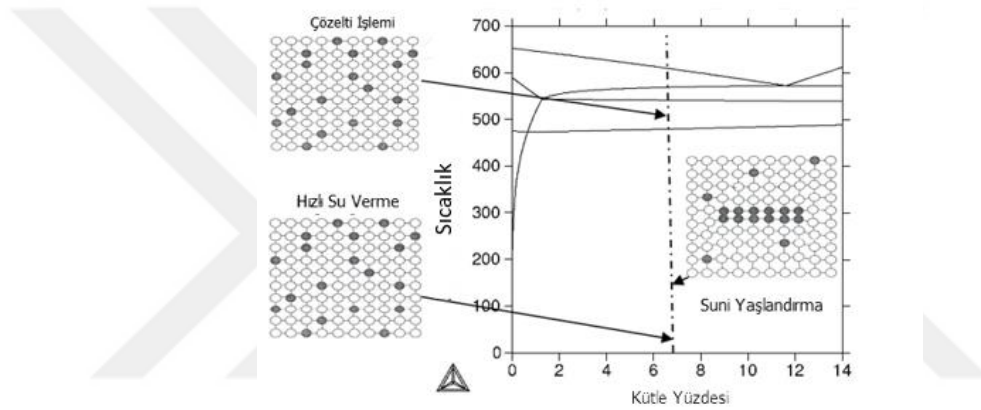
Çözeltiye alma ısıl işlemi, alaşım çeşitleri olarak genellikle, döküm ve işlem alaşımlarına uygulanabilen çökeltme sertleşmesinin ilk aşamasıdır [15]. Alaşım yapılarında tek fazlı bir yapı elde etmek için solvüs eğrisinin üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve alaşım içerisindeki bütün fazların tek faz içerisinde çözünmeleri sağlanıncaya kadar bu sıcaklıkta tutulur. Bu nokta da bir süre bekletilerek, çözünme işleminin tamamen gerçekleşmesi sonucunda homojen bir yapı elde edilir. Çözeltiye alma işlemi için ısıtılan alaşım, hızlı soğutma işleminde ani soğutma yapmak için ya su verme yapılır, ya da oda sıcaklığına soğutulur. Çözelti, aşırı doymuş katı çözelti durumunda olup yapının mekanik özellikleri yavaş soğuma sonunda, normal yapıya kıyasla daha yüksek olmaktadır [17]. Çökelen partiküller dislokasyonların hareket etmesini engelleyerek metalin mukavemetini artırmaktadır [15]. Su verme işleminden sonra doymuş katı çözelti durumunda olan yapının, ince ve dağılmış çökelti şeklinde oluşabilmesi için yaşlandırma işlemi yapılması gerekmektedir. Yaşlandırma ısıl işlemi sonucunda elde edilen mikroyapıda, çökelti dislokasyon hareketini engelleyerek alaşımının mukavemetini artırmaktadır [15].

#### 2.4.2.2. Yaşlandırma

Yaşlandırma işlemi oda sıcaklığı veya su verme sıcaklığında yapılıyorsa doğal yaşlandırma işlemi olarak adlandırılırken, belli bir sıcaklık değerinde tutuluyorsa yapay yaşlandırma olarak tanımlanır [17]. Şekil 2.12.'de verilen yaşlandırma işleminde, sıcaklık değerleri belirlenirken alaşım içerisindeki elementlere ve miktarına bağlı olarak tespit edilmektedir [15].

Yaşlandırma işlemi alaşımların dayanımını arttırmak için kullanılan en önemli yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Çökeltme işlemi oda sıcaklığında da oluşabilir veya 90°C ile 260°C arasındaki sıcaklıklarda yapay yaşlandırma gerçekleştirilebilir. Çözelti işlemi ve soğutulduktan sonra matris, yüksek miktarda boşluklar ve aşırı doymuş çözünmüş atomlara sahiptir [20]. Aşırı doymuş bu katı çözelti olarak bulunan alaşım yüksek iç enerjiye sahiptir [15].

Yüksek enerjili olan bu çözeltinin durumu kararsızdır ve istemli bozunarak daha düşük bir enerji durumundaki yarı kararlı hale ya da denge durumunda bulunan fazlara geçmek isteyecektir [15]. Yarı kararlı halde olan fazların ve denge durumundaki fazların çökmesi için gereken enerji, denge fazlarının oluşması ile azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta bile az miktarda kararlı yapıdaki enerji seviyesine yönelme ile aşırı doymuş katı çözeltisinden ayrılan atomlar sayesinde çökme oluşmaktadır [15]. Yaşlandırma işlemi süresince sıcaklık yeterli olup enerjisini azaltma yönünde hareket ederse kaba çökeltiler meydana gelmektedir. Yaşlanma devam ettiğinde, yeterli enerji var ise ara çökeltiler yerini denge halinde bulunan çökeltilere bırakmaktadır [15].



Şekil 2.11. T6 ısıl işlem prosesi [15].

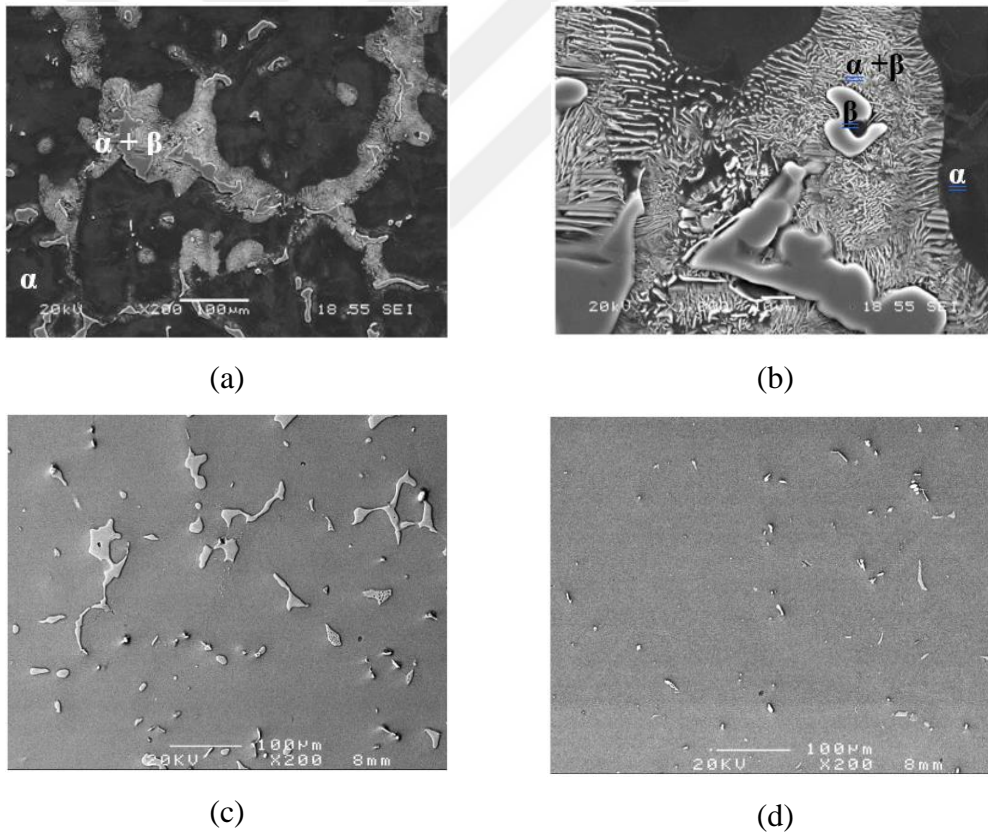
### 2.4.2.3. Mg-Al-Zn alaşımlarında çökme işlemi

By Ming-Chun Zhao ve ark.nın [22] yapmış oldukları çalışmada AZ91 magnezyum alaşımı üzerinde homojenizasyonun etkisini incelemiştir. Döküm mikroyapısı  $\alpha$ -Mg matrisi ile lameller şeklinde bulunan  $\beta$  partikülleri ve süreklilik gösteren  $\alpha + \beta$  ötektiğinden meydana gelmiştir.

Şekil 2.12. (a-b)'de görüldüğü üzere  $\alpha + \beta$  ötektiği, kaba  $\beta$  partikülleri ile ilişkili olarak görünmesine rağmen, Şekil 2.12. (a)'da gösterilen mikroyapı ele alındığında  $\alpha + \beta$  lamellerinin olduğu bölgede görünüşe göre, herhangi bir  $\beta$  partikülleriyle ilişkili değildir. Bununla birlikte Şekil 2.12. (a) ve (b)'de  $\alpha + \beta$  lamelleri görünüşte, kaba  $\beta$  partiküllerinin çekirdeklenmiş bir yapıda görülmesi ve  $\beta$  fazı yönünde bir büyüme

davranışı sergilemesi adeta  $\alpha + \beta$  lamelleri ile ilişkili bir durumdaymış gibi görülmesine sebebiyet vermektedir [21].

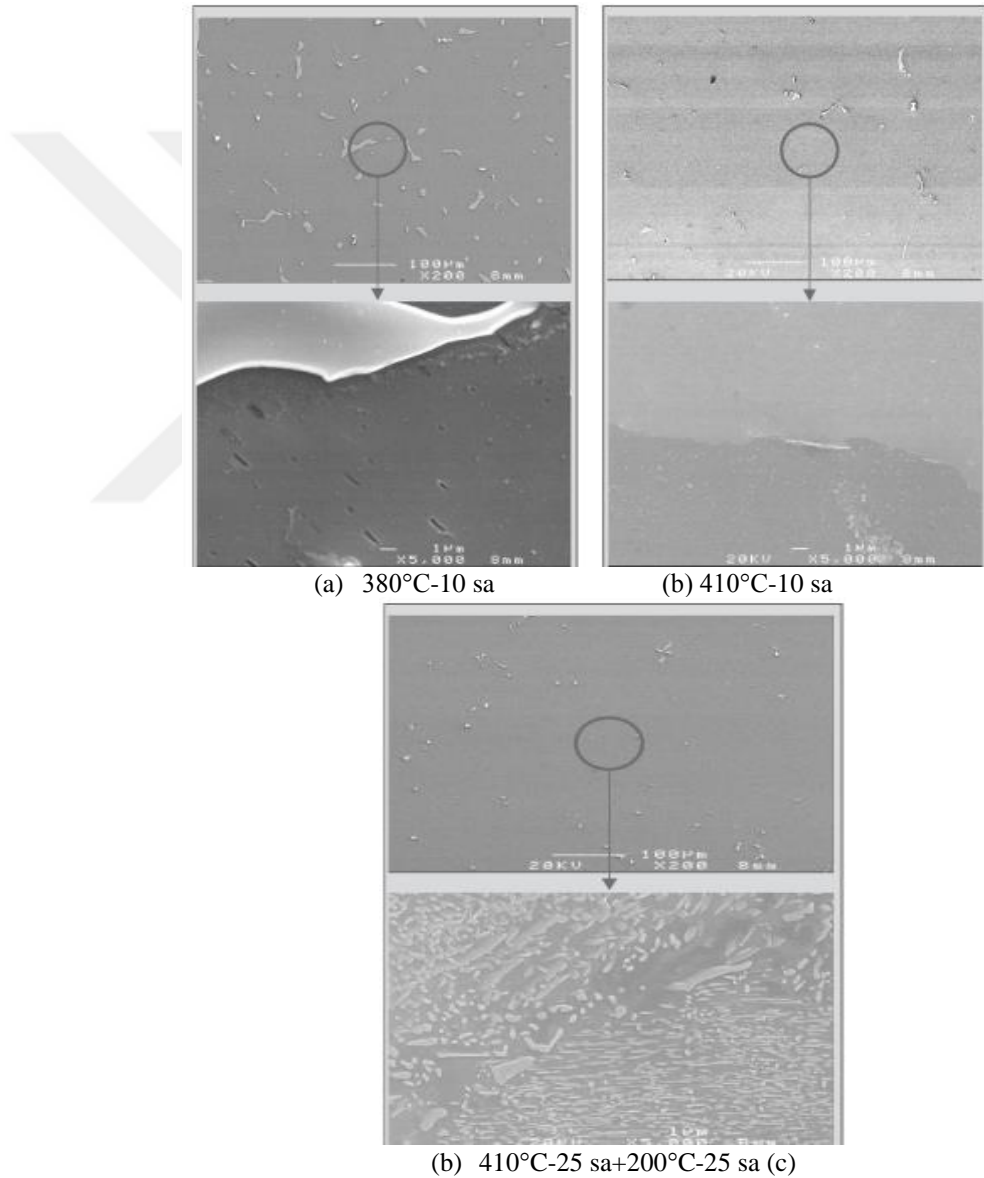
Homojenizasyon işleminden sonra ikincil  $\beta$  partiküllerinin hacim fraksiyonu azalmakta, dağılımları ise daha homojen hale gelmektedir. Şekil 2.12. (c)'de  $380^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat boyunca homojenizasyon işleminden sonra  $\alpha + \beta$  partiküllerinin, kaba  $\beta$  partiküllerinden ayrıldığı ve  $\alpha$ -Mg matrisinin mikroyapısında çözüldüğü görülmektedir. Şekil 2.12. (d)'de  $410^{\circ}\text{C}$ 'de 10 saat boyunca homojenizasyon işleminden sonra, kaba  $\beta$  partiküllerinin kısmen çözüldüğü ve matris boyunca homojen bir şekilde dağılmış  $\beta$  partiküllerinden ayrılmanın ince yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklık ve uzun süre tutulduğunda mikroyapı boyunca  $\beta$  partiküllerinin daha homojen bir dağılım sergilediğini göstermektedir [21].



Şekil 2.12. AZ91 magnezyum alaşımının SEM mikroyapısı (a-b) döküm, (c)  $380^{\circ}\text{C}$ 'de 5 sa ve (d)  $410^{\circ}\text{C}$ 'de 10 sa homojenizasyon işleminden sonra [21].

Şekil 2.13. (a) ve Şekil 2.13. (b)'de gösterilen yüksek büyütme mikroyapılarda,  $380^{\circ}\text{C}$ 'de ve  $410^{\circ}\text{C}$ 'de 10 saat boyunca homojenizasyon işleminden sonra  $\alpha$ -Mg

matrisinde çok küçük boyutlarda ( $\sim 100$  nm)  $\beta$  çökeltilerinin olduğunu göstermektedir.  $\beta$  çökeltilerinin önemli bir kısmının homojenizasyon sırasında  $\alpha$ -Mg matrisinde meydana gelmediğini göstermektedir. Şekil 2.13. (c)'de  $410^\circ\text{C}$ 'de ve 25 saat boyunca homojenizasyon işlemine tabi tutulan AZ91 matrisi, bu işlem sonunda yapıda  $\beta$  çökeltilerinin büyük bir kısmının çok küçük boyutlarda ( $\sim 100$  nm) matriste dağılmış olarak bulunduğu görülmektedir. Daha sonrasında bu alaşıma  $200^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 25 saat boyunca yaşlandırma işleminin yapılabildiği belirtilmektedir [21].



Şekil 2.13. AZ91 magnezyum alaşımının (a)  $380^\circ\text{C}$ 'de 10 saat boyunca homojenizasyon sonrası (b)  $410^\circ\text{C}$ 'de 10 saat boyunca homojenizasyon sonrası (c)  $410^\circ\text{C}$ 'de 25 homojenizasyon+ $200^\circ\text{C}$ 'de 25 saat yaşlandırma [21].

## BÖLÜM 3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

### 3.1. Giriş

1944 yılında American National Bureau of Standard' da Brenner ve Riddell isimli iki araştırmacı tarafından akımsız kaplama geliştirilmiştir. Kimyasal reaksiyonun kontrol edilebilmesi ile yüzey mühendisliğinde başlıca büyüme alanlarından biri olarak ortaya çıkmaktadır. Akımsız Nikel kaplama tekniği, katalitik malzeme yüzeyinde Nikel iyonlarının kimyasal redüksiyonu yolu ile redüklenerek Nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Akımsız kaplamalar gittikçe artan bir şekilde kullanılmakta oldukları için, benzersiz fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu kaplamaların bazı özellikleri şunlardır:

- Üniformluk
- Mükemmel Homojen Olması
- Aşınma direnci
- Nanmanyetik özellikler
- Özdirenç
- Düşük Sürtünme Katsayısı
- Yüksek sertlik
- Lehimlenebilirlik, olarak sıralanabilir [22].

Akımsız kaplamayı diğer kaplamalardan ayırt eden en önemli özelliklerinin başında, parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eşit kalınlıkta ve homojen bir kaplamanın elde edilmesini sağlamasıdır. Bu kaplamaların yüksek korozyon dayanımı ve aşınma dirençleri, yüksek sertlik değerleri, ısıl işlem sonunda mekanik özelliklerinin artırılma olanakları, parlak ve düşük sürtünme katsayısına sahip yüzey özellikleri, akımsız Nikel kaplamaları üstün kılan özellikleri olarak görülmektedir

[23]. Tüm bu karakteristik özellikleriyle, akımsız kaplamaların son yıllarda savunma ve havacılık uygulamalarında önemli bir yer edinmesine imkân tanımıştır [24]. Akımsız kaplamaların özellikleri, elektrolizle gerçekleştirilen kaplamalardan farklı olarak, kaplama mekanizmalarının değiştirilebilir olmasıdır. Akımsız kaplamaların sağladığı mekanik özellik avantajları yapıya bağlı olarak değişmektedir.

Bu bölümde iki katmanlı gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplama değerlendirilecektir. İlk aşamada sodyum hipofosfit ile indirgenmiş Nikel-Fosfor banyoları incelenecektir. Bu kaplamalar genellikle %7-11 oranında fosfor içeriğine sahiptir [25]. Son zamanlarda magnezyum alaşımı üzerine akımsız Ni-P kaplama, yüksek sertlik ve iyi korozyon dayanımı sağlamasından dolayı altlık malzemenin aşınma özelliklerini ve korozyon dayanımını değiştirmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir [26]. Magnezyum, elektrokimyasal olarak en aktif metallere biri olduğu için, Nikel alaşımlı kaplamalar Magnezyum alaşımlı alt tabakaya katodik olarak davranarak korozyona karşı fiziksel bir bariyer görevi görür. Farklı korozyon potansiyeline sahip çift katmanlı kaplamaların veya çoklu alaşımın kullanılması, anodik özellik sergileyen bir alt tabakanın korozyon direncinin artırılmasında etkili bir yöntemdir [26]. İkinci aşamada ise Nikel-Bor alaşımları incelenecektir. Sodyum borhidür indirgeyicisinin kullanılmasıyla elde edilen kaplamalarda Bor içeriği ağırlıkça %4-7 arasındadır [25]. Borhidür ile indirgenmiş kaplamaların ise başlıca özellikleri yüksek sertlik ve üstün aşınma direnci sağlamasıdır.

Tablo 3.1.'den de anlaşılacağı üzere, akımsız Ni-B kaplamalar takım çeliklerinden ve sert krom kaplamalardan daha fazla aşınmaya karşı dayanıklıdır [26].

Tablo 3.1. Akımsız Nikel kaplamaların genel uygulamaları [23].

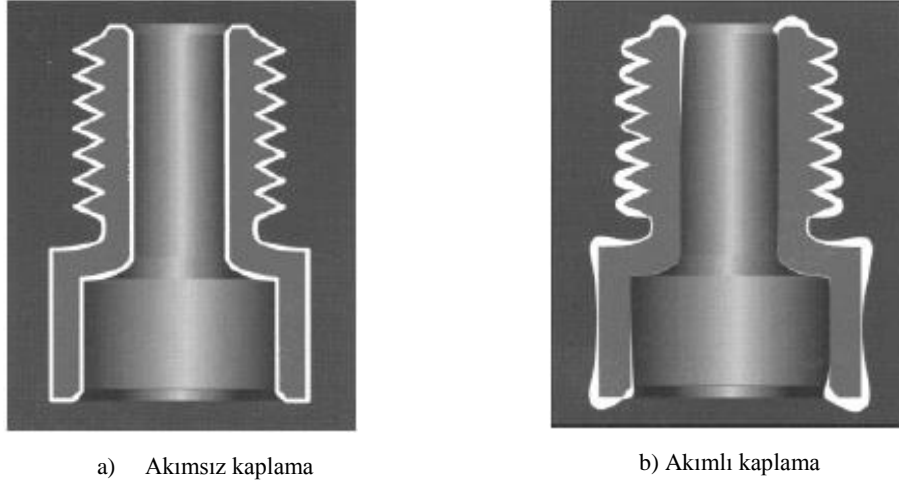
Ni-P	Ni-B	Çoklu Alaşım	Kompozit
Yüksek fosfor içeriği $P \geq \%10$	Yüksek bor içeriği $\geq \%3$	Ni-P/Tungsten	Ni-P/PTFE
Orta fosfor içeriği $P \%7-9$	Düşük B içeriği $\leq \%3$	Ni-P/Bakır	Ni-P/silisyum karbür
Düşük fosfor içeriği $P \%4-6$		Ni-P/Kobalt	Ni-P/bor nitrid
Düşük $P \leq \%3$		Ni-P/Ti-N	Ni-P/elmas
		Diğer	Diğer

### 3.2. Avantajları

Akımsız kaplamaların sağladığı avantajlardan biri de diğer kaplama yöntemlerinin en iyi özelliklerinin bir arada bulunmasına imkân sağlamasıdır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Akımsız kaplama, bir kimyasal indirgeme prosesi olduğu için, elde edilen kaplamaların tüm yüzeyleri üzerinde eşit kalınlığa sahiptir. Kaplamanın kalitesi yani fiziksel ve mekaniksel özellikler de aynıdır, çünkü tüm kalınlıklarda kaplamanın bileşimi aynıdır [27].
- Metal ve metal olmayan yüzeyler içinde kaplama yapılabilirliğinin olması
- Elde edilen kaplamalar düşük sürtünme katsayısına sahip olmasıdır.
- Yüksek elektrik direnci sağlayarak, elektrik endüstrilerinde de kullanılabilir olması
- Akımsız Nikel kaplamaların sünekliliği büyük ölçüde geliştirilebilir. Şöyle ki, kaplama sonrası şekillendirme veya katlama işlemleri kolaylıkla uygulanabilir [27].
- Kaplama oranı banyo bileşimi, sıcaklık ve pH gibi faktörler banyonun ömrü için çok önemlidir. Banyonun kimyasal formülasyonuna tamponlayıcı, kompleksleştirici, hızlandırıcı ve stabilizörler eklenmesi, kaplama oranı ve banyo stabilitesi üzerinde etkili olmasını sağlamaktadır [27].
- Nikel yaklaşık 1480°C civarında bir sıcaklıkta ergir ve 500°C'e kadar oksidasyondan etkilenmediği için akımsız alaşım/kompozit kaplamalar yüksek çalışma sıcaklığına dayalı uygulamalar için kullanılabilir [22].

Akımsız Nikel kaplamaların, çok daha yaygın şekilde kullanılmakta olan akımlı kaplamalara göre en cazip avantajı, parçanın tüm yüzey alanları çözelti içerisinde eşit olarak düzgün bir şekilde daldırıldığında bütün yüzeylerin birikecek iyonları alma olasılıkları aynı durumdadır [23]. Akımsız kaplamada, kaplama kalınlığının mevcut bir bölüme bağlı olmadığı ve Şekil 3.1.'den de anlaşılacağı üzere karmaşık şekilli parçalar üzerinde bile yüzey üzerinde eşit bir dağılım sergilediği görülmektedir [28].



Şekil 3.1. Akımlı ve akımsız kaplamanın kalınlık homojenliğinin karşılaştırılması akımsız kaplama b) akımlı kaplama [29].

### 3.3. Akımsız Nikel Kaplamaların Fiziksel Özellikleri

Akımsız kaplamanın yüzey morfolojisi ve yapısı çözelti içerisinde bulunan kimyasal bileşenlere ve bu bileşenlerin miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Saf Nikelin ergime noktası  $1453^{\circ}\text{C}$  civarındadır, Ancak Fosfor elementi ile alaşımlandırıldığı zaman kaplamanın ergime noktasının sıcaklık değeri daha da düşmektedir. Akımsız Nikel kaplamaların en düşük erime noktası  $880^{\circ}\text{C}$  civarında (%11 fosfor içeriği), en yüksek ergime noktası ise  $1200^{\circ}\text{C}$  civarındadır.

Akımsız Nikel kaplamaların elektriksel özellikleri Nikel tabakasının bileşimine göre değişiklik göstermektedir [31]. Akımsız kaplamaların elektriksel direnci, saf nikelden daha yüksektir [22].

Akımsız kaplamaların manyetiklik özellikleri kristalleşme niteliklerine bağlıdır. Kristalin kaplamalar ferromanyetiktir, Amorf yapıya sahip olan kaplamalar ise aslında manyetik değildir [22]. Yüksek fosfor içeriğine sahip akımsız Nikel kaplamalar, elektronik uygulamalarda kullanılan bellek disklerin üretiminde manyetik kaplamaların alt tabakası olarak uygulandığından büyük bir öneme sahiptir [31].



### 3.4. Akımsız Nikel Kaplamaların Mekaniksel Özellikleri

#### 3.4.1. İç gerilme ve sertlik

Hem iç gerilme hem de süneklilik, kaplama bileşimiyle ve kaplamada Fosfor içeriğiyle değişiklik gösterebilmektedir. Akımsız Nikel kaplama banyolarının pH değeri ile iç gerilme arasında doğrusal bir ilişki vardır. Düşük fosfor içeriği ve iç gerilmenin yüksek olması, kaplamanın sünekliliğinin azalmasında başlıca iki önemli faktördür [22].

Akımsız Nikel kaplamanın sertliği ve çekme dayanımı, Fosfor/Bor içeriği ve ısıtılma işlemine bağlı olarak değişmektedir. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalar, sertlik bakımından birçok sertleştirilmiş alaşımlı çelik ile karşılaştırılabilir. Akımsız Ni-P kaplamanın sertliği, fosfor içeriğinin azalması ile artarken, Ni-B kaplamanın sertliği Bor içeriğinin artışıyla artmaktadır.

#### 3.4.2. Sürtünme ve aşınma

Akımsız kaplama ile üretilen Ni-P ve Ni-P-X (X-sert partikül) kaplamalar aşınmaya karşı dirençli malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [25]. Kaplamaların yüksek sertlik ve aşınma direncinin elde edilebilmesi için göz önünde bulundurulması gereken bir konuda, ısıtılma işlemle geliştirilebilir olmasıdır [22]. Akımsız kaplamalarda yüksek aşınma direnci hem kaplama durumunda, hem de ısıtılma işlemi sonrasında elde edilebilmektedir. Kaplama ile elde edilen yüzeyler üzerinde yüksek aşınma direnci elde etmek için, PTFE, SiC ya da BN gibi bileşiklerin ilave edilmesiyle veya W, Mo gibi üçüncü elementlerin katkısı ile alaşımlı kaplama oluşturularak da iyileştirilebilmektedir [32].

Düşük Fosfor oranına sahip akımsız Ni-P kaplamaların aşınma dayanımı, yüksek Fosfor içeren kaplamalara kıyasla daha yüksektir. Tablo 3.2.'de verilen Ni-P kaplamaların ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası Fosfor içeriğine bağlı olarak sertlik değişimleri gösterilmektedir. Bu durum akımsız Ni-B kaplamalar için de söz konusu olmaktadır.

Isıl işlem sonrasında akımsız Ni-B kaplamaların aşınma direnci, sert Krom kaplamalar ile karşılaştırılacak seviye de aşınma direncine ulaştıkları bilinmektedir [32].

Tablo 3.2. Akımsız nikel kaplamaların alt kaplama ve ısıl işlem görmüş koşullarda Fosfor içeriğine bağlı olarak sertlik değerleri [22].

Fosfor İçeriği	Sertlik HK <sub>100</sub>	Isıl işlem sonrası sertlik HK <sub>100</sub>
%2-3 P	700	1000
%6-9 P	550	920
%10-12 P	510	880

### 3.4.3. Korozyon

En iyi korozyon direnci için, akımsız Nikel kaplama ile altlık malzemenin pürüzsüz, temiz ve gözeneksiz bir yüzeye sahip olması önemlidir. Altlık malzemenin yüzeyi üzerinde metalik olmayan inklüzyonlar, alaşım elementlerinden veya emrütelerden kaynaklanan karbürler, sülfürler, bunun yanında, pürüzlü ve gözenekli bir yüzey oluşturarak kaplamada daha düşük bir korozyon direnci elde edilmektedir.

Öncelikle yüksek iç gerilmeye sahip gözeneksiz kaplamalar, daha düşük iç gerilmeye sahip kaplamalardan daha az korozyon koruması sağlamaktadır. Kaplamada yüksek Fosfor içeriği olduğunda, iç gerilme daha düşük olmaktadır [24].

Akımsız Nikel kaplama, korozyona karşı mükemmel bir koruma sağladığı, çelik ve alüminyumdan daha dayanıklı olduğu bilinmektedir. Nötr veya asidik ortamlarda, Fosfor içeriği yüksek alaşımlar, daha düşük Fosfor içeriğine sahip alaşımlara kıyasla korozyona karşı daha dirençlidirler [22].

### 3.5. Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri ve Karakteristikleri

Akımsız kaplama, bir redükleyici madde, kompleksleştirici madde, stabilizör ve diğer bileşenleri içeren akımsız banyoya daldırıldığında altlık üzerinde bir potansiyelin geliştiği otokatalitik bir prosestir. Gerçekte alaşımları kaplamak için iki tip banyo kullanılmaktadır. Bunlar asidik ve alkali banyolarıdır [24].

Akımsız kaplama banyolarının olmazsa olmazı olarak kabul edilen bileşenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Nikel iyon kaynağı
- Redükleyiciler
- Kompleks oluşturucular
- Tamponlayıcılar
- Hızlandırıcılar
- İnhibitörler
- Enerji

Akımsız Nikel kaplama banyosu ve uygulanması sonucunda elde edilen kaplamanın bütün özellikleri bu bileşenlerin kompozisyonuna göre değişmektedir [33].

### **3.5.1. Nikel iyonu kaynağı**

Akımsız nikel kaplama uygulamalarında Nikel iyon kaynağı olarak en çok tercih edilen Nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve bunun yanında kullanımları sınırlı olan Nikel asetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ve Nikel klorür ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de bulunmaktadır. Nikel asetat kullanımını Nikel sülfat ile karşılaştırıldığında banyo performansında ve kaplama kalitesinde herhangi bir gelişme sağlamaz.

Ayrıca Nikel asetatın yüksek fiyat farkından da tercih edilebilir olmasını azaltmaktadır [34]. Bu sebeple en çok tercih edilen özellikle asidik çözeltiler için genellikle Nikel sülfat bileşikleridir [32]. Nikel tuzları arasında Nikel hipofosfit en ideal bir Nikel kaynağıdır [34].

Hipofosfit kullanımını sonucunda çözelti içerisinde sülfat iyonlarının birikmesi sorunu ortadan kalkar ve minimum düzeyde alkali metal iyonları oluşumu sergiler. Ancak hipofosfit fiyatının çok yüksek olması sebebiyle sağladığı avantajlardan yararlanılamamaktadır [32].

### 3.5.2. İndirgen maddeler

Akımsız kaplama çözeltilerinde Nikel iyonu kaynağı olarak kullanılan bileşiklerin yanında redükleyici maddelerde çok önemli rol oynamaktadır. Alaşımların akımsız kaplamada birkaç redükleyici madde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan en popüler redükleyici maddeler Hidrazin, Sodyum Borohidrür, dimetilamin boran ve sodyum hipofosfit içeren dört tip redükleyici madde kullanılabilir [34]. Bu dört indirgeyici madde, her biri iki veya daha fazla reaktif hidrojen içerdiği için hepsi yapısal olarak benzerdir [34]. Bu indirgeyici kullanımlarının her birinde kaplama prosesi esnasında hidrojen açığa çıkar ve Nikel redüksiyonu, redükleyici maddenin katalitik dehidrojenasyonu sonucunda oluşmaktadır [34].

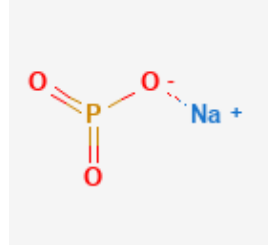
Tablo 3.3. Akımsız kaplama çözeltilerinde kullanılan redükleyici maddelerin özellikleri [34].

Redükleyici madde	Kimyasal formül	Serbest elektron	Çözelti pH aralığı	Redoks potansiyeli (V)
Sodyum hipofosfit	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	4-6;7-10	-1,4
Sodyum borhidrür	$\text{NaBH}_4$	8	12-14	-1,2
Dimetilamin boran	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_4$	6	6-10	-1,2
Hidrazin	$\text{H}_2\text{NNH}_2$	4	8-11	-1,2

#### 3.5.2.1. Sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) banyosu

Akımsız Nikel kaplamanın %70'den fazlası Sodyum hipofosfit (Şekil 3.2.) ile indirgenen çözeltilerden oluşmaktadır. Bu çözeltilerin Bor bileşenli veya hidrazin ile indirgenmiş çözeltilere göre en önemli avantajları, kolay kontrol edilebilmesi, daha iyi korozyon direnci ve düşük maliyete sahip olmalarıdır. Hipofosfit banyolarında gerçekleşen, su ve Nikel iyonları beraber reaksiyona girip aktif numune yüzeyine indirgenmektedir. Hipofosfitin çoğu ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir [32]. Bu dönüşüm akımsız Nikel çözeltilerinin verimini düşürmektedir. Genellikle, kaplamada ortalama %37'lik verim için, 1 kg Nikelin indirgenmesinde 5 kg Sodyum hipofosfit kullanımı gereklidir.

Hipofosfitin kullanım miktarı doğal koruyucu ilaveler ile değişmektedir; en yüksek kullanım Sodyum asetat içeren çözeltilerde, en düşük kullanım ise Sodyum sitratta gözlemlenmiştir [24].



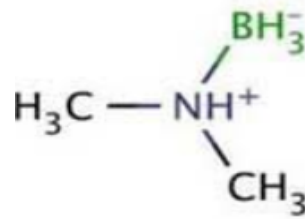
Şekil 3.2. Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı [34].

### 3.5.2.2. Dimetilamin boran (DMAB) $-(CH_3)_2NH.BH_4$

Akımsız Nikel kaplama alaşımlarından olan Ni-B kaplamalar elde etmek için en çok kullanılan bir diğer redükleyici dimetilamin borandır [24]. Akımsız Nikel kaplama çözeltilerinde amin boranların kullanımı iki bileşik ile sınırlandırılmıştır; N-dimetilamin boron (DMAB)- $(CH_3)_2 NHBH_3$  ve H<sup>-</sup> dietilamin boron (DEAB)- $(C_2H_5)_2 NHBH_3$ . DEAB öncelikle Avrupa standartlarında kullanılırken, DMAB (Şekil 3.3.) da genellikle ABD standartlarında kullanılmaktadır [24]. Akımsız kaplamada ticari kullanımlarda genellikle DMAB tercih edilmektedir.

Aminborlu banyolar, geniş bir pH aralığında etkili indirgeyici maddelerdir, fakat hidrojen oluşumu yüzünden kaplama işleminin gerçekleşebilmesi için daha düşük bir pH aralığı vardır. Genellikle aminborlu banyoların en uygun pH aralığı 6-9 olarak kullanılmaktadır [24]. Bu banyolar için çalışma sıcaklıkları 50-80°C aralığındadır, fakat 30°C gibi düşük sıcaklıklarda da çalışılabilmektedir. Buna göre aminboron banyolar plastik ve ametal gibi katalitik yüzeye sahip olmayan malzemelerin kaplanmasında uygundur.

Kaplama hızı sıcaklık ve pH gibi değişkenlere bağlı olarak farklılık göstermekle birlikte, genellikle ortalama olarak saatte 7 ile 12  $\mu m/h$ 'dır [25].

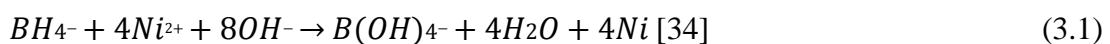


Şekil 3.3. Dimetilamin boron yapısı [24].

### 3.5.2.3. Sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>)

Borhidrür indirgeyici madde, suda çözünür herhangi bir borhidrürün bileşiğinden oluşabilir [33]. Borhidrür iyonu akımsız Nikel kaplama banyoları için mevcut en kuvvetli indirgeyici maddedir. Kaplama banyolarında en uygun sonuçları elde etmek için Sodyum borohidrür (Şekil 3.4.) tercih edilmesine rağmen, suda çözünürlüğü olan herhangi bir borhidrür de kullanılabilir [34]. Sodyum bor hidrürün indirgeme verimi, dimetilamin boran ve Sodyum hipofosfitten daha yüksektir. Aynı reaksiyon için Sodyum hipofosfit tarafından iki elektron sağlanabilirken, Sodyum borhidrür tarafından bazı metallerin indirgenmesinde sekiz elektrona kadar sağlanabilmektedir. Sodyum borhidrürlü banyolar yüksek indirgeme veriminin yanında, banyoların maliyeti açısından da Dimetilamin borana göre daha fazla tercih edilmektedir [36]. Bununla birlikte asit ve nötr çözeltilerde, borohidrür iyonları çok hızlı bir şekilde hidrolize olabilmektedir. Bu nedenle banyo çözeltisinin çökmesini önlemek ve işlem maliyetini düşürmek için pH kontrolü önemlidir [35]. Çözelti içerisinde Nikel iyonlarının varlığı Nikel borür oluşumu için yeterlidir.

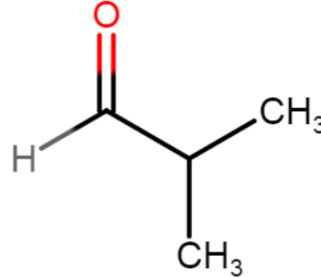
Bu durumun oluşmaması için çözeltinin pH aralığı 12-14 aralığında tutulmaktadır, böylece Nikel borür oluşumu yerine Nikel elementi oluşur [35]. Bu sebeple genellikle alkali banyolar kullanılır. Bor hidrürün redükleyici olarak kullanıldığı banyolarda gerçekleşen reaksiyonun genel denklemi 2.3’de gösterilmiştir [35].



Redükleyici olarak Sodyum Borhidrür kullanılarak elde edilen kaplamalar ağırlıkça %3-8 oranında bor elementini içerir.

Banyo içerisinde Nikel hidroksitin çökmesini engellemek için pH aralığı 12-14 arasında etkili olan kompleks yapıcılar kullanılmalıdır. Ancak bu kompleks yapıcılar kaplama hızını düşürerek, kaplama oranı üzerinde olumsuz etki yapabilmektedir. Reaksiyon sırasında çözeltinin pH'nın düşmesini önlemek için sürekli bir alkali hidroksit eklemek gerekmektedir [35]. Bu banyolar yüksek pH aralığında çalıştığı için, pH değerinin 12'nin altına düşmesine izin verilirse çözeltinin kendiliğinden ayrışması gerçekleşebilmektedir [34].

Bir mol Sodyum Borhidrür iyonları yaklaşık olarak bir mol Nikeli redükleyebilir. Yani 1 kg Nikelin redüklenmesi için 0.6 kg Sodyum borhidrür kullanılması gerektiği sonucuna varılabilir. Bu banyoların 90°C'lik çalışma sıcaklıklarında kaplama oranı 25 ile 30  $\mu\text{m/h}$ 'dir [25].

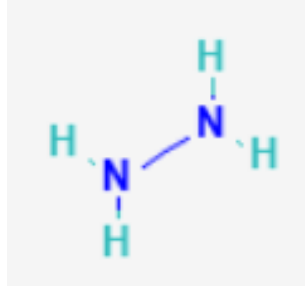


Şekil 3.4. Sodyum borhidrür yapısı [24].

#### 3.5.2.4. Hidrazin- ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )

Hidrazinin kaplama banyolarında kullanımı ile %99,9 saflıkta Nikel elde edilebilmesine rağmen ticari anlamda çok sınırlı bir kullanım alanı bulmaktadır [35]. Bunun sebebi olarak hidrazin banyolarının kararsız ve kontrol edilmesi zor olmalarıdır. Kaplamanın mekanik özellikleri kırılgan, yüksek gerilmeli ve korozyon direnci zayıftır [34]. Bu banyoların operasyon sıcaklığı 90-95°C ve pH'ı 10-11 aralığında olmak şartıyla kaplama uygulanmaktadır.

Bu koşullarda kaplama hızı ise yaklaşık olarak 12  $\mu\text{m/saat}$ 'tir [24]. Kaplamalar yüksek miktarda nikel içermesine rağmen parlak bir metalik görünüşü yoktur.



Şekil 3.5. Hidrazinin yapısı [24].

### 3.5.3. Kompleks oluşturucular

Kimyasal veya indirgeme reaksiyonlarının olduğu kaplamaların zorluklarından biri de banyo bileşimini korumaktır. Akımsız Nikel kaplamada, Nikel konsantrasyonun azalmaması ve banyo bileşimlerinin kendiliğinden ayrışma eşiğine gelmesini engellemek için çözeltiliye kompleks oluşturucular eklenir. Banyo içerisinde bazı istenmeyen bileşiklerin oluşumu nedeniyle çözelti yinelenemez [25]. Böylece bu katkı maddesi eklenerek kaplamanın sadece katalitik yüzeyde meydana gelmesi sağlanmaktadır. Kompleks oluşturucular genellikle organik asit ve bunların tuzlarından oluşur ve banyoyu kararlı kılmak amacıyla ilave edilirler. Kompleks oluşturucular Nikel kaplama hızını ve kaplamanın iç gerilme gibi mekanik özelliklerini de etkilemektedir. Kompleksleştirici maddeler olarak bilinen bu katkı maddeleri aynı zamanda hidrojen iyonlarının sebep olacağı ani pH düşüşlerini önleyen bir tamponlama etkisi de gösterir [36]. Kompleks oluşturucu olarak glikolik asit, sitrik asit ve asetik asit kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda ise glutarik, laktik, propiyonik, süksinik ve aminoasetik asitlerle yapılmış banyolarda yer almaktadır [34].

### 3.5.4. Hızlandırıcılar

Kaplama banyolarına ilave edilen kompleks oluşturucular, kaplama hızını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumun üstesinden gelmek için kaplama banyolarına hızlandırıcı olarak adlandırılan organik kimyasallar eklenmektedir. Bu banyolarda en



yaygın olarak kullanılan hızlandırıcı madde süksinik asittir. Bunun yanında karbonik asitler, bazı solventler ve çözünebilir flüorürler de kullanılabilir [35].

### 3.5.5. İnhibitörler

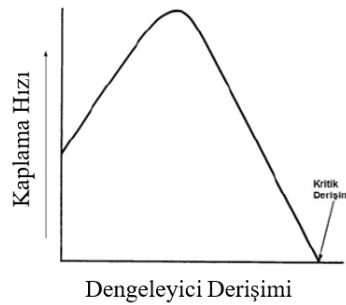
Akımsız Nikel kaplama banyolarında kaplamanın uygun koşullarda elde edilebilmesi için banyonun belirli şartlar altında bozunmaması gerekmektedir. Akımsız Nikel kaplama çözeltileri normal çalışma koşullarında inhibitör ilavesi olmadan ve beklenmedik bir bozulma olmadığı takdirde kaplama işlemi uzun süre kullanılabilir. Ancak herhangi bir zamanda kendiliğinden bir bozulma meydana gelebilir [34]. Bu tür banyolarda çalışma süresince gelişen koşullar banyonun hızlı bir şekilde kararsız duruma geçmesi ile Nikelin, Nikel fosfür veya Nikel borür olarak çökmesine sebep olmaktadır. Bu bozulmanın temel nedeni banyo içerisinde koloidal veya küçük boyutlarda bulunan katı Nikel veya diğer metal çekirdeklerinin oluşmasıdır. Bu parçacıklarının alan/hacim oranları yüksek olup bu yüzeylerde redüklenmenin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesine ve banyonun bozulmasına neden olur. Bu reaksiyonlar oluşmadan önce banyoda şiddetli bir gaz çıkışı meydana gelir ve siyah toz Nikel çökeltisi açığa çıkmaktadır [35]. Dengeleyici olarak da adlandırılan inhibitörler sayesinde banyoların iyi bir şekilde kontrol altında tutulması sağlanır ve kaplama banyosunun rastgele bozulması engellenir. İnhibitör katkısı, koloidal maddeler üzerinde redüklenmeyi önlemektedir [35].

İnhibitörleri etkin bir şekilde kullanabilmek için banyoyu hazırlarken, banyonun bozulmasını engellemek için uygun miktarda inhibitör belirlenmelidir. Kullanılan inhibitörlerin hazırlanan banyo ve banyonun çalışma koşulları ile uyumlu olması gerekmektedir [34]. Bazı inhibitörlerin çok düşük oranlarda banyoya katılması kaplama hızını ve kaplama parlaklığını artırıcı yönde etki yapabilirken, diğer inhibitörler özellikle metal-sülfür bileşenleri iç gerilmeleri artırıcı yönde etki yaratabilir ve sünekliliğin azalmasına neden olabilir. Bu durumda kaplamanın korozyon ve aşınma direnci düşmektedir. Ayrıca bazı koşullarda, bu etki reaksiyonu tamamen durduracak şekilde sonuçlar da verebilmektedir [35].

### 3.5.6. Enerji

Akımsız Nikel kaplama gibi katalik reaksiyonlarla gerçekleşen bir kaplamanın devam edebilmesi için enerji gereklidir. Bu enerji, ısı yardımıyla sağlanmaktadır. Sıcaklık kaplama çözelti enerjisinin bir ölçüsüdür. Bu sebeple kaplama banyosuna eklenen enerji, diğer reaktif ürünler gibi bir banyo değişkeni olarak kabul edilir. Banyonun ihtiyacı olan enerji miktarı, kaplama kinetiğini ve kaplama hızını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Şekil 3.6.'da reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmektedir [33]. Kaplama oranı 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda düşüktür ve artan sıcaklıkla birlikte kaplama hızı da hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Bu durum hemen hemen tüm banyolar için geçerlidir.

Genellikle birçok çözelti için çalışma sıcaklığı 90°C'dir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda banyo kararsız bir durum sergilemektedir [24].



Şekil 3.6. Sıcaklığın kaplama hızı üzerindeki etkisi [33].

### 3.6. Akımsız Nikel Kaplamalara Etki Eden Faktörler

Kaplama yapısına etki eden birçok etken bulunmaktadır. Homojen bir kaplamanın elde edilebilmesi için banyo bileşenlerinin özellikleri ve kaplamada etkili diğer faktörlerin iyi bilinmesi gerekmektedir. Banyo bileşimi kaplama prosesini etkileyen en önemli parametredir; bununla birlikte pH, sıcaklık, banyo yükleme faktörü ve altlık yüzey alanı gibi diğer faktörlerde kaplama sürecini etkilemektedir [24].

Banyo bileşenlerinden biri olarak kullanılan Nikelin konsantrasyon değişiminin özellikli olarak belirgin bir etkisi yoktur. Ancak banyoda yer alan ve bir başka bileşen olarak kullanılan hipofosfit konsantrasyonundaki değişim önemli ölçüde etkilemektedir. Hipofosfit konsantrasyonundaki artış, banyo içerisinde Nikel ile tepkimeye girerek, Nikelin indirgenme oranını da artırdığından dolayı, fazla miktarda indirgeyici madde kullanılmaması gerekmektedir [24].

Banyo parametrelerinden olan pH etkisi de kaplama yapısını ve kaplama yüzeyini önemli ölçüde etkileyen bir başka etkendir. Asidik bir çözelti içerisinde elde edilen Nikel kaplamalar çok parlak ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olurken, alkali bir çözeltide elde edilen kaplamalar ise sadece parlak bir yüzeye sahiptir [24]. Çözeltinin alkalilik düzeyi arttıkça, kaplamanın nikel konsantrasyonu artar ve fosfor içeriği azalır. Nikel konsantrasyonunun çözelti içerisinde her ne kadar çok önemli bir etkisi olmasa da, yüksek miktarlarda ilave edilmesi kaplama yüzeyinin pürüzlü olmasına ve yüzey kalitesinin düşmesine sebebiyet vermektedir [24].

Diğer bir parametre ise sıcaklıktır ve kaplama oranı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kaplama oranı, sıcaklığın artmasıyla birlikte artar ve maksimum seviyeye 92°C'de ulaşır. Bu sıcaklığın üzerine çıktığında çözeltinin pH değerini korumak zorlaşır ve kaplamanın kalitesi bozulur [24]. Düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon boyunca düşük miktarda enerji vermektedir, bu durumda kötü kaplama oluşumlarına yol açabilmektedir. Ancak bu durum uygulanacak altlık türüne bağlı olarak, düşük çalışma sıcaklıklarda da uygulanabilmektedir [37].

Kaplama sırasında banyo yüklemesi arttıkça birikme oranı da bu doğrultuda artmaktadır. Ancak banyo içerisinde bulunan çözeltilerin tamamen ayrıştığı kritik bir banyo yükleme faktörü vardır ve bu duruma dikkat edilmesi gerekmektedir [24].

Kaplamanın sertliği, fosfor içeriğinin azalmasıyla birlikte arttığı ve maksimum sertlik değerinin %3 fosfor içeriğinde elde edildiği bulunmuştur [22]. Kaplama proseslerinde, kaplama hızıyla zaman arasında logaritmik bir bağıntı söz konusudur. Kaplanacak malzeme çözelti içerisine daldırıldığında, kaplama üzerindeki birikme çok hızlı bir

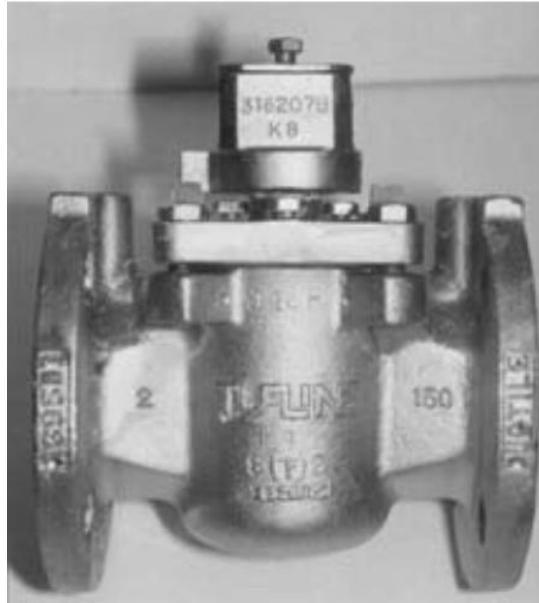
şekilde başlar. Süre arttıkça reaksiyon hızı düşer, çözelti kaplama prosesi sırasında gözlemlendiğinde gaz habbeciklerinin çıkışı ile bu durum açıkça gözlemlenebilir. Hidrojen gaz çıkışının durması kaplamanın olduğunu belli etmektedir. En fazla kaplama ilk yarım saat içerisinde oluşmaktadır, daha sonra kaplama azalmaya başlamaktadır [32].

### **3.7. Akımsız Nikel Kaplama Uygulamaları**

Akımsız Nikel hemen hemen bütün mühendislik uygulamaları için her endüstride kullanılır. Özellikle akımsız Nikel kaplamalar, malzemeye sağladıkları bu üstün özellikler nedeniyle havacılık, otomotiv, makine, kimya, elektronik, gıda ve plastik gibi çok çeşitli uygulama alanlarında tercih edilmektedir [38]. Akımsız kaplamalar malzemenin şekline bağlı olmaksızın, yalıtkan malzemeler dahil, çoğu malzeme grubu üzerine uygulanabilmesi, yüksek korozyon direnci ve aşınma dayanımı sağlaması sebebiyle endüstride diğer kaplamalara kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Kimyasal proses endüstrisinde, her zaman tutarlı ve güvenilir performans sağlamayan bazı yüksek maliyetli, geleneksel malzemelere alternatif olarak, akımsız Nikel kaplamanın birlikte kullanıldığı uygulamalar bulunmaktadır.

Akımsız Nikel kaplamalar asitli, nötr ve alkali koşullarda kullanım için mükemmel bir korozyon direncine sahiptir. Akımsız Nikel Fosfor kaplamalar, Fosfor içeriğine bağlı olarak kimyasal proses endüstrisi tarafından geniş bir şekilde kullanılmaktadır [31].

Genel olarak düşük fosfor içeriğine sahip akımsız Nikel kaplamalar, güçlü alkali ortamlarda yüksek Fosfor içeriğine sahip kaplamalardan korozyona karşı daha yüksek dayanım gösterirler. Ancak yüksek Fosfor içeriğine sahip kaplamalar, nötr ve asidik ortamlarda kimyasallara karşı daha iyi korozyon dayanımına sahip olabilmektedir. Akımsız Nikel kaplamalar çoğunlukla klor-alkali endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip olarak, kompresörler, civata ve kontrol valfleri vb. gibi kullanım ekipmanlarında örnekleri bulunmaktadır [31].



Şekil 3.7. Akımsız Nikel fosfor kaplama ile Sodyum hidroksit ve tuzlu su ortamlarında korozyondan koruma için çeşitli kontrol valflerinden biri [31].

Akımsız Nikel kaplamalar gıdayla doğrudan teması olmayan birçok farklı parçalarda koruma kaplaması olarak kullanım alanına sahiptir. Örnek olarak Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi, tipik paketleme ekipmanlarının uygulamalarında, bira fabrikaları, fast-food restoranlarında, pastanelerde, et işleme prosesinde vb. uygulamalarda rulmanlar, konveyör sistemlerinde, hidrolik ve dişlilerde bulunur. Gıda endüstrisinde tercih edilen akımsız Nikel kaplama türü genellikle %10-12 fosfor içeren nikel-fosfor kaplamalardır [32]. Petrol ve gaz endüstrisinin tüm alanlarında başarılı uygulamaları gözlemlenmiştir. Örneğin Orta Doğu'daki bir tesiste ham petrol üretiminde kullanılan yumuşak çelik bilyalı vanaların gaz ve Hidrojen sülfür ile temasında korozyon ve yüzey çatlamasının bir sonucu olarak üç ay ömüre sahiptir. Ancak valf bileşenleri 75 mikron akımsız Nikel kaplaması ile montajların ömürleri uzamış ve iki yıllık bir hizmetten sonra yüzeyde herhangi bir bozulma görülmemiştir [31].

Günümüzde akımsız Nikel kaplamalar performans, verimlilik, aşınma dayanımı ve uzun süreli kullanımı sebebiyle kullanımı ön plana çıkmıştır. Bunun yanında korozyon direnci, kaplamanın homojen bir yapı sergilemesi ve düşük sürtünme katsayısına sahip olması gibi özellikleri de endüstride büyük avantajlar sağlamaktadır. Örneğin otomotiv endüstrisinde kullanılan çelik ve alüminyum bileşenlerin performansı

akımsız nikel kaplama uygulaması ile arttırılmış ve pistonlar, motor yatakları, hortum bağlantıları karbüratör parçaları ve egzoz sistemi bileşenlerinde kullanılmaktadır [31].



Şekil 3.8. Kaplanmış pinyon milleri [31].

Havacılık endüstrisinde akımsız Nikel kaplamaların uygulanması Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi pinyon milleri, motor düzeneklerinde ve uçak gövde yapılarında kullanılan birçok bileşenin performansını arttırmaktadır. Kaplamalar otomatik valflerde, türbin kanatlarında, pistonlarda, iniş takımlarında, hidrolik ve manifold sistemlerde vb. uygulamalarda kullanılmaktadır.

Elektronik endüstrisinde diot kutularında, şalterlerde, hafıza disklerinde ve kaynak makinaları gibi daha birçok uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Yüksek korozyon dayanımı, lehimlenebilme özelliği kaplamanın homojen dağılımı ve elektriksel özelliklerinden yararlanılmaktadır [30]. Bellek diski teknolojisi ile akımsız Nikel kaplamanın kullanımı yaygınlaşmıştır. Şekil 3.9.'da gösterilen tipik bellek diskleri alüminyum altlığın, manyetik olmayan, sert ve yüksek fosfor içeriğine sahip ve 10 ile 15 mikron kalınlığına sahip akımsız nikel kaplamadan oluşmaktadır [31].



Şekil 3.9. Akımsız nikel kaplanmış bellek diski [31].



## **BÖLÜM 4. AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMA ÖZELLİKLERİ**

Akımsız Ni-P kaplamalar, kaplama çözeltisindeki otokatalitik kaplama sayesinde Nikel iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesinden elde edilir [40]. Yıllar boyunca yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda, akımsız Ni-P kaplamalar benzersiz malzeme özelliklerinin anlaşılması ve geliştirilmesi sayesinde önemli hale gelmiştir ve özellikle fonksiyonel kaplamalar ve koruyucu kaplamalar olarak kullanılmak üzere, çeşitli endüstrilerde uygulama alanı genişletilmiştir. Lehimlenebilirlik, aşınma, korozyon dayanımı ve kaplama sayesinde manyetik etkilenme gibi malzeme özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır. Akımsız Ni-P kaplama kullanımından yararlanan endüstriler arasında kimyasal, petrol, gaz, otomotiv ve havacılık endüstrileri bulunmaktadır. Günümüzde çoğu ticari olarak kullanılan Ni-P kaplamalar, uygulama alanlarına bağlı olarak ağırlıkça %3-14 fosfor içeriğine sahip bir ikili sistemden oluşmaktadır. Temel olarak kullanılan bazı elementlerin özellikleri Tablo 4.1.'de verilmektedir [39]. Ayrıca alaşımın kristalizasyon ve faz dönüşüm davranışı, alaşım bileşimleri ve ısıl işlem koşulları ile fosfor içeriği ve işlemin sıcaklığı gibi koşullar ile belirlendiği açıktır. Akımsız Ni-P banyolar hem asidik hem de alkali solüsyonlarda gerçekleştirilebilmektedir. Asit çözeltilerinde elde edilen kaplamalar daha iyi kaliteye sahiptir. Akımsız Ni-P alaşımının özellikleri, kaplama içerisindeki Fosfor miktarı kontrol edilmesiyle çözeltide kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle birçok uygulamada asidik çözeltiler genellikle tercih edilmektedir [27].



Tablo 4.1. Fosfor ve Nikel elementlerinin özellikleri [39].

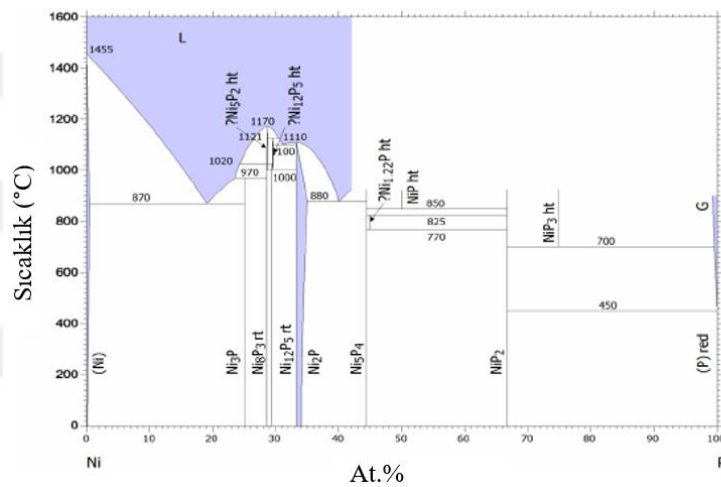
Element	Fosfor	Nikel
Kimyasal sembol	P	Ni
Atomik sayısı	15	28
Atomik kütle	30.973762	58.6934
Atomik çap	93	124.6
Elektronik konfigürasyon	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Altlık sınıfı	Metal olmayan	metal
Kristal Kafes	Kübik	Yüzey merkezli kübik
Yoğunluk 25°C(kg m <sup>-3</sup> )	1820	8902
Erime ve kaynama noktası(°C)	44 ve 280	1453 ve 2732
Elektriksel iletkenlik 25°C (Ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	1.00×10 <sup>-9</sup>	1.46×10 <sup>7</sup>
Termal iletkenlik(wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.235	90.7

#### 4.1. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yapısı

Hipofosfit ile indirgenmiş Nikel kaplamaların sahip oldukları özellikler nedeniyle en çok kullanılan mühendislik malzemesidir. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamaların özelliklerini belirleyen faktörlerden biri de kaplamanın bileşimidir.

Nikel-Fosfor kaplamaların içeriğindeki Fosfor miktarı, kaplamanın mikroyapısını ve özelliklerini kontrol eder. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamaların mikrokristal, amorf veya her ikisinin karışımı olan bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir [29]. Yapılan çalışmalarda ağırlıkça %1-5 fosfor içeren kaplamaların kristal, % 6-9 Fosfor (orta fosfor) içeren kaplamaların kristal ve amorf karışık olarak her iki mikroyapıda ve %10-13 fosfor içeren (yüksek fosforlu) kaplamalar ise amorf yapıdadır. Kaplamaların ısıtma işlemi ile birlikte kristalize oldukları, Nikel ve Nikel fosfitin çeşitli formlarına dönüştükleri belirlenmiştir [40]. Kristalizasyon derecesi kaplamanın özelliklerini etkilemekle birlikte, birçok faktörün daha etkisi altında kalmaktadır. Bu faktörler ısıtma oranı, fosfor içeriği, ısıtma sıcaklığı ve bekleme süresi gibi birden fazla karmaşık faktöre bağlıdır. Geleneksel faz diyagramları ergime sıcaklığının altında sadece iki faz gösterir; bunlar %15 Fosfor içeren intermetalik bir bileşik olan Ni<sub>3</sub>P ve Nikel içeriğindeki %0,17 Fosfor katı eriyiği  $\alpha$  fazını göstermektedir [40]. Bu iki faz bölgesinin arasındaki bölgede  $\alpha$  ve Ni<sub>3</sub>P karışımını içermektedir. Şekil 4.1.'de gösterilen geleneksel Nikel-Fosfor faz diyagramı denge koşullarında mikroyapının tanımlanması için kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal olarak Ni-P ile oluşturulmuş kaplamalar 220°C ile 260°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlendiğinde yapısal değişiklikler meydana gelmeye başlar. Başlangıçta alaşım yapısı içinde Nikel fosfit ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) partikülleri oluşur. Daha sonra yapısal değişimleri 320°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta kristalize olmaya başlar ve amorf karakterlerini kaybederler. Sıcaklık yükseldiğinde, Nikel-Fosfor partikülleri birikmeye başlar ve iki faz yapısı meydana gelir [27]. Bu değişiklikler sertlikte, aşınma direncinde artış sağlarken, korozyon dayanımında ve sünekliğinde azalma meydana gelmektedir [27].



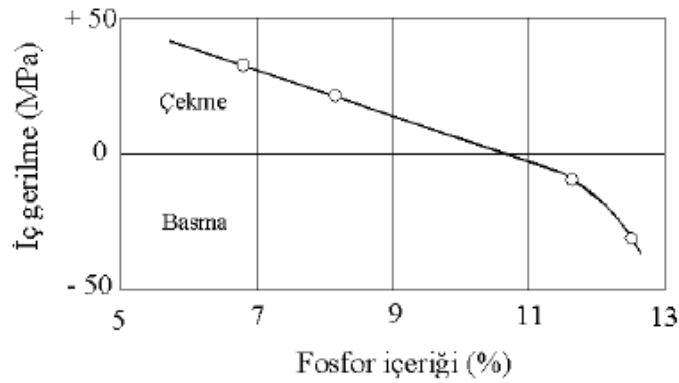
Şekil 4.1. Ni-P denge diyagramı [34].

## 4.2. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yapısı ve İç Gerilimi

Akımsız Nikel kaplamalarda iç gerilmeler; kaplamayla altlık malzeme arasındaki ısı genleşme farkından dolayı oluşan ısı gerilme ve heterojen dağılım sergileyen kaplamadan kaynaklanabilecek yapısal gerilmelerdir. Şekil 4.2.'de akımsız Nikel kaplamanın fosfor miktarına bağlı olarak iç gerilmenin nasıl değiştiği gösterilmektedir. Birçok araştırmacı tarafından incelenen iç gerilme durumu, akımsız Nikel kaplamaların mekanik ve korozyon dayanım özellikleri ile bağlantılı bir durumdur [40].

Akımsız Nikel kaplamanın çekme dayanımı başlıca kaplamanın Fosfor içeriğine bağlıdır. Ağırlıkça %11 Fosfor miktarına sahip bir kaplama basma etkisi gösterirken,

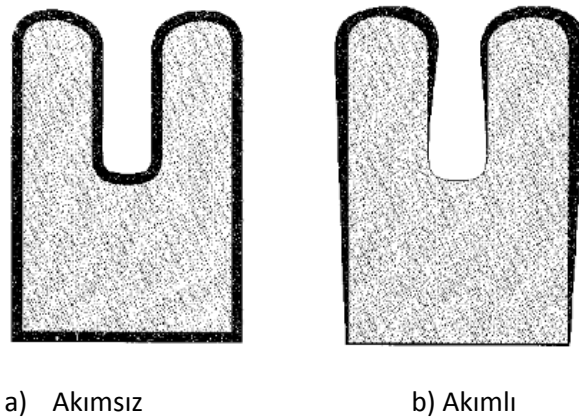
daha düşük Fosfor miktarına sahip kaplamada esas malzeme ile kaplama arasında termal genleşme farklılıkları olduğundan dolayı çekme değerleri genellikle 450-550 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmaktadır. Bu değerler 300°C ve 600°C sıcaklıklara yükseldiğinde 200 ile 320 N/mm<sup>2</sup>'e düşmektedir. Bu kaplamalardaki yüksek seviyedeki gerilmeler neticesinde çatlama ve gözenek oluşumu ortaya çıkmaktadır [27].



Şekil 4.2. Çelik altlık üzerine uygulanan akımsız nikel kaplamasının fosfor içeriğinin iç gerilimine etkisi.

### 4.3. Uniform Kaplama Kalınlığı

Akımsız nikel kaplamaların üniform kaplama kalınlığına sahip olması tüm uygulamalarda büyük bir önem taşımaktadır. Karmaşık şekle sahip bilyalı valfler ve dişli uygulamaları gibi kritik boyutlardaki parçaların kaplanmasında faydalı olmaktadır. Akımlı kaplamada homojen bir kaplama kalınlığı elde etmek kolay değildir ve parçanın boyutsal toleransları değiştikçe daha da zor hale gelmektedir. Bununla birlikte akımlı kaplama ile karmaşık parçalarda homojen bir kalınlık elde edilemeyeceği kesindir [31]. Akımsız kaplamada ise kaplama kalınlığı, parçanın her yeri çözeltiye temas ettiği sürece boyutsal farklılıklarına bağlı olmaksızın homojen olarak dağılmaktadır.



Şekil 4.3. Kaplama üniformluğunun karşılaştırılması [31].

#### 4.4. Akımsız Ni-P Kaplamanın Yüzeye Bağlanması

Akımsız Nikel-Fosfor kaplamanın birçok metal alt malzeme üzerine yapışma özelliği mükemmeldir. Kaplamanın alt malzemeye yapışması 1 saat boyunca 200 ile 400°C’de ısıtılma ile daha da artırılmaktadır. Isıtılma sayesinde parçada oluşan hidrojen dışarı atılır ve kaplamanın bir miktarı parça üzerine yayılmaya başlar [27].

Altlık malzemenin yüzeyi ne kadar iyi hazırlanırsa katalitik yüzeyde gerçekleşen kaplama hem metalik hem de mekanik olarak daha iyi yapışmaktadır. Yüzeyi çok iyi hazırlanmış altlık malzemesi üzerinde oluşan bağ kuvveti 400 MPa civarındadır. Kaplama tüm çelik ve metaller ile plastik ve metal olmayan malzemeler üzerine gerçekleştirilebilmektedir [29]. Ancak Nikel kaplamanın yapışma dayanımını iyileştirmek için ısıtılma gereklidir. Akımsız Nikel kaplama uygulamaları paslanmaz çelik gibi katalitik olmayan yüzeylerde ya kaplama olmaz ya da uygun ön işlemlerle kaplama yapıldığında da en az 140 MPa civarında bağ kuvveti sağlamaktadır.

#### 4.5. Akımsız Ni-P Kaplamanın Fiziksel Özellikleri

Akımsız Nikel kaplamaların yoğunluğu, Fosfor içeriği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Fosfor içeriği düşük olan kaplamalarda yoğunluk değeri 8,5 g/cm<sup>3</sup> iken, %10-11 Fosfor içerikli kaplamalarda 7,75 g/cm<sup>3</sup> ‘e kadar düşmektedir [41]. Kaplamaların termal iletkenlik değeri 0,001-0,14 cal/cm.s°C arasında değişmektedir.

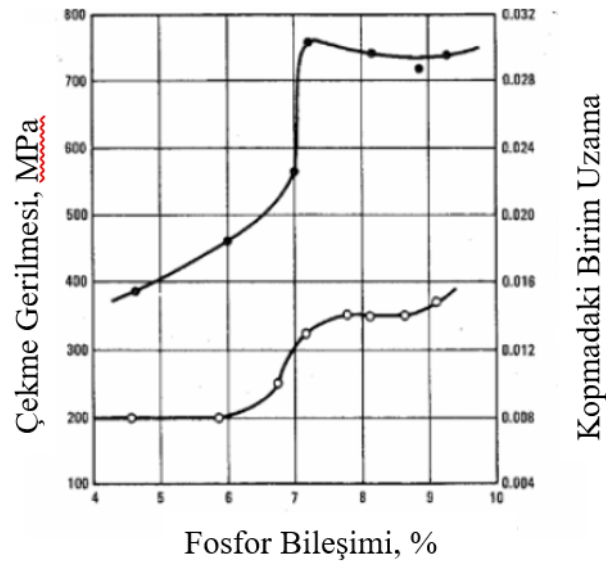
Termal genleşme katsayısı için ortalama değer yaklaşık olarak  $0^{\circ}\text{C}$  ve  $100^{\circ}\text{C}$  arasında  $13 \times 10^{-6}$ 'dir [27].

Bu kaplamaların iletkenliği bakır ve gümüş gibi malzemelere kıyasla daha düşüktür [29]. Fakat kaplamanın iletkenliği ısıtılardan sonra 4 kat artırılabilir. Kaplamada fosfor yüzdesi %10 ve üzeri olduğunda tamamen manyetik olmayan kaplama özelliğini taşımaktadır. Düşük fosfor içeriğine sahip akımsız Nikel kaplamalar çok az manyetik hassasiyete sahiptir [29].

#### 4.6. Akımsız Ni-P Kaplamanın Mekanik Özellikleri

Akımsız Nikel kaplamalar yüksek mukavemet, sınırlı süneklik ve yüksek modüllü esneklik gibi mekanik özelliklere sahiptir. Bu kaplamaların başlıca çekme mukavemeti kaplamada bulunan fosfor miktarına bağlıdır. Akımsız Nikel-Fosfor kaplama türlerinde çekme mukavemeti  $700 \text{ MPa}$  ve üzerindedir ve bu mukavemet değeri ile meydana gelebilecek hasarlara karşı direnç sağlar [29]. Düşük Fosfor içeriğine sahip kaplamalarda ise çekme mukavemeti  $450$  ile  $500 \text{ N/mm}^2$  arasında bir değere sahiptir [28]. Bu değer  $300^{\circ}\text{C}$  ile  $600^{\circ}\text{C}$  arasındaki ısıtılardan sonra  $200$  ile  $300 \text{ N/mm}^2$ 'e kadar düşmektedir.

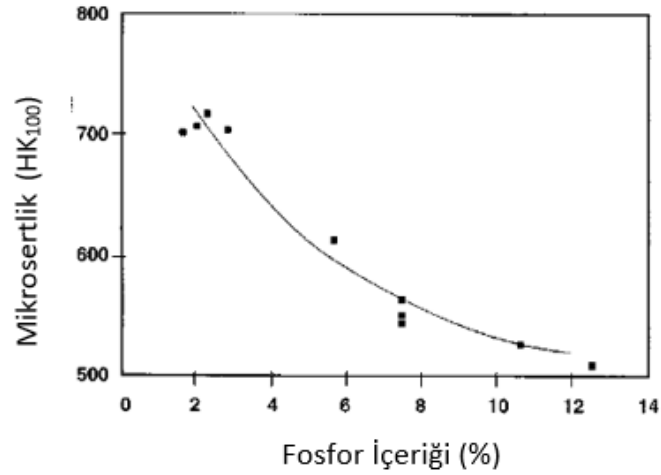
Sonuç olarak Şekil 4.4.'de akımsız Nikel kaplamada fosfor içeriğinin uzama özellikleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Gösterildiği üzere, ağırlıkça %4,5 ve %11 arasında fosfor içeriği bulunan bir kaplama en düşük süneklik değerine sahiptir [28]. Süneklik değeri diğer mühendislik malzemelerine kıyasla düşük olmasına rağmen, kaplamanın gerektiği bir düzeydedir. Yüksek ısıtılardan sonra mukavemette %80-90 azalma görülür ve bu durum süneklik özelliğini kaybetmesine sebep olabilmektedir [29].



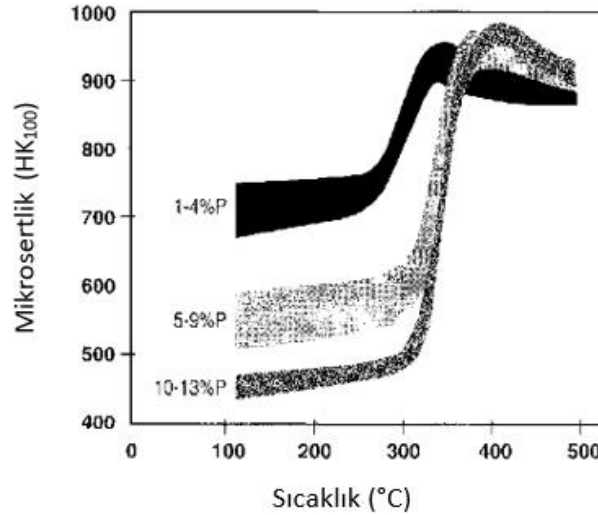
Şekil 4.4. Akımsız nikel kaplamada Fosfor miktarına bağlı olarak dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi [32].

#### 4.7. Sertlik

Akımsız nikel-fosfor kaplamaların sertliği birçok uygulamada çok önemli bir faktördür. Bilhassa kaplamanın sertliği üstün aşınma direnci gereken durumlarda önemlidir. Kaplamaların sertliği diğer birçok özelliğe olduğu gibi doğrudan fosfor içeriğinden etkilenir. Şekil 4.5.'de olduğu gibi kaplamanın fosfor içeriği arttıkça sertlik ters orantılı bir şekilde azalmaktadır. Knoop mikrosertlik değeri 150-400 HK<sub>100</sub> değerine sahiptir. Bu kaplamalar üzerinde önemli olan diğer bir faktör ise ısıl işlem sıcaklığı ve süresidir. Akımlı nikel kaplamanın sertliği, ısıl işlem ile birlikte yeniden kristalleşme ve tane büyümesi sebebiyle önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte akımsız nikel kaplamanın sertliği ısıl işlem ile birlikte artış gösterir [31]. Isıl işlem için optimum sıcaklık aralığı 345 ile 400°C'dir. Şekil 4.6.'da fosfor içeriği %1-10 olan akımsız nikel kaplamalar için bir saatlik ısıl işlemin etkisi gösterilmektedir. Isıl işlemden sonra sertlik değerinin 850 ile 900 HK<sub>100</sub> aralığında çarpıcı bir şekilde arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda da sertlik artışı elde edilebilir, ancak daha uzun bir süre gereklidir. Yüksek fosfor içeriğine sahip kaplamalar uzun süre ısıl işlem sıcaklıklarına maruz kaldığında sertlik artışı düşük olmaktadır. Sonuç olarak akımsız nikel-fosfor kaplamaların sertliklerine etki eden üç etkene bağlı olarak yaklaşık 450 ile 950 HK<sub>100</sub> sertlik değeri elde edildiği görülmektedir [31].



Şekil 4.5. Akımsız nikel kaplamanın sertliği üzerinde bileşimin etkisi [31].

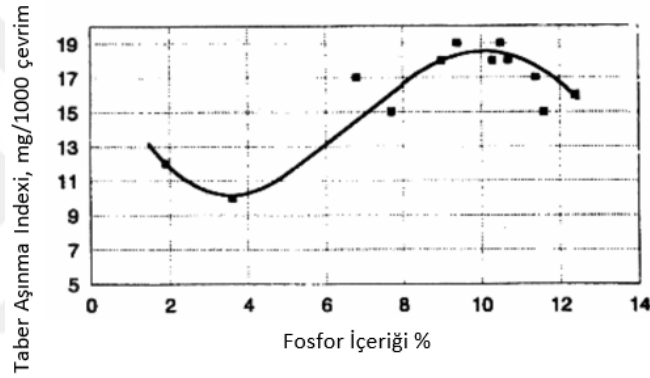


Şekil 4.6. Sertlik üzerinde fosfor içeriğinin ve bir saatlik ısıl işlemin etkisi [31].

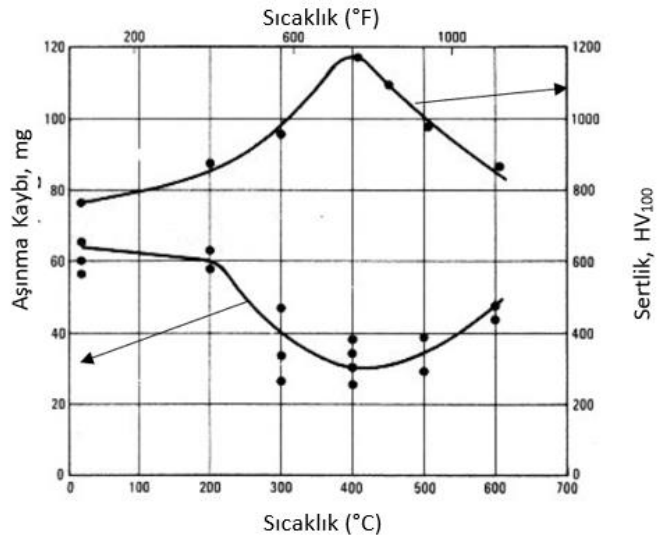
#### 4.8. Akımsız Ni-P Kaplamanın Aşınma Özellikleri

Akımsız Nikel kaplamalar, yüksek sertlik ve iyi süneklilik özelliği göstermelerinden dolayı genellikle iyi bir aşınma direncine sahip olurlar. Teorik olarak bir yüzeyin sertlik değeri ile aşınma direnci arasında bir ilişki vardır. Akımsız Nikel kaplamaların aşınma direnci sert krom ile birçok açıdan kıyaslanabilir ve dolayısıyla sert kromun uygulandığı alanlarda yerine geçen bir uygulama sunmaktadır [27]. Bununla birlikte bir yüzeyin aşınma özellikleri çok sayıda parametreden etkilenir, örneğin; hem fosfor içeriğine hem de uygulanan ısıl işlemin tipine bağlıdır [40].

Şekil 4.7.'de akımsız Nikel-Fosfor kaplamalarda fosfor içeriğine bağlı olarak aşınma dayanımının arttığı görülmektedir. Akımsız Nikel kaplamaların Fosfor/Bor oranına ve uygulanan ısıl işlem koşulları ile ilişkili olduğu belirtilmektedir [34]. Şekil 4.8.'de ise ısıl işlem sıcaklığının akımsız Nikel-fosfor kaplamaya aşınma direnci üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Genel olarak bakıldığında kaplamadaki düşük Fosfor miktarına sahip kaplamaların, yüksek Fosfor miktarına sahip olan kaplamalara kıyasla daha yüksektir. Şekil 4.8.'de gösterildiği üzere sertlik arttıkça, aşınmadan kaynaklanan ağırlık kaybı daha düşük olmaktadır [34]. Ayrıca kaplamaların aşınma dayanımlarına bağlı olarak sürtünme katsayısı, yağlayıcı etkisi ile 0,12-0,13 $\mu$  ve yağlayıcı olmadan 0,43-0,44  $\mu$  değerleri bulunmuştur [40].



Şekil 4.7. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamada aşınma dayanımı üzerinde Fosfor etkisi [40].



Şekil 4.8. Akımsız Nikel-Fosfor kaplamada aşınma dayanımı üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisi [40].



#### 4.9. Akımsız Ni-P Kaplamanın Korozyon Özellikleri

Akımsız Nikel kaplamalar korozyon direncine karşı koruyucu bir kaplama olarak kullanılan en yaygın kaplamalardan biridir. Bu kaplamalar eşsiz bir bariyer görevi görür, alt tabakayı kapatarak korozif ortamlara karşı korurlar. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon dayanımı banyo bileşimlerinin bir işlevidir. Çoğu kaplamalar yapı olarak pasiftir ve birçok ortamda korozyona karşı çok dayanıklıdır. Bununla birlikte pasiflik dereceleri ve korozyon dayanımları Fosfor içeriğinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Yüksek fosfor içeriğine sahip akımsız Nikel kaplamalar mükemmel bir koruma sağlarken, düşük ve orta Fosfor içeriğine sahip kaplamalar ise korozif ortamlarda çok önerilmemektedir [35].

Nötr ve asidik ortamda, banyo bileşimlerinde ağırlıkça %10'dan fazla Fosfor içeren alaşımlar, daha düşük Fosfor oranına sahip kaplamalara göre korozyona karşı daha dirençli olmaktadır. Düşük Fosfor (%3-4 wt) içeren kaplamalar ise, kuvvetli alkali ortamlara karşı, yüksek Fosfor oranına sahip kaplamalara kıyasla daha yüksek korozyon direnci sağlamaktadır [27].

Isıl işlem prosesinin, akımsız kaplamaların korozyon direncini her zaman azalttığı tespit edilmiştir.

Bu durum ısıl işlemle kaplamaların mikroyapısında değişiklik olmasında dolaydır [35]. Nikel-Fosfor kaplamalar 220°C üzerindeki yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında, Nikel Fosfit partikülleri oluşmaya başlar ve kaplamanın Fosfor oranı azalmaktadır. Bu durum kaplanan malzemenin korozyon direncini düşürmektedir [27].

## **BÖLÜM 5. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMA ÖZELLİKLERİ**

Akımsız Nikel-Bor kaplama işlemi, yapısında önemli miktarda Nikel borür içerdiğinden dolayı aşınmaya karşı dirençli homojen kaplamalar üretilir. Bu tür kaplamalar karbonlu çelikler, paslanmaz çelik, bakır, camlar, plastikler alüminyum ve alüminyum alaşımları dahil olmak üzere çok çeşitli altlık malzemeler üzerine kaplanabilme özelliğine sahiptir. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların olağanüstü avantajları arasında yüksek sertlik ve aşınma direnci ile gelişmekte olan korozyon dayanımları yer almaktadır [42]. Bu özelliklerin yanı sıra homojen kalınlık, düşük sürtünme katsayısı ve iyi manyetik özelliklere de sahiptir. Buna ek olarak sodyum bor hidrür ile indirgenmiş Nikel-Bor kaplamalar, Nikel-Fosfor kaplamalara kıyasla altlık malzeme üzerinde birikme verimliliği daha etkili olduğu bulunmuştur [42].

Akımsız Nikel-Bor kaplamalar, metalik bir iyon kaynağı, uygun indirgeyici madde, yeterli miktarda dengeleyici ve uygun bir kompleksleştirici madde olarak bazı bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerden akımsız Nikel-Bor kaplamalar için indirgeyici maddeler önemli rol oynamaktadır. Sodyum Borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile indirgenmiş akımsız kaplamalar genellikle ağırlıkça %1 ile %8 miktarında Bor içerirken, DMAB ile indirgenen kaplamalar ağırlıkça %0,5 ile %1,5 miktarında Bor içeriğine sahiptirler [43]. Borhidrür iyonu akımsız Nikel kaplama için mevcut en güçlü indirgeyici maddelerden biridir. Sodyum borhidrürün indirgeyici verimliliği dimetilaminbor ve sodyum hipofosfitten daha yüksektir. Bununla birlikte bu banyolar asidik ve nötr ortamlarda kolayca hidrolize olur ve kendiliğinden nikel borür oluşturmaktadır. Bu nedenle banyonun kendiliğinden bozunmasını önlemek ve işlem maliyetini düşürmek için pH önemlidir [41].

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek akımsız Ni-P/Ni-B kaplama uygulamalarının en son katmanı Ni-B kaplama olacağı için, aşağıdaki akımsız Ni-B

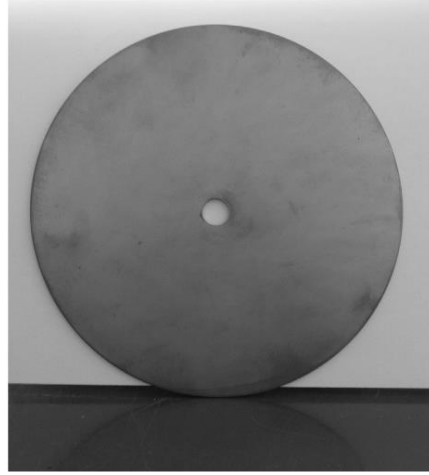
kaplama türleri geliştirilmiş ve bunların yapısal, kimyasal, mekanik, manyetik ve elektrokimyasal (korozyon) özellikleri incelenmiştir.

## **5.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların Morfolojisi ve Yapısı**

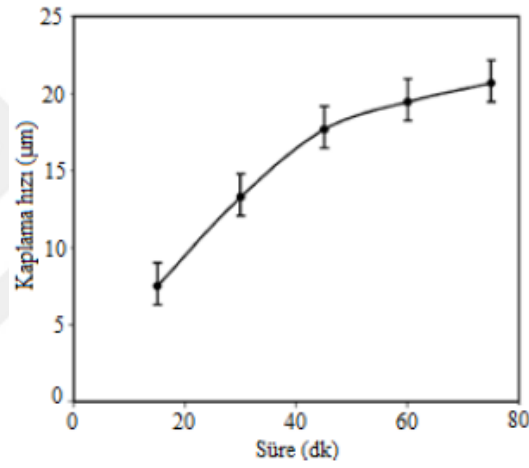
### **5.1.1. Genel görünüm ve kaplama oranı**

Akımsız Nikel-Bor kaplamalar genellikle parlak ve metalik bir görünüme sahiptir. Bu durumun bir örneği Şekil 5.1.'de nanokristalin nikel-bor kaplamada görülmektedir [43]. Akımsız kaplamalarda kaplama kalınlığı, parçanın banyo içerisinde tutulma süresine, sıcaklığına ve banyo bileşimine bağlı olarak değişim göstermektedir [34].

Nikel-bor kaplamalarda, kaplama oranına ve kaplama hızına etki eden en önemli faktörlerden biri sıcaklık etkenidir. Örneğin, Sodyum Borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile indirgenmiş akımsız Nikel-Bor kaplamaların sıcaklıkları  $90^\circ\text{C}$  ve üzeri olduğu zaman, kaplama hızı 9 ile 20  $\mu\text{m/saat}$  arasında değişmektedir, bu oran düşük sıcaklıklarda daha da düşüktür. Bununla birlikte akımsız kaplama süresince, kaplama oranı banyoda ortaya çıkan kimyasal yan ürünlerin etkisiyle zamanla düşüş göstermektedir. Bu sebeple sürekli yapılan kaplama uygulamalarında banyo kontrolü ve gerekli analizlerin yapılması son derece önemlidir [34]. Araştırmacılar tarafından kaplamaların genel özellikleri incelendiğinde, birçok çalışmada kaplama süresinin artışı ile birlikte kaplama kalınlığında meydana gelen değişimlere bakıldığında banyoya takviye yapılmaması durumunda belirli bir zaman sonra kaplama kalınlığındaki artışın doğrusal bir şekilde devam etmediği gözlenmiştir [34]. Bu sebeple endüstriyel kaplama tesisleri, kaplama süresi boyunca yüksek kaplama kalınlığı elde etmek için sürekli olarak banyo yenilemesi veya çözeltinin azalmasına karşı koymak için reaktif madde eklemektedir [43].



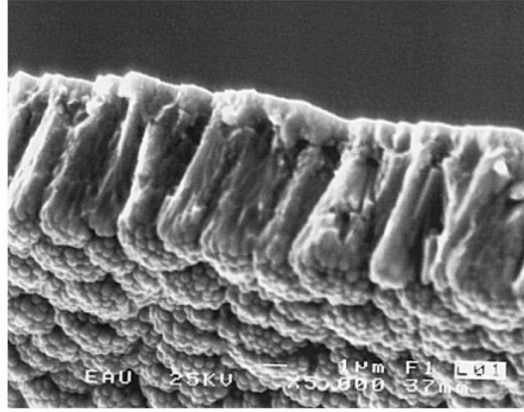
Şekil 5.1. Nanokristalin Ni-B kaplama görünümü [43].



Şekil 5.2. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların kaplama hızı- süre ilişkisi

### 5.1.2. Morfolojisi ve yapısı

Akımsız nikel-bor kaplamaların yüzey görünümü, tipik karnabahar benzeri bir yüzey dokusuna sahiptir. Akımsız nikel-bor kaplamaların yüzey görünümü büyüme biçimi ile ilişkilidir; kaplama nodüllerin oluşum ile başlar daha sonra Şekil 5.3.'de görüldüğü gibi sütunsal bir şekilde büyüme gerçekleşir. Kolonsal yapıların tepeleri ise tipik karnabahar benzeri yapıyı oluşturmaktadır [43].

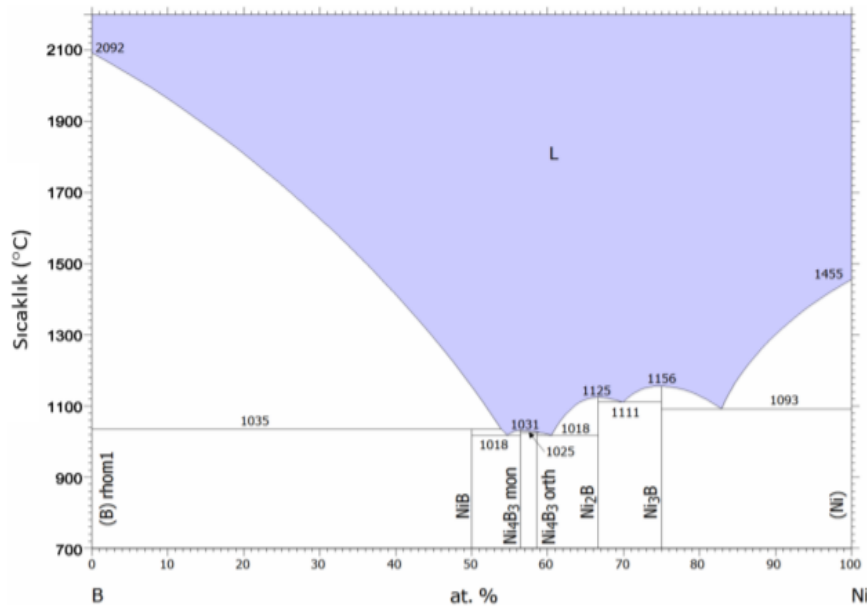


Şekil 5.3. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların kesit ve yüzey görüntümü [44].

Nikelin kristal yapısı, yüzey merkezli kübik yapıdadır ve 12 komşu atomdan oluşmaktadır. Nikel-bor kaplamalar, kaplanmış haliyle yarı dengeli ve aşırı doymuş bir alaşımdır.

Şekil 5.4.'de verilen Nikel-Bor faz diyagramlarından da anlaşılacağı üzere oda sıcaklığında herhangi bir katı çözünürlüğü bulunmamaktadır [41]. Bu sebeple denge şartları altında Nikel-Bor alaşımı, saf nikel ve metaller arası bileşik olan  $Ni_3B$  fazını içermektedir [23].

Akımsız Nikel-Bor kaplamaların mikroyapısı heterojen bir yapıya sahiptir. Ayrıca Nikel-Bor kaplamaların bir farkı da büyüme mekanizmasının bir sonucu olarak yüzey dokusunun Nikel-Fosfor kaplamalara kıyasla daha karmaşık ve karnabahar görünümüne sahip olmasıdır [23].



Şekil 5.4. Ni-B denge faz diyagramı [34].

## 5.2. Akımsız Nikel-Bor Kaplamaların Fiziksel Özellikleri

### 5.2.1. Yoğunluk

Nikel-Bor kaplamaların fiziksel özellikleri, diğer özelliklerinin çoğunda olduğu gibi kaplamadaki Bor miktarına göre değişmektedir. Yoğunluk kaplamanın içerisinde bulunan bor miktarı ile ters orantılıdır [45].

Akımsız Nikel-Bor kaplamanın yoğunluğu her zaman saf nikelin yoğunluğundan ( $8,91 \text{ g/cm}^3$ ) daha düşüktür ve kaplamadaki Bor miktarı arttığında bu değer azalmaktadır [45]. Genel olarak ağırlıkça %5 Bor içeren kaplamaların yoğunluğu  $8.25 \text{ g/cm}^3$  olarak kabul edilir [45].

### 5.2.2. Ergime sıcaklığı

Nikel-Bor kaplamaların erime sıcaklığı  $1455^\circ\text{C}$ 'e sahip ve ötektik bir alaşım olup, katılma sıcaklığı ise ( $1093^\circ\text{C}$ ) arasında değişmektedir. Ergime aralığı tıpkı yoğunlukta olduğu gibi bor içeriğinin artışı ile azalmaktadır [45].

### 5.2.3. Manyetik özellikler

Isıl işlem görmemiş akımsız nikel-bor kaplamalar kısmen ferromanyetik karakterlidir [34]. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların manyetiklik özellikleri tane boyutuna, kristalin veya amorf yapılarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ağırlıkça %5 Bor içeren bir kaplamanın ferromanyetik özelliği düşüktür [32]. Bununla birlikte ısıl işleme manyetik özelliğin arttığı gözlenmiştir [32].

### 5.2.4. Elektriksel özellikler

Akımsız Nikel kaplamaların elektrik dirençleri saf Nikele kıyasla daha yüksektir [34]. Kaplamaların elektriksel direnci saf Nikel ile karşılaştırıldığında  $89 \mu\text{Ohm-cm}$  ile  $43 \mu\Omega\text{-cm}$  arasında değişmektedir [32]. Ağırlıkça %1 oranında Bor miktarına sahip kaplamalarda daha düşük bir dirence ( $10$  ile  $20 \mu\Omega\times\text{cm}$ ) ve ağırlıkça %7 oranında bor miktarına sahip kaplamalarda ise  $190 \mu\Omega\times\text{cm}$  kadar yüksek değerlere ulaşabilmektedir [45].

### 5.2.5. Termal iletkenliği

Termal iletkenliği Bor içeriğinden etkilenmektedir. Genleşme katsayısı ağırlıkça %5 bor içeren akımsız Nikel-Bor kaplamada  $12.6 \mu\text{m/m}\times^\circ\text{C}$  olarak ölçülmüştür. Akımsız Nikel-Bor kaplamalar kolaylıkla lehimlenebilir [45].

## 5.3. Akımsız Nikel-Bor Kaplamaların Mekanik Özellikler

### 5.3.1. İç gerilmeler

Akımsız kaplamalarda oluşan iç gerilme kaplamadan kaynaklanan hatalardan veya akımsız Nikel ile altlık malzemenin termal genleşme katsayılarının farklılığına bağlı olarak oluşmaktadır. Eğer altlık malzemenin genleşme katsayısının kaplamadan daha büyük olması halinde çekme gerilmesi, aksi bir durumda basma gerilmesi oluşumu söz

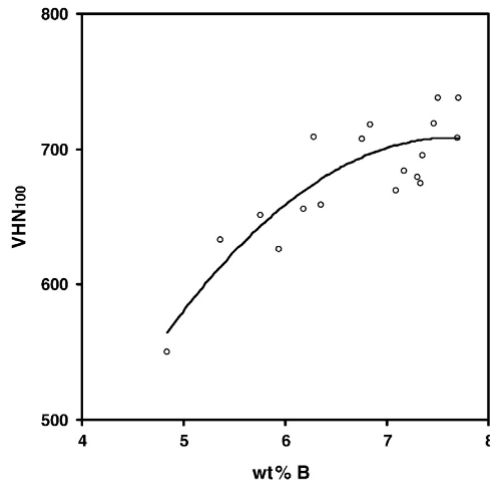
konusu olabilmektedir [34]. Çekme gerilmesi bir malzemenin yorulma ömrünü kısaltabilirken, basma gerilmesi ise altlık malzemenin ömrünü artırmaktadır [46].

Akımsız Nikel-Bor kaplamalarda iç gerilme özellikle kaplama bileşiminde yer alan bor oranına bağlı olarak değişmektedir. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların iç gerilme seviyesi genellikle Nikel-Fosfor kaplamalardan çok daha yüksektir [28]. Borhidrürle indirgenmiş kaplamalarda normal değerler 100 ile 200 MPa arasındadır, bu seviye ağırlıkça %0,6 Bor içeriğinde 480 MPa'a kadar ulaşmaktadır. Kaplamanın iç gerilme seviyesi, Bor miktarının artması ile azalmaktadır, ancak her durumda yine iç gerilmesi yüksek seviyede kalabilmektedir. İç gerilmeler kaplamanın sıcaklığı, tabaka kalınlığı ve banyo bileşimi ile değişkenlik göstermektedir. Tabaka kalınlığı arttıkça kaplamanın iç gerilmesi de daha yüksek olmaktadır. Özellikle akımsız Nikel-Bor kaplamalarda karşılaşılan en önemli problemlerden biri hidrojen sıkışmasıdır ve bu durum iç gerilmeyi arttırmaktadır [28]. Kaplamada oluşan çok yüksek iç gerilmeler, parçanın kullanımı sırasında yorulma kaynaklı kırılma, çatlak oluşumu ve kaplamanın zaman içerisinde yapışma özelliğini kaybetmesi gibi birçok problem oluşabilmektedir [28].

### 5.3.2. Sertlik

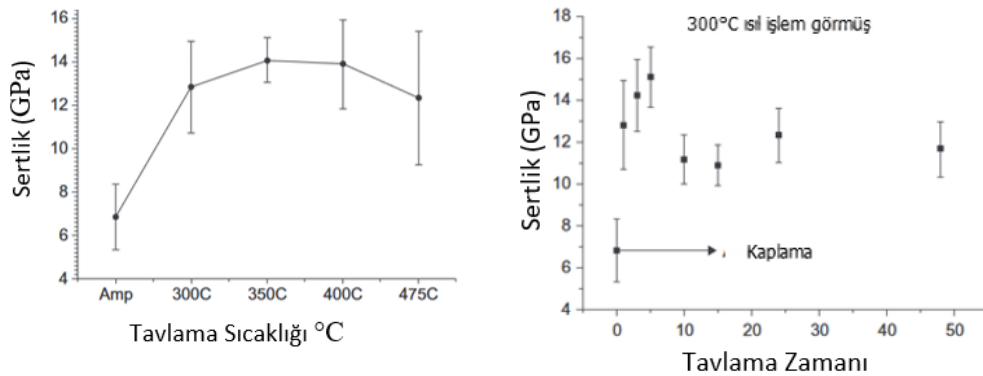
Akımsız Nikel-Bor kaplamaların en büyük avantajı Nikel-Fosfor kaplamalara kıyasla daha yüksek sertlik değerine sahip olmalarıdır. Kaplama koşullarında, akımsız Nikel-Bor kaplamaların sertliği 650-750 HV<sub>100</sub> değerlerindedir [42]. Nikel-Bor kaplamaların sertliği, kaplamanın bor oranıyla birlikte artış göstermektedir [22]. Anik ve ark. nın yapmış oldukları çalışmada Şekil 5.5.'de gösterildiği üzere akımsız Nikel-Bor kaplamaların Bor içeriği %8'e kadar arttığında sertliği de artış göstermektedir [42]. Fakat bu artış lineer bir şekilde artmamakla birlikte bor miktarı çok yüksek olduğunda sertlik değeri sabitlenmektedir [35].





Şekil 5.5. Akımsız Nikel-Bor kaplamalarda Bor içeriğinin sertlik üzerindeki etkisi [42].

Bu kaplamalar %95 Ar+%5H<sub>2</sub> atmosferi altında ısıl işlemi sonucunda, Ni, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B fazlarının kristalleşmesi sebebiyle sertlik değerinde bir artış meydana gelmektedir. Maksimum sertlik 1300 HV<sub>0,1</sub>'dir. Krishnaveniet ve ark.'ların yapmış oldukları çalışmada Nikel-Bor kaplamaların sertliği ile ısıl işlem sıcaklığı arasındaki ilişkiyi incelemiş ve en uygun sıcaklıkların 350 °C ile 450 °C olduğunu belirtmişlerdir. Bu sıcaklık parametrelerinde bir saat süre ile ısıl işlem yapıldıktan sonra 1200 HV<sub>0,1</sub> sertlik değeri sağlanabilmektedir. Şekil 5.6.'da görüldüğü üzere 450 °C sıcaklığın üzerine çıktığında, kaplamalarda Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B'a dönüşür ve bunun sonucunda yumuşamaya başlar neticesinde sertlik azalır [47].



Şekil 5.6. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların ısıl işlem zamanı ve sıcaklığın sertlik üzerindeki etkisi [42].

### 5.3.3. Aşınma direnci

Akımsız Nikel-Bor kaplamaları diğer kaplama örneklerinden ayıran en önemli özelliği yüksek sertlik ve mükemmel aşınma direncine sahip olmalarıdır [48]. Bu durum yapıdaki borun katı yağlayıcı olarak davranması ile açıklanabilmektedir [34]. Ayrıca bu kaplamaların pürüzsüz ve karnabahar benzeri yapıya sahip olması sürtünmeyi minimuma indirmektedir [42]. ASTM-D2714 testi ile sürtünme katsayısı ölçüldüğünde, yağlayıcı altında Nikel-Bor kaplamalar için 0,09, Nikel-Fosfor için 0,14 ve sert krom için 0,16 değerinde bir değer elde edilmiştir. Akımsız Nikel-Bor kaplamalar için normal hızda (37.8 cm/s)'de 0,2 ve 0,26 arasında bir değer elde edilirken, yüksek hızda (358 cm/s) da değer 0,45 olarak belirlenmiştir [42]. Minimum düzeyde aşınma performansına ulaşabilmek için kaplama yüzeyinin iyi parlatılmış olması ve uygun yağlayıcıların kullanılması gereklidir [34].

Nikel-Bor kaplamaların aşınma mekanizması öncelikli olarak adhezif veya abrasif ya da her iki kombinasyonda bulunabilmektedir. Daha çok kaplamaların aşınma sürecinde yüzeylerin birbirine temas etmesi sonucunda, yüksek demir ve nikel çözünürlüğü olmasıyla birlikte (karşı malzemedan gelen) adhezif aşınma mekanizması hakim olmaktadır [9]. Akımsız Nikel-Bor kaplamaların yapısına oksitler, karbürler ve elmas gibi sert katkıları eklenirse, bu parçacıklar çok sert oldukları için adhezif aşınma etkisini azaltacaklardır. Fakat bu katkıları matristen çıkarıldığı zaman abrasif aşınmanın etkileri görülebilmektedir. Bu sebeple kaplamaların abrasif aşınma özellikleri ısıl işlemlerle geliştirilebilmektedir [31].

Sadece aşınma direncine ihtiyaç duyulan uygulamalarda, Nikel-Bor kaplı Alüminyum ve Magnezyum alaşımlarının benzer şekilde kaplanmış çelik malzemelerin yerini alabileceği söz konusu olmaktadır [41].

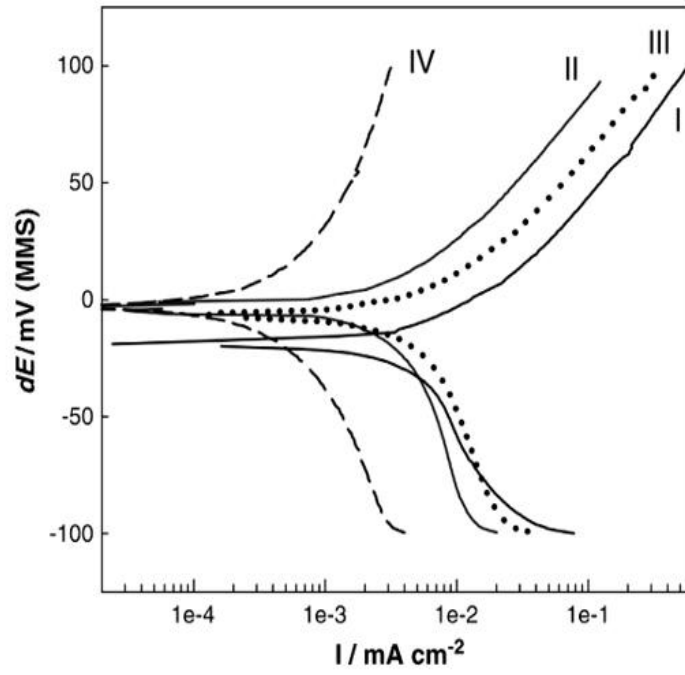
### 5.3.4. Korozyon özellikleri

Akımsız Nikel-Bor kaplamaların korozyon direnci bazı ortamlarda akımsız Nikel-Fosfor kaplamadan daha kötü olduğu bilinmektedir.

Bu kaplamalar altlık malzemenin tüm yüzeyini tamamen kaplamasıyla birlikte bariyer görevi görerek malzemeyi korozif ortamlardan tamamen izole etme yeteneğine sahiptir. Nikel-Bor kaplamaların düşük poroziteye ve homojen kaplama kalınlığına sahip olması yüksek korozyon direncinin sağlanmasında önemli bir faktördür [25].

Akımsız Nikel-Bor kaplamaların korozyon direncine ısıtılmanın etkisi genellikle olumsuz yönde etki etmektedir [44]. Isıtılma işlemi sonucunda kaplama tabakasında çatlaklar oluşabilir ve olası hata noktalarından altlık bölgeye kadar temas ederek kaplamaların korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir [34]. Dervos ve ark.nın yapmış oldukları çalışmada %3,5 NaCl çözeltisinde kaplama için 0,058 mm/yıl olarak elde edilirken, vakum altında ısıtılma işlemi görmüş kaplama için 0,135 mm/yıl olarak ölçülmüştür [26]. Nikel-Borlu kaplamaların ATM B117-02 standardı kullanılarak 380 saat ve hatta 1000 saat boyunca korozyona karşı koruma sağladığı kanıtlanmıştır [28].

Bu çalışmaların yanında Şekil 5.7.'de görüldüğü üzere, Nikel-Bor kaplamaların ısıtılma işlemi sonrasında korozyon direncinin arttığı görülmektedir [44]. Bu kaplama türlerinde yüksek korozyon dayanımı gerektiği koşullarda, ilave bir koruyucu katman ile koruma önlemi olarak Nikel-Fosfor kaplama, Çinko alt katman veya koruyucu bir boya eklemek mümkün olmaktadır. Bununla birlikte çelikler veya alüminyum alaşımları gibi korozyona duyarlı altlık malzemeler için,  $Ni_3B$ 'un düşük korozyon direncine sahip olmasıyla birlikte alt katman olmaksızın birçok uygulama için korozyon direnci kabul edilebilir ölçüdedir [44].



Şekil 5.7. Akımsız Nikel-Bor ile kaplanmış çeliğin tafel eğrisi (II) kaplama numunesi, (III) 250°C ısıtım işlem sonrası kaplanmış numune (IV) 400°C'de ısıtım işlem sonrası kaplanmış numune [44].



Akımsız Ni-P kaplamalar ‘karnabahar’ benzeri bir mikroyapıya sahiptirler. Bir sonraki adımda, Ni-P tabaka üzerine Ni-B kaplamanın oluşumu yapıya daha düzgün bir yüzey morfolojisi ve tekdüzelik sağlamaktadır. İki katmanlı kaplamaların SEM görüntülerinde küresel nodüllerin varlığı, ısıtma işlem sonrasında yapının içindeki Ni<sub>3</sub>P ve Ni<sub>3</sub>B çökeltilerinin oluşumunu doğrular niteliktedir [49]. İki katmanlı kaplamalar, aynı kalınlığa sahip Ni-P ve Ni-B kaplamalar ile karşılaştırıldığında hem kaplama hali hem de ısıtma işlem sonrasında daha iyi aşınma direncine sahiptirler. Bu durum Ni-B kaplamanın Ni-P kaplamaya kıyasla daha yüksek sertlik değerine sahip olmasına dayandırılabilir.

Benzer sonuçlar Vitry et ve ark. tarafından ısıtma işlem sonrasında aşınma davranışı incelendiğinde önemli bir iyileşme olduğu sonucuna varmışlardır [49].

Literatürde iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların korozyon davranışı çoğunlukla magnezyum alaşımı, alüminyum alaşımı ve düşük karbonlu çelik üzerine üretilen kaplamalarda incelenmiştir. Bununla birlikte Ni-P, Ni-B ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar  $E_{corr}$  ve  $I_{corr}$  olarak karşılaştırıldığında iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın korozyona karşı daha dayanıklı olduğu belirtilmektedir [49].

Bütün özellikler dikkate alındığında iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların hem Ni-P hem de Ni-B kaplamaların gereksinimlerini karşılayabildiğini ortaya koymaktadır. Bu tez çalışması kapsamında iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama gerçekleştirilirken, ilk katın korozyon dayanımı sağlanması için Ni-P kaplaması, üst katın da daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı sağlanması için Ni-B kaplama yapılması uygun bulunmuştur.

## **BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **7.1. Giriş**

Magnezyum kaplanmasında birçok kaplama yöntemi mevcuttur. Bunlar, elektrokimyasal kaplama, dönüşüm kaplamaları, anotlama, hidrat kaplamalar, organik kaplamalar ve buhar fazlı kaplamalardır [50]. Elektrokimyasal yöntemler; metalik yüzeylerin kaplanmasında, deney parametrelerinin kontrol edilebilir olması sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrolitik kaplama banyolarında Nikel banyolarının tercih edilmesi metal yüzeylerinin korozyondan korunması veya bu yüzeylere mühendislik özellikleri kazandırılması amacıyla geçmişten günümüze kullanılmaktadır. Birçok çalışmada akımsız Ni-P kaplamanın pek çok metale yapışma dayanımı mükemmeldir. Nikel-Fosfor alaşımları altlık üzerinde üniform bir kaplama oluşturarak altlık malzemenin aşınmaya ve korozyona karşı direnci sebebiyle giderek daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bor ise en önemli amorf elementlerden biri olduğu için bor içerikli alaşımlar uzun zamandır üstün özellikleri için araştırılmaktadır [49]. Akımsız Nikel-Bor kaplama yüksek sertlik, aşınma direnci, yapıda kayganlık ve lehmlenebilirlik özellikleri sebebiyle pek çok endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

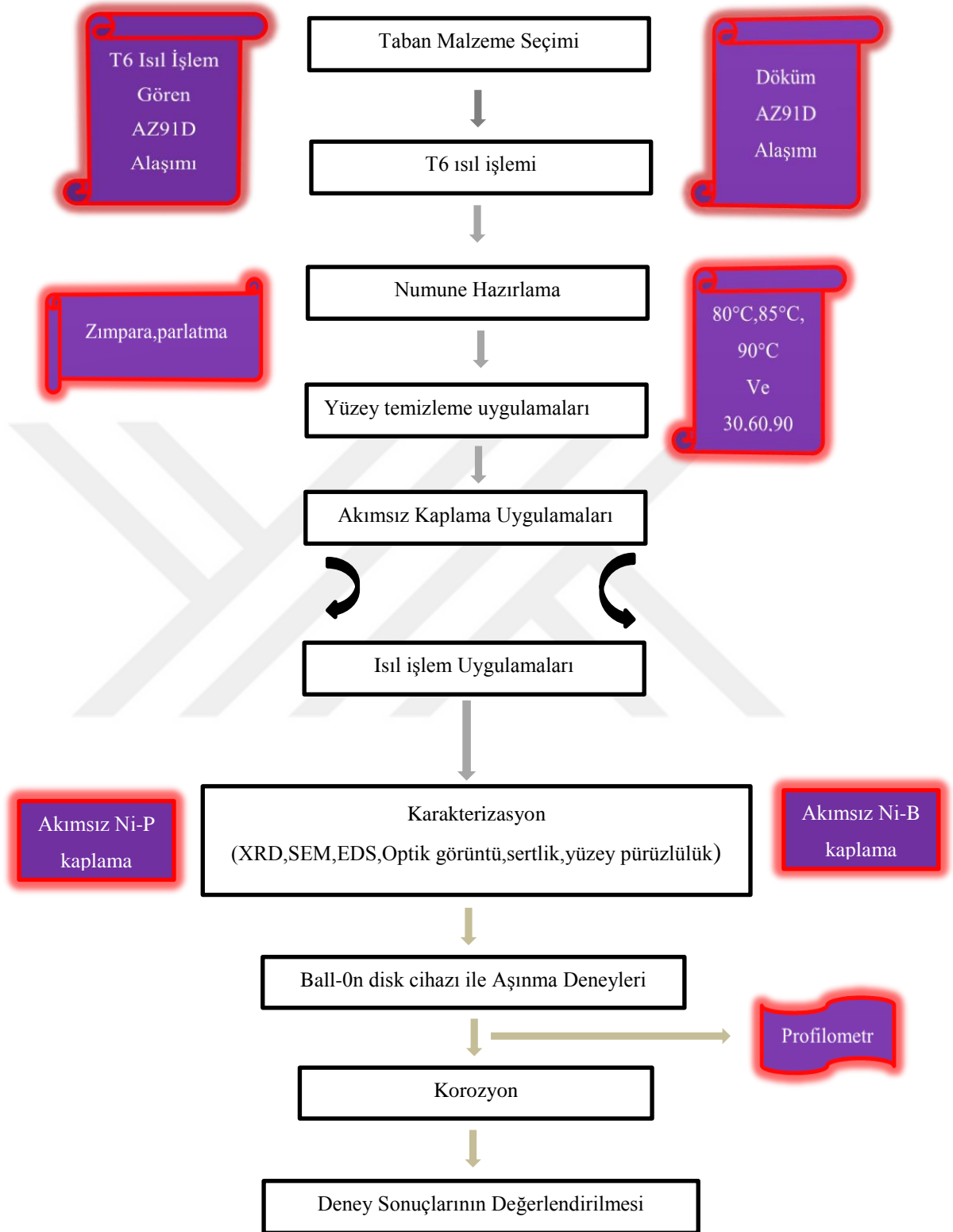
Ni-P kaplamaların amorf yapısından kaynaklanan üstün korozyon direnci özelliği, Ni-B kaplamaların tamamen amorf yapıda olmaması sebebiyle daha üstün özellik sağlar. Her iki kaplamanın özellikleri, iki katmanlı kaplama olarak iki farklı kaplamanın birbirinin üzerine gerçekleştirilebilmesinden dolayı daha da iyileştirilebilir.

Tez çalışması kapsamında altlık malzeme olarak kullanılan AZ91D Magnezyum alaşımının mikroyapısal özelliklerinden dolayı korozyon direnci etkilenmektedir. Bu sebeple alaşım altlık malzemesine T6 ısıtım işlemi uygulanarak korozyon özelliklerinin

iyileştirilmesiyle daha kaliteli bir kaplama işlemi amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen hem döküm ve hem de T6 ısıl işlem gören AZ91D altlık malzeme üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplama işleminin sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek, hem yüzey kaplama kalitesine etkisi hem de değişken parametrelere bağlı olarak mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, altlık malzeme seçimi, ısıl işlem uygulaması, numune hazırlama ve uygun ön temizleme işlemleri yapılmıştır. Sonrasında seçilen iki tür altlık malzemelerin akımsız Ni-P kaplanması ve ardından farklı parametreler kullanılarak uygulanan Ni-B kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonucu oluşan tabakanın morfolojileri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, aşınma özellikleri ASTM G99 standardında ball on disk cihazı ile, sertlikleri mikro sertlik cihazı ile, faz analizleri X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ve korozyon deneyleri potansiyometer/galvanometre sistemleriyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan aşamalar Şekil 7.1.'de sistematik olarak verilmiştir.





Şekil 7.1. Deneysel çalışmaların süreç akım şeması.

## 7.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

### 7.2.1. Altlık malzeme seçimi ve numune hazırlama

Bu çalışma kapsamında numune malzemesi olarak Esan Magnezyum firmasından tedarik edilen AZ91D magnezyum alaşımı kullanılmıştır. 20×30×5 mm boyutlarında numuneler kesilmiştir. AZ91D Magnezyum alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Tablo 7.1. AZ91 altlık malzemeye ait kimyasal bileşimi.

Ürün	Mg%	Al	Mn	Be	Fe	Ca	Si	Ni	Cu	Zn
AZ91D	89,97	8,95	0,27	0,0013	0,0025	0,0017	0,0117	0,0014	0,0009	çalan

AZ91D alaşım numunesine T6 ısıtıl işlemi uygulanmıştır. Yaşlandırma ısıtıl işleminin ilk aşamasında Şekil 7.2.'de verilen MSE markalı yüksek sıcaklık fırını kullanılarak çelik bir pota içerisinde numuneler grafit tozuna gömülerek çözeltiye alınmıştır. Alaşımın çözeltiye alma işlemi; fırın içerisinde 415°C sıcaklığında 20 saat boyunca bekletilip ardından suda soğutulmuştur. İkinci aşamada ise çözeltiye alınmış numunelerin yaşlandırma işlemi 216°C de 6 saat boyunca bekletilip ardından suda soğutma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 7.2. T6 ısıtıl işleminin gerçekleştirildiği pota ve ısıtıl işlem fırını.

Mikroyapı incelemelerinde kullanılmak üzere ve uygun yüzey kalitesi elde etmek amacıyla belli boyutlarda hazırlanan numuneler metalografik uygulama için Şekil 7.3.'de gösterilen Struers marka zımparalama ve parlatma ünitesi kullanılarak, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grid numaralı zımparalar ile zımparalama işleminin ardından  $0,3 \mu\text{m}$ 'luk alümina ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır



Şekil 7.3. Struers zımpara ve parlatma makinası.

### 7.3. Ön İşlemler

Magnezyum alaşımları kaplaması zor metal altlıklardan bir tanesidir. Çünkü çoğunlukla sulu ve nemli ortamlarda yüzey üzerinde hızla oksit/hidroksit tabakası oluşmaktadır. Bu da, Magnezyum alaşım altlığı ile kaplama arasında zayıf bir yapışma mukavemetine neden olmaktadır [51]. Bu sebeple yüzeyine yapılacak herhangi bir kaplamanın uniform ve gözeneksiz olması için yüzey temizliği önemli bir faktördür [52]. Ön işlem süreçleri esas olarak homojenliği sağlamak için yüzeyde ince bir tabaka oluşturmaya çalışılmaktadır [53].

Bu sebeple kaplanacak numuneler kaplama banyosuna daldırılmadan önce yüzey mutlaka temizlenmelidir. Ön işlem adımları Aseton ile ultrasonik temizleme → alkali temizleme → asitle temizleme → HF aktivasyonu olmak üzere Şekil 7.4.'de verilmiştir.

Malzeme; yüzeyinde var olan kirliliklerden arındırmak için ilk olarak ultrasonik temizleme ile asetonda yaklaşık 5 dk bekletilmiş ve daha sonrasında 65°C de 45g/L NaOH- 10g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O karışımından oluşan alkali solüsyonda 10 dakikalık bir ön işleme tabi tutulmuştur. Ancak alkali çözelti magnezyum yüzeyi üzerindeki oksit ve benzeri tabakaları gidermek için yeterli değildir [54]. Bundan dolayı yüzeydeki oksitlerin giderilmesi ve yüzeyin aktifleştirilmesi için 380ml/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-16ml/l HCl oluşan bir çözelti içerisinde 20 sn boyunca bekletilmiştir. Ardından 40 sn boyunca 350 ml/l HF çözelti içerisine daldırılmıştır. Burada amaç Magnezyum alaşım yüzeyi üzerinde MgF<sub>2</sub> filmi oluşturmak ve Nikel kaplama çözeltisi içerisinde altlık malzemenin korozyonunu önlemektir [54]. Ancak bu ön işlemler de altlık malzemenin tamamen korozyon koruması için yeterli olmamaktadır. Bu sebeple, florür aktivasyonundan sonra yüzeyde herhangi bir oksitlenme oluşmaması için hiç bekletmeden, hazırlanan Ni-P kaplama çözeltisine daldırılmıştır.



Şekil 7.4. Ön İşlem adımları.

#### 7.4. Kaplama İşlemleri

Kaplama prosesinde Ni-P ve Ni-B banyoları ayrı ayrı olarak hazırlanmıştır. Banyo bileşimleri ve parametrelerinin farklı olması sebebiyle banyoların hazırlanma yöntemleri de farklıdır.

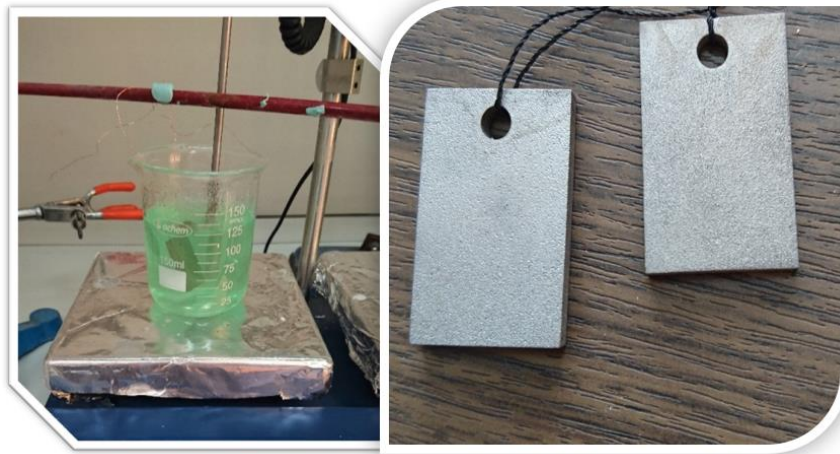
#### 7.4.1. Ni-P banyosunun hazırlanması

Ni-P kaplama banyosu Tablo 7.2.'de verilen bileşimler kullanılarak hazırlanmıştır. Ni-P kaplama banyosunda redükleyici etken olarak sodyum hipofosfit tercih edilmiştir. Çünkü; banyo kontrolünde kolaylık, kararlılığın sağlanması ve daha yüksek kaplama oranı nedeniyle en çok tercih edilen nikel banyolarıdır [22].

Ni-P kaplama işlemi, 150 ml lik çözelti içerisinde 20 dakika boyunca 65°C de gerçekleştirilmiştir. Banyonun kurulum aşamasında ilk olarak Nikel Sülfat, Sodyum asetat, amonyum biflorür tartıldıktan sonra behere konulmuştur ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Bileşimlerde kullandığımız amonyum biflorür ise çözelti pH'nın hızlı düşmesini önleyerek koruyucu bir görev üstlenir. Daha sonra hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcının üzerine konulmakta ve tamamen homojen oluncaya kadar karışması sağlanmaktadır. Çözeltinin pH değeri sodyum hidroksit ilavesi ile 6-6,5 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Termokupl yardımıyla ayarlanan banyo sıcaklığı 65°C ye yaklaştığı zaman stabilizör olarak kullandığımız Talyum asetat ilave edilmiştir. Bu işlemden sonra Sodyum Hipofosfit çözelti içerisine eklenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra banyodan çıkarılan numuneler saf su ile durulanıp, kurutulmuştur. Akımsız Ni-P kaplama çalışmalarının gerçekleştiği sistem ve deney numuneleri Şekil 7.4.'de verilmiştir.

Tablo 7.2. Akımsız Ni-P kaplamanın banyo bileşimleri ve operasyon parametreleri.

<b>Banyo Bileşimi</b>	
<i>Nikel Sülfat</i>	15 gr/L
<i>Sodyum Hipofosfit</i>	14 gr/L
<i>Sodium Asetat</i>	13 gr/L
<i>Hidroflorik Asit</i>	1,8 mL
<i>Amonyum biflorid</i>	8 gr/L
<i>Talyum asetat</i>	0,02gr
<i>Sıcaklık</i>	65°C
<i>pH</i>	6-6,5
<i>Süre</i>	20 Dk



Şekil 7.5. Nikel Fosfor banyosu ve deney numuneleri.

#### 7.4.2. Ni-B banyosunun hazırlanması

Ni-P ile kaplanan AZ91D alaşım numuneleri üzerine, Ni-B kaplama işlemi uygulanmıştır. Mevcut çalışma Tablo 7.3.'de verilen banyo bileşimleri ve değişken parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Borhidrür kullanılan akımsız Nikel kaplama banyoları genellikle 85-95°C sıcaklık aralığında işlev görürler [55]. Bu çalışmada da, Ni-B kaplama işlemi 30, 60, 90 dk'lık üç farklı sürede ve 80, 85, 90°C de üç farklı sıcaklık uygulanarak kaplama yapısı ve sürekliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kaplama çözeltilinde mekanik özellikleri iyileştiren en güçlü indirgeyici madde olarak Sodyum borhidrür kullanılmıştır. Ancak asit veya nötr çözeltilerde borohidrür iyonları çok hızlı bir şekilde hidrolize olmaktadır [39]. Bundan dolayı çözeltilerin pH değeri 13 olarak belirlenmiştir. Banyo bileşimleri içerisinde yer alan kompleksitrici etken olarak kullanılan Etilendiamin, Nikel hidroksitin çökmesini engellemek ve pH'ın çok hızlı bir şekilde düşmesini önlemek için, 12 ile 14 pH aralığında kullanılmıştır. Daha sonra kaplama banyosunda indirgeme reaksiyonunun ve meydana gelecek kaplama oranının kontrol altında tutulması için dengeleyiciler olarak bilinen inhibitörler ilave edilmektedir. Ni-B kaplama banyo bileşimlerinde, en çok tercih edilen dengeleyici olarak görev alan Talyum asetat tercih edilmiştir.

Akımsız Nikel-Bor banyosunun kurulumu aşağıdaki gibi yapılmaktadır ve her bir Ni-B banyosu 150 ml lik çözeltiler şeklinde oluşturulmuştur.

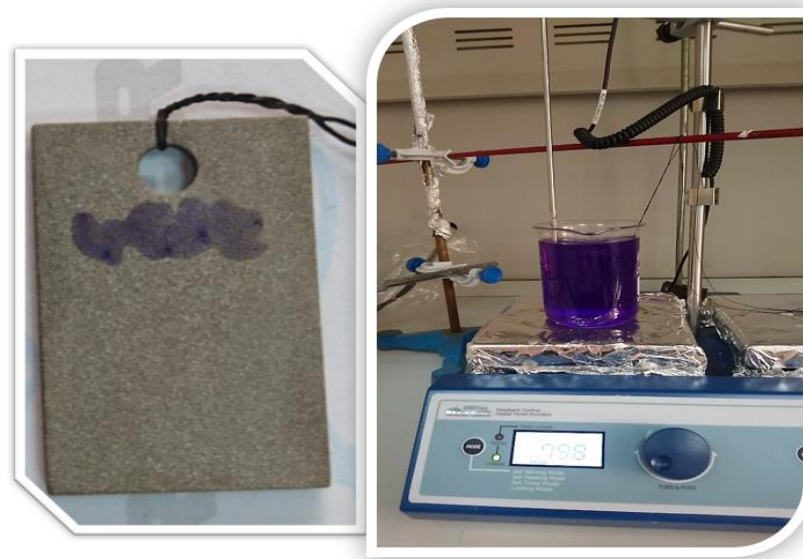
- İlk olarak 150 ml saf su beherin içerisine konulur.
- 3 gr Nikel klorür tuzu, Nikel kaynağı olarak saf suya eklenir ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda belli bir süre karıştırılır.
- Sodyum hidroksitin yarısı ilave edilir. (7,5gr)
- Karışım homojen bir hal aldıktan sonra banyonun kararlılığı için 0,0165gr Talyum asetat eklenir. Daha sonra pH ın 13 olması için sodyum hidroksitin kalan 7,5 gr ilave edilir.
- Etilen diamin kompleks oluşturucu etken olarak 13,5 gr kullanılır.
- Tamamen karışımını tamamladıktan sonra 0,1575 gr Sodyum Borhidrür eklenir. En son numuneler kaplama banyosuna daldırılır.

Numuneler istenen sıcaklıklar ve süreler boyunca kaplanmış ve bu işlem tamamlandıktan sonra banyodan çıkarılıp, saf su ile durulanıp kurutulmuştur. Banyo bileşimlerinin konsantrasyonlarında oluşacak herhangi bir değişikliği önlemek için her deneyde yeni bir banyo hazırlanmıştır. Nikel-Bor banyosunun sistemi ve kaplama deney numunesi Şekil 7.5.'de gösterilmiştir. Kaplanmış numuneler daha sonra kaplama performansını değerlendirmek üzere karakterize edilmiştir.

Tablo 7.3. Akımsız Ni-B kaplamanın banyo bileşimleri ve operasyon parametreleri.

<b>Banyo Bileşimi</b>	
<i>Nickel Klorür</i>	20 gr/L
<i>Sodium Borhidrür</i>	1,05 gr/L
<i>Etilendiamin</i>	13,5mL
<i>Sodyum Hidroksit</i>	100 gr/L
<i>Talyum asetat</i>	0,11 gr/L
<b>Operasyon Koşulları</b>	
<i>pH</i>	13
<i>Sıcaklıklar</i>	80-85-90°C
<i>Süre</i>	30-60-90 Dk





Şekil 7.6. Nikel Bor banyosu ve deney numunesi.

## 7.5. Isıl İşlem Uygulamaları

Döküm ve T6 ısıl işlem gören AZ91D alaşım altlık malzemesine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların sertlik ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla fırında 1 saat boyunca 350°C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilmiştir.

## 7.6. Karakterizasyon Çalışmaları

### 7.6.1. Kalınlık ölçümü

Kaplama kalınlıklarının belirlenmesi, yüzeylerin optik mikroskopta daha rahat incelenebilmesi ve sertlik ölçümünün tespit edilmesi amacıyla, AZ91D alaşım numuneleri daha küçük boyutlarda kesilmiştir. Kesilen numuneler Şekil 7.6.'da gösterilen Struers marka bakalit cihazı kullanılarak bakalite alınmıştır. Kaplamanın kalınlık ölçümleri tespit edilirken kaplanmış numunelerin kesit yüzeyleri kullanılmıştır.

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemesi Şekil 7.7.'de gösterilen Nikon Epiphot 200 marka optik mikroskopta gerçekleştirilmiştir.



Bu sayede kaplamaların üniformluğu değişken sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak gözlenebilmektedir. Uygulanan iki katmanlı kaplamalarda, iki tabakanın birbirleriyle uyumluluğu, alt tabakaya yapışma kalitesi, kaplama kalınlıkları ve en uygun kaplama süresi ile sıcaklığı bulunmuştur.



Şekil 7.7. Struers marka bakalit cihazı ve gömülmüş numune.



Şekil 7.8. Nikon Epiphot 200 optik mikroskop.

### 7.6.2. Sertlik ölçümleri

AZ91D magnezyum alaşım yüzeyindeki kaplama tabakalarının ve matrisin sertlik ölçümleri Şekil 7.8.'de gösterilen FutureTech FM 700 marka mikrosertlik cihazında, Vickers sertlik ucu kullanılarak sabit 15 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Ölçme işlemleri her bir numune için yüzeyden 5 farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalaması hesaplanarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri, değişen kaplama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.9. FutureTech FM 700 marka mikrosertlik ölçüm cihazı.

### 7.6.3. Yüzey pürüzlülük ölçümü

Yüzey pürüzlülüğü, bir ürünün kalitesini gösteren ve iki parçanın birleşim yüzeyinde etkili olan hassas bir kalite kriteridir [56]. Şekil 7.9.'da gösterilmekte olan cihazın çalışma prensibi, üzerinde bulunan bir milin yüzey boyunca ilerlemesiyle yüzey pürüzlülüğü sayısal olarak belirlenir ve çıktılar gösterge olarak cihazda okunur. Bir yüzeyin Ra değeri ekrandan grafik olarak okunabilmektedir.



Şekil 7.10. TR200 YüzeY Pürüzlülük Ölçüm Cihazı.

#### 7.6.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS incelemesi

Mevcut çalışmada oluşan tüm kaplamaların yüzeY morfolojileri, kaplama tabakaları ve aşınma izlerinin incelenmesinde Şekil 7.10.'da verilen JEOL JSM – 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM aynı zamanda numune yüzeYi üzerinde seçilen bölgesel ve noktasal yerleri analiz etmek içinde kullanılır. Bu yaklaşım ile kaplama yüzeYinin ve aşınma izlerinin belirli bölgelerinden elementel analiz değerlerinin belirlenmesi için SEM mikroskobu ile entegre halde bulunan IXRF Systems Inc. EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) yardımıyla belirlenmiştir



Şekil 7.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

### 7.6.5. X-Işınları difraksiyon analizi

X-Işını Kırınımı (XRD) tekniği ile kristalin yapıya sahip inorganik ve bazı organik fazlar nitel ve nicel olarak tanımlanabilmektedir[15]. Ni-P/Ni-B kaplamalara ait faz analizleri Şekil 7.11.'de gösterilen RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sırasında dalga boyu  $\lambda=1,54059\text{\AA}$  olan  $\text{CuK}\alpha$  ışın demeti kullanılmıştır. Elde edilen x-ışın difraksiyon paternleri üzerinde yapılan hesaplamalar sonucunda tarama açısı ( $2\theta$ ) 0 ile  $90^\circ$  aralığında olup, faz analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinin çözümlenmesi için geliştirilen Windows tabanlı programlarından, X'pert Highscore ve MDI Jade 6 analiz programları kullanılmıştır.



Şekil 7.12. Rigaku Xray Diffractometer X-ışını difraksiyon analiz cihazı.

## 7.7. Tribolojik Davranışların İncelenmesi

### 7.7.1. Aşınma deneyleri

Aşınma, sürtünen malzemelerin yüzeylerinden mekanik sebeplerle ufak parçaların ayrılması sonucu meydana gelen hasar mekanizmasıdır [55].

Sürtünme katsayısı ve aşınma dayanımı arasında bir ilişki olmakla beraber, genellikle yüksek aşınma direnci için malzemenin daha sert ve sürtünme katsayısının da olabildiğince düşük olması istenir. Aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olarak üretilmiş olan Şekil 7.12.'de gösterilen tribometre cihazında, ball on disk metoduyla 10 mm çapındaki alümina bilye kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri, döküm ve T6 işlem gören alaşım altlık malzeme üzerine 90°C ve 90 dk parametrelerinde üretilen kaplamalar, Tablo 7.4.'de verilen parametreler esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda, kaplanan malzeme yüzeyinde meydana gelen aşınma izleri optik mikroskop ve SEM yardımıyla incelenmiştir.

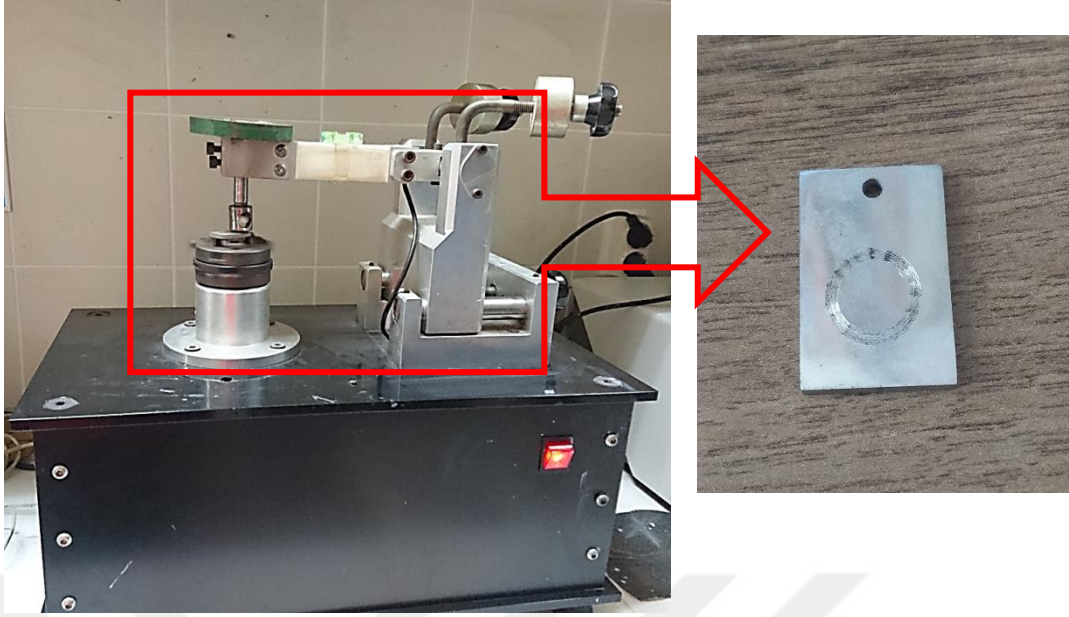
Üretilen kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınmaların iki ve üç boyutlu görüntüleri Huvitz HR-SPLG4 marka profilometreyle incelenerek numune yüzeylerindeki aşınma hacimleri belirlenmiştir. Elde edilen iz kesit alanı ile Denklem 7.1 de verilen eşitlik yardımıyla hacim kayıpları hesaplanmıştır. Burada; I kayma mesafesi, A kesit alanını, ifade etmektedir.

$$V = lxA \quad (7.1)$$

Tablo 7.4. Ball on Disk aşınma testi uygulama parametreleri.

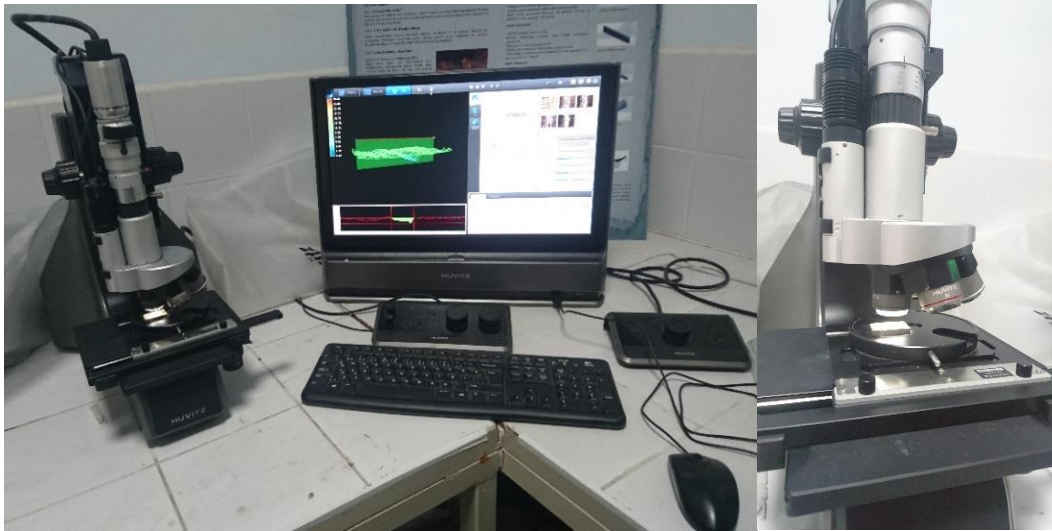
Test Türü	Bilye Türü	Bilye Çapı	Nem	Sıcaklık	Yük	Yol	Hız
Ball	On Disk	Alümina	10 mm	%35	25°C	2,5N 5N 7,5N 10N	250 m 0,1m/sn





Şekil 7.13. ASTM G99 standardına göre üretilmiş Ball on Disk aşınma cihazı ve aşınma numunesi.

Aşınma yüzey karakterizasyonunda kullanılan, Şekil 7.13.'de gösterilen Huvitz HR-SPLG4 marka profilometre cihazı ile görüntülerden elde edilen grafikler aracılığıyla incelenen bölgenin uzunluğu, genişliği, açıl değerleri ,alanı ve eğimi gibi özellikler de hesaplanmaktadır.



Şekil 7.14. Huvitz HR-SPLG4 marka profilometre cihazı.

### 7.7.2. Korozyon deneyleri

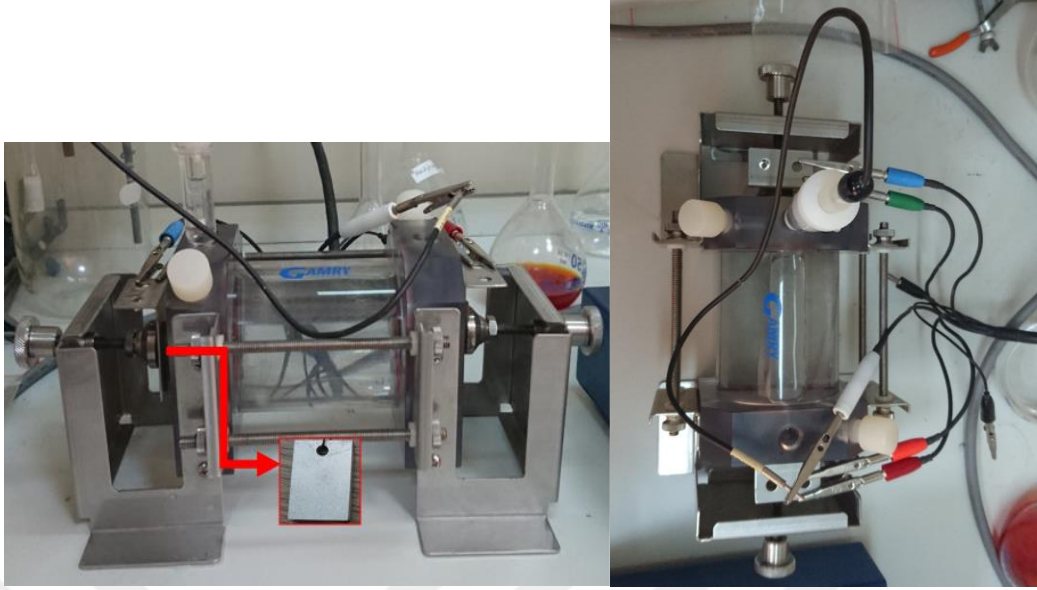
Korozyon test çalışmaları sadece T6 ısıl işlem gören altlık üzerine 90°C ve 90 dk'lık parametrelerde üretilen kaplama numuneleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 7.14.'de gösterilen Gamry marka potansiyostat/galvanostat korozyon hücresinde yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl elektrot tercih edilmiştir. Gamry Echem Analyst programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlanarak deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmıştır. Kalomel yarı hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Burada Şekil 7.2. çözeltinin molar derişimini ifade etmektedir [11]. Şekil 7.2.'de verilen bu hücrenin elektrot potansiyeli,



Numunelerin sadece 1 cm<sup>2</sup> lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon deneyi için üç farklı ortam tercih edilmiştir. Bu çözeltiler teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren hacimce %10 HCl, %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Deney çalışmalarının tümünde öncelikli olarak sistemden akım geçmeksizin numuneler korozyon hücresine bağlanır ve referans elektrotunun yerleştirilmesinden itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyelinin mV değişimi 30 dk süreyle zamana karşı ölçülmüştür. Denge potansiyeline (E<sub>corr</sub>) ulaştıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, -0,5V dan 1,5V a kadar 5 mV/sn tarama hızında katodikten anodik yöne doğru kaydedilmiştir. Korozyon testi sonrası Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E<sub>corr</sub>) ve korozyon akım yoğunluğu (I<sub>corr</sub>) hesaplanmıştır. Korozyona uğrayan yüzeylerin mikroyapıları SEM ve EDS incelemeleri ile analiz edilmiştir.



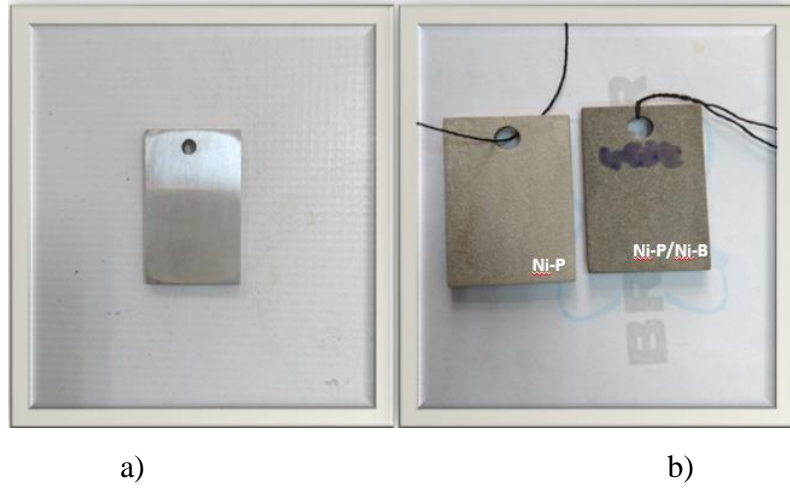
Şekil 7.15. Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre.



## BÖLÜM 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 8.1. Giriş

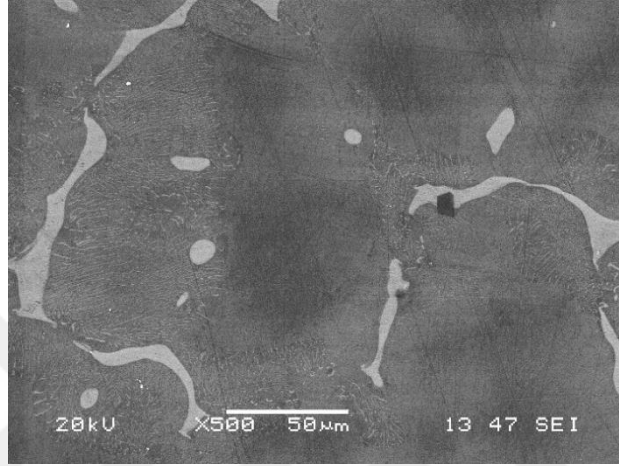
Bu çalışmada Tablo 7.1. ve Tablo 7.2.'de bileşimleri verilen Ni-P ve Ni-B banyoları kullanılıp, Şekil 7.1.'de verilmekte olan genel sistematiğe uygun olarak hem döküm, hem de T6 ısıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine, iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar üç farklı sıcaklık ve üç farklı sürelerde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.1. (b)'de verilen bu kaplamalar mikroyapı, sertlik, XRD, yüzey pürüzlülüğü, aşınma ve korozyon deneylerine tabi tutulmuştur. Deney kapsamında yapılan incelemeler ve analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.



Şekil 8.1. AZ91D döküm alaşımı (a) Kaplamadan önce (b) Kaplama sonrası görüntüleri.

## 8.2. AZ91 Alaşımlarına Ait SEM Mikroyapı İncelemeleri

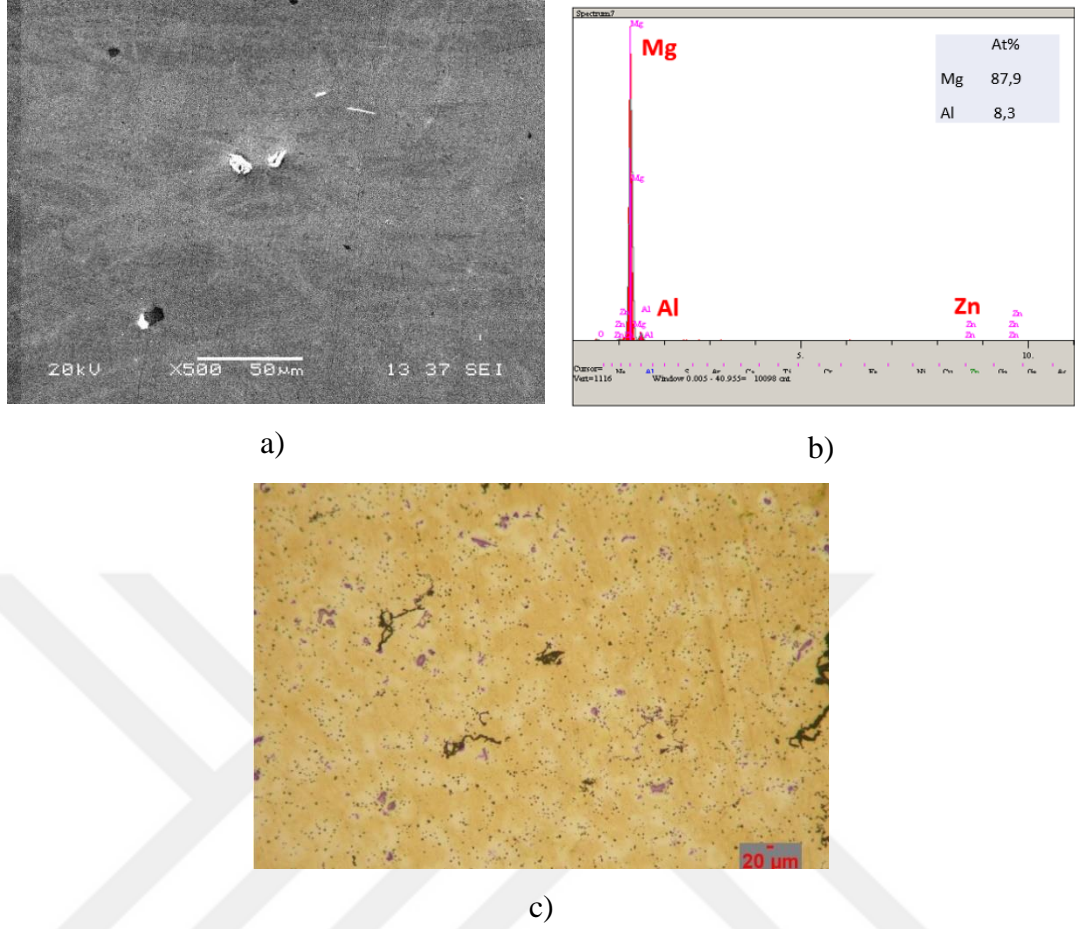
Deneysel çalışmalarda kullanılan AZ91D alaşımının kimyasal bileşimi %9 alüminyum ve %1 çinko içermektedir. Şekil 8.2.'de verilen döküm AZ91D alaşımı  $\alpha$  (matris),  $\beta$  blok faz ve  $\alpha+\beta$  ötektik yapısına sahiptir.



Şekil 8.2. AZ91D alaşımı için yüzey SEM mikroyapı görüntüsü (Döküm hali).

Döküm AZ91D alaşımının SEM mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, tane sınırları boyunca uzanan süreklilik gösteren açık renkli bölgeler  $\beta$  fazını göstermektedir. Gri ve beyaz lamel çizgiler içeren bölgeler  $\alpha+\beta$  ötektik faz karışımını göstermektedir. Daha koyu bölgeler ise düşük miktarda alüminyum içeren  $\alpha$ -matris (Mg katı çözeltisi) fazıdır. Döküm AZ91D alaşımının mikroyapısı incelendiğinde tipik bir dendritik ayrılma sergilediği görülmektedir. Döküm alaşımın yapısında  $\alpha+\beta$  ötektik faz karışımı,  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazını çevrelemektedir. Bununla birlikte tane sınırları boyunca ađ biçiminde  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ikincil fazı da görülmektedir.

Alaşımın 20 saat 415°C'deki çözeltiye alma ve su verme işleminden sonra, SEM ve optik mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 8.3. (a-c)'de gösterilmektedir.



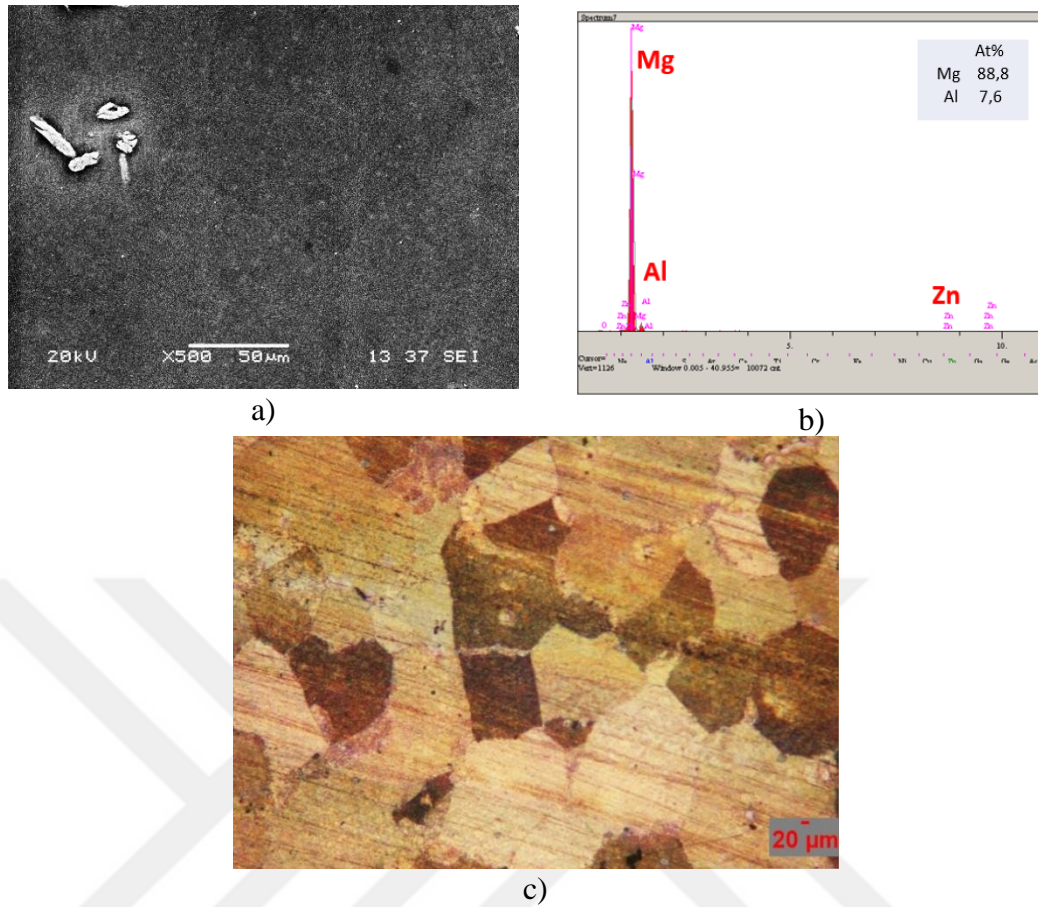
Şekil 8.3. AZ91D alaşımı için homojenleştirme + su verme işlemine tabi tutulmuş numunelerin a) SEM mikroyapı, b) EDS analiz ve c) optik mikroyapı görüntüleri.

Şekil 8.2.'de görülen döküm AZ91D alaşımının mikroyapısı ile karşılaştırıldığında, ikinci fazın ( $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) miktarı ve şekli çözeltiye alma işleminden sonra önemli ölçüde değişmektedir. Kaba  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının miktarı azalmış, şerit veya küçük partiküller olarak  $\alpha$ -Mg matrisi içerisinde ve tane sınırları boyunca dağılmıştır. Sıcaklık solvüs eğrisinin üzerinde tutulduğundan çözeltiye alma ısıl işlemi  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazını çözülmesinde etkili olmuştur.

Yapılan literatür araştırmalarında, AZ91D magnezyum alaşımının çözeltiye alma ve su verme ısıl işlem çalışmaları sonucunda oluşan mikroyapı dağılımlarının SEM görüntüleri, N.N. Aung ve W. Zhou [N.N. Aung ve W. Zhou, 2002] ile Liuwei Zheng ve arkadaşlarının [Liuwei Zheng ve ark., 2016] gerçekleştirmiş olduğu çalışmalara ait mikroyapı görüntüleri bu çalışmayı destekler niteliktedir.

LI Jing-yuan ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada AZ91D Magnezyum alaşımına, fırın ortamında çeşitli sıcaklık parametreleri uygulanarak çözeltiye alma ve su verme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem süresince fırında tutma süresinin uzaması ve sıcaklığın artışıyla  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının azaldığını tespit etmişlerdir. 350°C'de tutma süresi uzadığında taneler kademeli olarak dentritik şekilden eş eksenli yapılara dönüşmektedirler. Bu durum  $\alpha$ -Mg matrisi içerisindeki dentritler arası mevcut olan  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının katı çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 350°C'den 380°C'ye yükseltildiğinde  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının daha hızlı bir şekilde çözüldüğü görülmektedir. 420°C olarak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise hemen hemen tüm  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazı çözünmektedir. Yaptığımız çalışmada, fırın ortamında 20 saat boyunca ve 415°C sıcaklıkta tutulup, su verme işlemi ile gerçekleştirilen homojenleştirme işleminin sonucunda benzer mikroyapının elde edildiği tespit edilmiştir [57].

Çözeltiye alma ve su verme işlemine tabi tutulan AZ91D magnezyum alaşımına 6 saat 216°C'de T6 suni yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Bu numunelere ait SEM, optik mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 8.4. (a-c)'de gösterilmektedir.



Şekil 8.4. AZ91 alaşımı için T6 işlemine tabi tutulmuş numunelerin a) SEM mikroyapı görüntüsü, b) EDS analizi ve c) optik mikroyapı görüntüsü.

T6 işlemi tane sınırlarında yer alan  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının çok büyük oranda çözünmesine çökmesine sebep olmuştur. T6 işlemi sonrasında mikroyapıda matriks içerisinde çok az miktarda açık renkli beyaz  $\beta$  çökeltilerin varlığı saptanmıştır. SEM mikroyapı görüntülerinden elde edilen sonuçlar, döküm AZ91D magnezyum alaşımına T6 ısıtılmasının uygulanması mikroyapıda önemli ölçüde değişikliğe sebep olmuştur. Bu durum akımsız kaplamalarda oluşabilecek gözenekli yapının azaltılması veya korozyona sebebiyet veren fazların yok edilmesi açısından önemli bir faktördür.

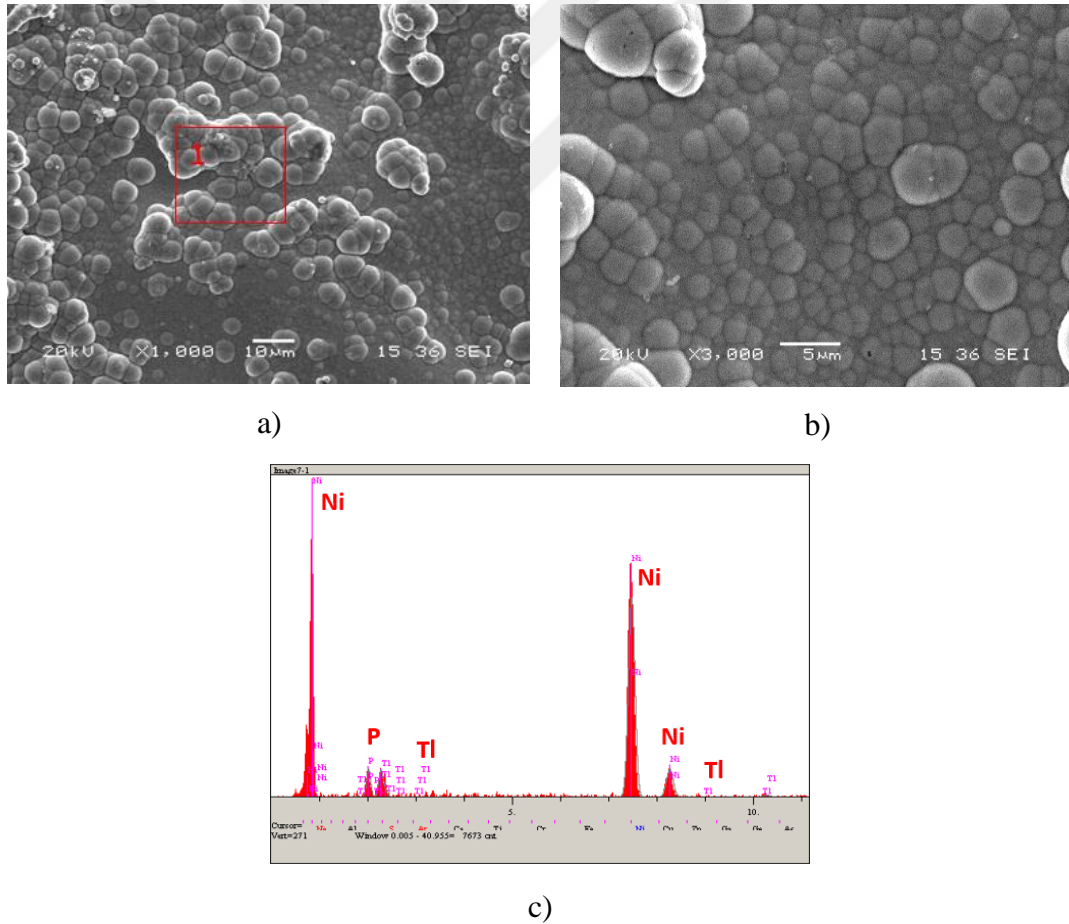
Literatürde birçok çalışmada ısıtılmanın esas olarak alaşımdaki intermetalik  $\beta$  - Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının dağılımını etkilediğini ve T6 işleminde suni yaşlandırmanın bu fazın çökmesine neden olduğunu, buna bağlı olarak, T6 işleminin her iki durum ile kıyaslandığında korozyon özelliklerini iyileştirdiği çalışmalarda belirtilmektedir (O.Lunder ve ark. ,1989, T.Beldjoudi ve ark. ,1993).

### 8.3. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Karakterizasyonu

Akımsız Ni-P/Ni-B kaplamaların kalınlıklarını ve kaplama kalitesini tespit etmek amacıyla kaplamalara SEM mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri uygulanmıştır

#### 8.3.1. Akımsız Ni-P kaplamaların SEM mikroyapı ve EDS analiz incelemeleri

Bölüm 7’de kimyasal bileşimi ve kaplama şartları verilen banyo ortamında 65°C’de 20 dk süreyle, ön kaplama işlemi olarak Ni-P kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.5. (a-c)’de görüldüğü üzere döküm AZ91D alaşım altlık üzerine uygulanan Ni-P kaplama numunelerinin çeşitli büyütmelerde alınan SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi görülmektedir.



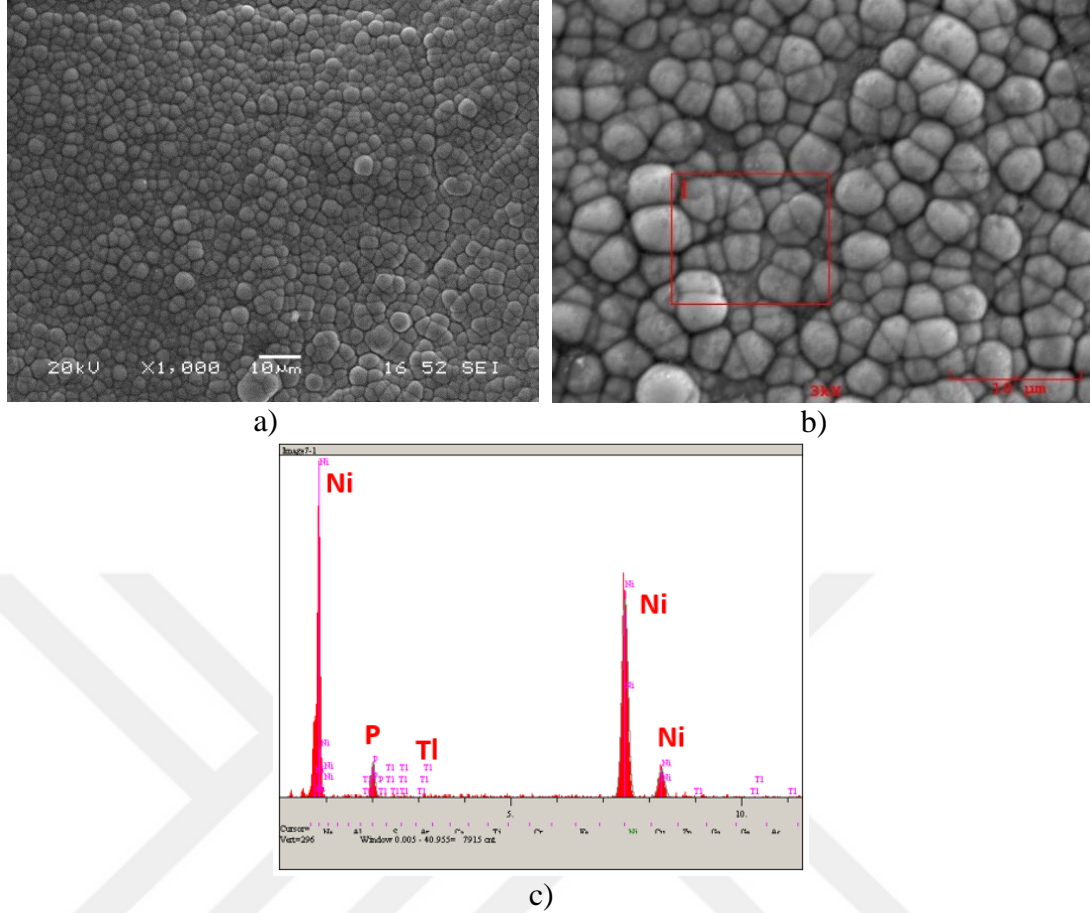
Şekil 8.5. Döküm AZ91D magnezyum alaşımının akımsız Ni-P kaplamaya ait (a-b) SEM mikroyapı görüntüleri, (c) EDS analizi.

Şekil 8.5. (a-b)'de verilen SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Ni-P kaplamanın homojen bir dağılım sergilemediği ve bölgesel olarak erken büyüme davranışı gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak AZ91D alaşım mikroyapısında bulunan üç fazda Al'un heterojen dağılımından dolayı, alaşım yapısı da elektrokimyasal olarak heterojen davranış göstermektedir. Bu üç mikroyapısal bileşen  $\beta$ , ötektik  $\alpha+\beta$  ve primer- $\alpha$  fazları farklı elektrokimyasal potansiyellere sahiptir [7]. Ancak döküm AZ91D alaşım üzerine gerçekleştirilen kaplamada, Nikelin  $\beta$  fazı üzerinde çekirdeklendiğini göstermektedir. Böylelikle Şekil 8.5. (a)'da görülen kaplama yüzeyinde bölgesel olarak  $\beta$  fazı üzerinde erken büyüme davranışı göstererek, kaba Nikel-Fosfor kaplama kolonilerinin oluştuğu,  $\alpha$ -fazında ise daha ince ve homojen dağılmış kaplama yapısının oluştuğu görülmektedir. Kaplamanın başlangıç aşamasında ilk çekirdek oluşumları ötektik  $\alpha$ -fazı ve  $\beta$  fazı arasındaki galvanik etkiden etkilenmekte ve ilk oluşan çekirdeklerin kaba büyümesine sebep olmaktadır. Rajan Ambat ve W. Zhou yapmış olduğu akımsız Nikel kaplama çalışmalarında, ikincil faz partikülleri üzerinde Nikelin çekirdeklenmesini ve erken büyüme davranışında benzer etkinin oluştuğunu belirtmektedir (Rajan Ambat ,W. Zhou, 2004).

Şekil 8.5. (c)'de verilen kaplamaların EDS analiz sonucuna göre, döküm AZ91D alaşımın tamamen Nikel-Fosfor ile kaplandığı anlaşılmaktadır. Kaplama tabakasının ana bileşen olarak Ni ve P elementlerini içerdiği, bununla birlikte banyo bileşiminde stabilizatör olarak kullanılan talyum asetat'a bağlı olarak Tl elementinin de bulunduğu görülmektedir.

T6 işlem görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine uygulanan Nikel-Fosfor kaplamanın SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi Şekil 8.6. (a-c)'de verilmektedir.





Şekil 8.6. T6 İşlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımının akımsız Ni-P kaplamaya ait a-b) yüzey SEM görüntüleri, c) EDS analizi.

Şekil 8.6.'da görüldüğü gibi, Nikel-Fosfor kaplama yüzeyinin düzenli, küresel nodüller şeklinde oluşan bir kaplama yapısına sahiptir. Nodüller arasında net sınırlar vardır. Kaplamanın çok kompakt olduğu, boşluklar ve çatlaklar gibi kusurların olmadığı açıkça görülmektedir. Yüksek büyütmede incelendiğinde, tane sınırlarında da kusurların bulunmadığı tespit edilmiştir.

İncelemeler neticesinde kaplama yapısının döküm yapıya göre çok daha eş eksenli ve homojen boyut dağılımı sergilediği tespit edilmiştir. Chen Xiao-mig ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma ile SEM mikroyapı görüntüleri uyum içerisinde (Chen Xiao-mig ve ark. ,2008) [58].

Şekil 8.6. (c)'de verilen kaplamaların EDS analiz sonucuna göre T6 işlem görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine uygulanan kaplama tabakasının, ana bileşen olarak Ni ve P elementlerini içerdiği, bununla birlikte Tl elementinin de bulunduğu görülmektedir.

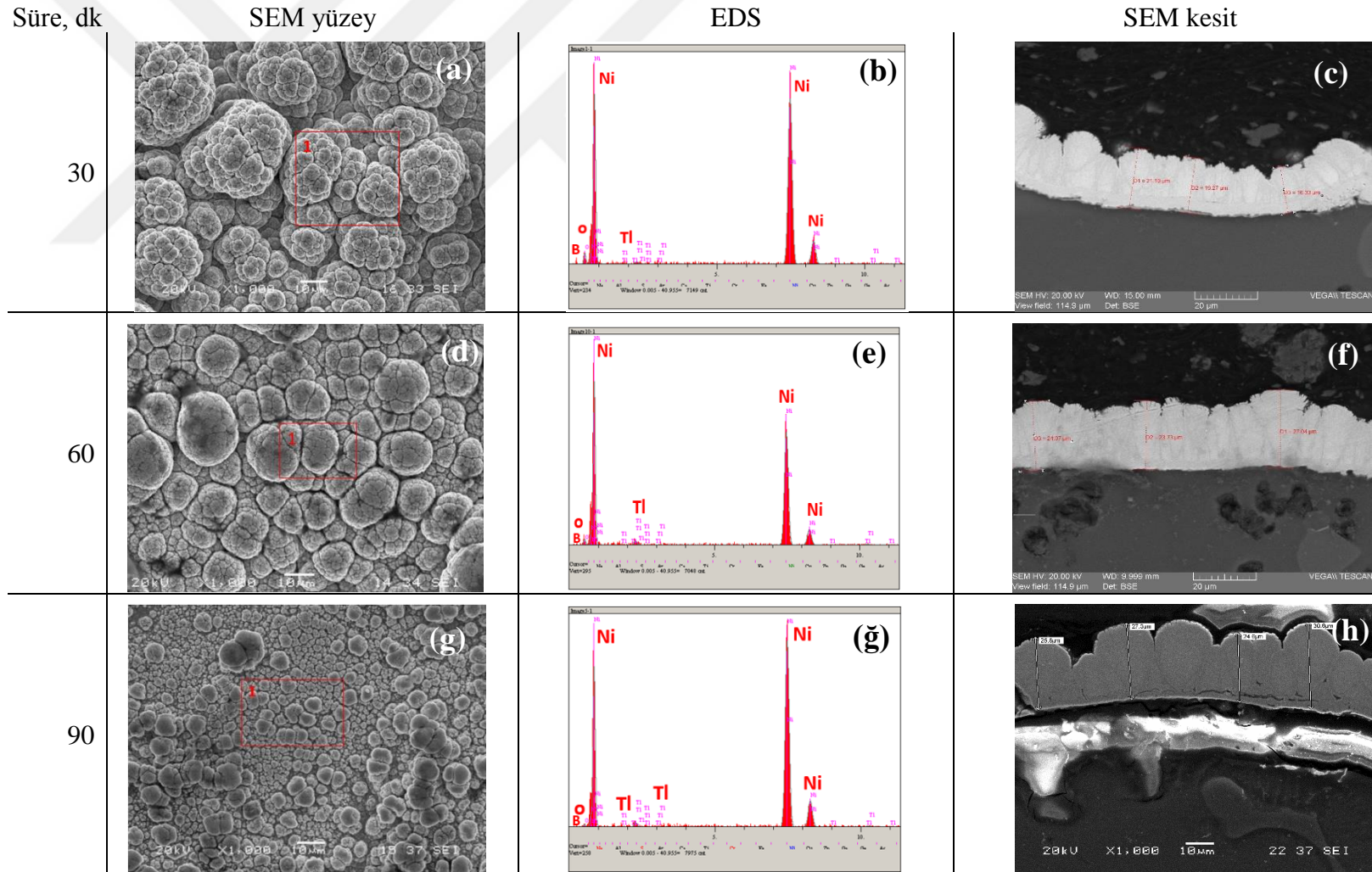


Her iki altlık türüne yapılan akımsız Ni-P kaplamaların yüzey morfoloji sonuçları ele alındığında, döküm AZ91D alaşım altlık üzerine uygulanan Nikel-Fosfor kaplamanın, T6 işlem görmüş alaşım üzerinde üretilen kaplamaya kıyasla çok kompakt olmadığı ve kısmen koloni yapılarını içerdiği de görülmektedir. Yüzey morfolojisinde nodüllerin boyutu büyük ve yüzey kabadır. T6 işlem görmüş AZ91D altlık üzerine uygulanan Ni-P kaplamanın daha homojen bir yapı sergilediği ve kusurların olmadığı tespit edilmiştir.

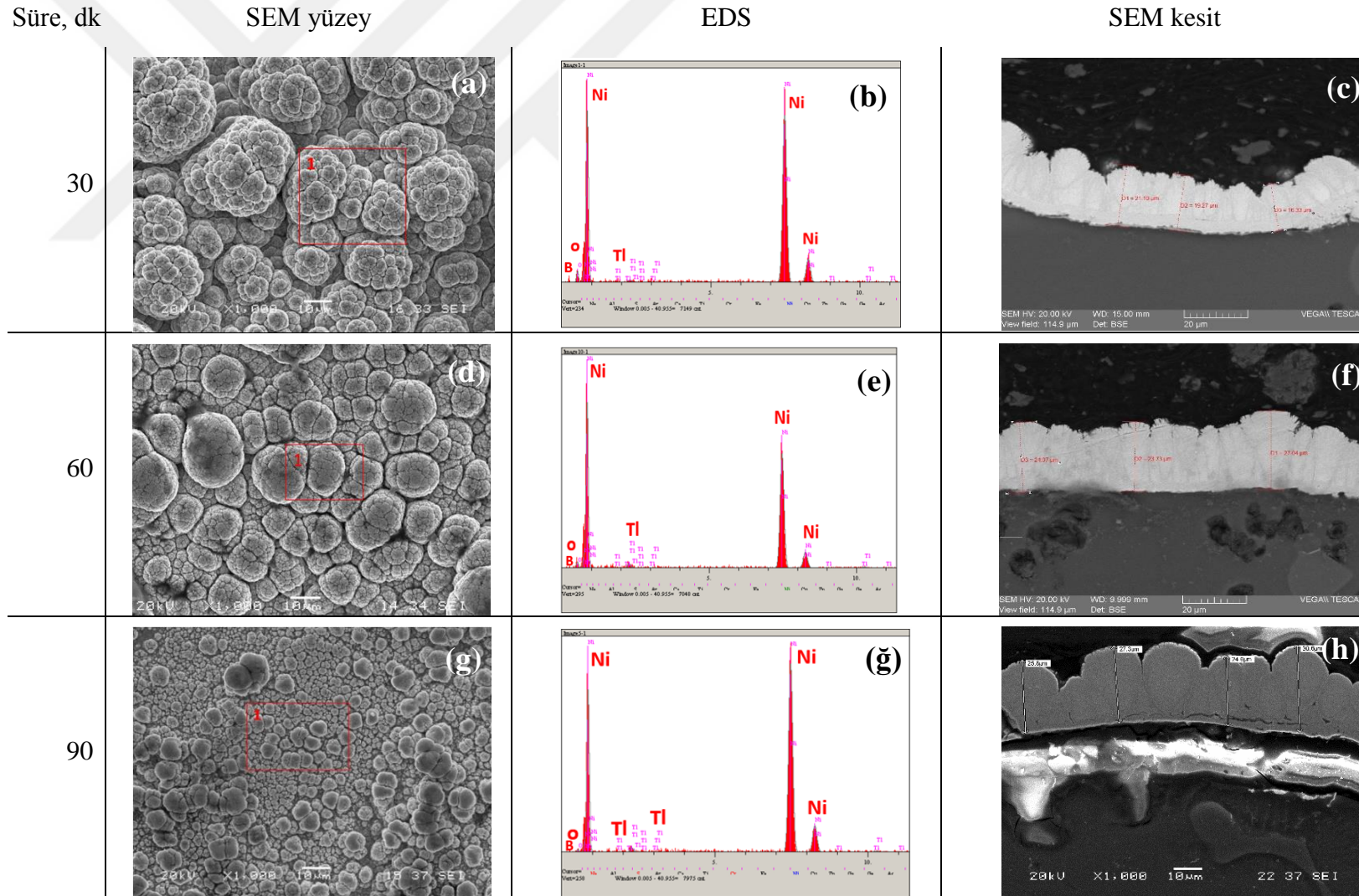
### **8.3.2. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri ve kaplama kalınlıklarının incelemesi**

Döküm ve T6 işlemi görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine, üç farklı sürede ve üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların kalınlıklarını ve kaplama kalitesini tespit etmek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.

Döküm AZ91D alaşım altlık üzerine 80°C, 85°C ve 90°C sıcaklıklarda 30 dk, 60 dk ve 90 dk sürelerde gerçekleştirilen kaplamaların, SEM, kesit mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri sırasıyla, Şekil 8.7.-8.9.'da verilmektedir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere, gerçekleştirilen kaplamaların tipik karnabahar benzeri bir morfoloji sergilediği saptanmıştır.

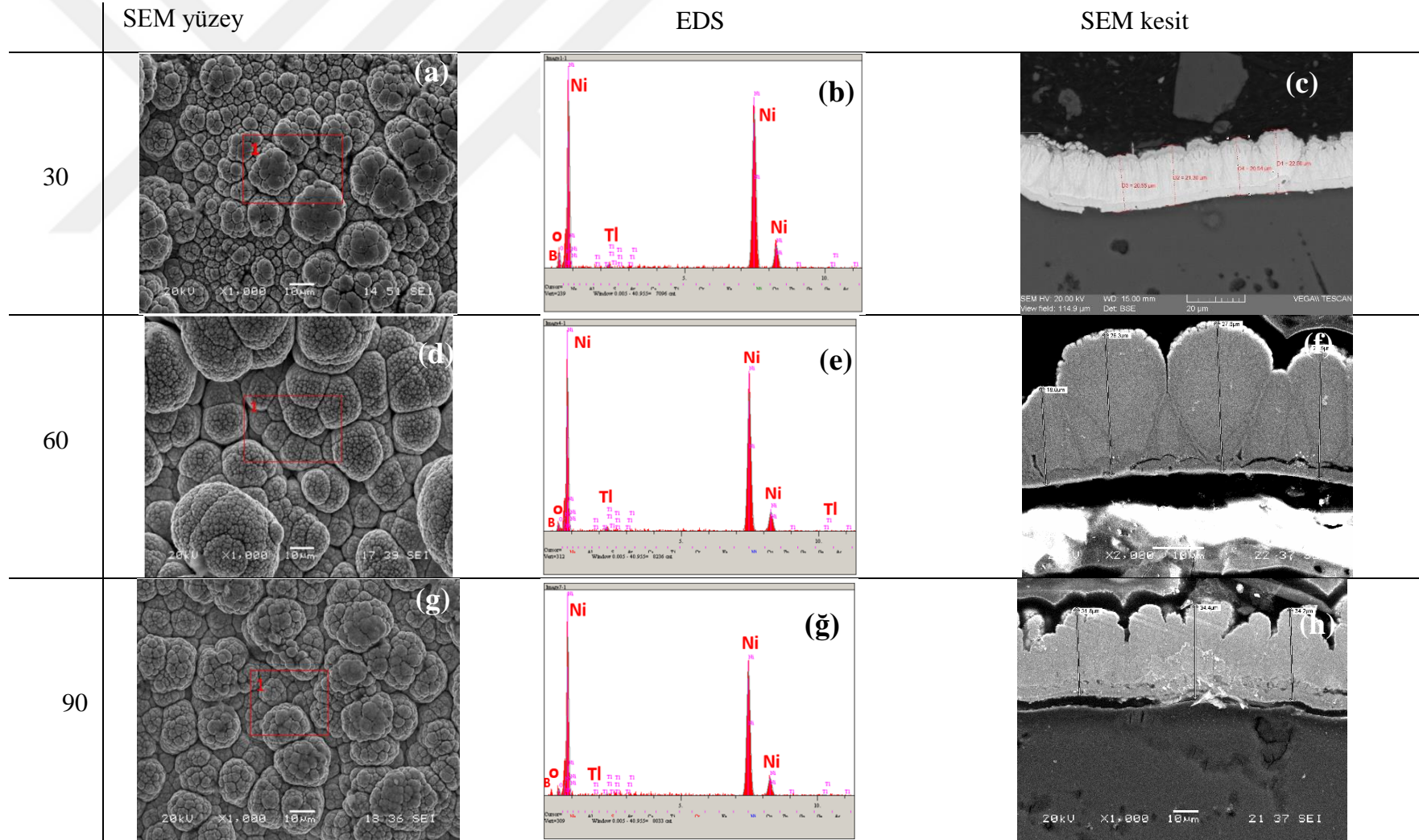


Şekil 8.7. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamasının sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 80°C sıcaklık ile (a-c) 30Dk, (d-f) 60Dk, (g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlıkları, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 8.8. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamının sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90°C sıcaklık ile (d-f) 60Dk, (g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.





Şekil 8.9. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90°C sıcaklık ile (d-f) 60Dk, (g-h) 90Dk kaplamalara ait, tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

Her bir kaplamanın yüzey morfolojileri incelendiğinde, akımsız Ni-B kaplamalarda sütunsal tane gelişiminden dolayı kaplamanın dış yüzeyinin küresel nodüler şeklinde bir yapıda olduğu görülmektedir. Kaplama, yüzeylerinde oldukça kaba nodüllerden oluşan düzensiz bir yapıya sahiptir. Sıcaklık ve sürenin artışıyla kaplama yüzeylerinin daha homojen bir hale geldiği, ara girintilerin zamanla dolarak yüzey yapısının daha homojen dağılım gösterdiği ve dış yüzeyde daha homojen nodüler yapının oluştuğu saptanmıştır. Üç farklı sıcaklık ve üç farklı sürede gerçekleştirilen kaplama yüzeylerine bakıldığında, en iyi yüzey morfolojisinin 90°C sıcaklık ve 90 dk sürede elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde belirtilen tipik Ni-B kaplama yapısını desteklemektedir [56].

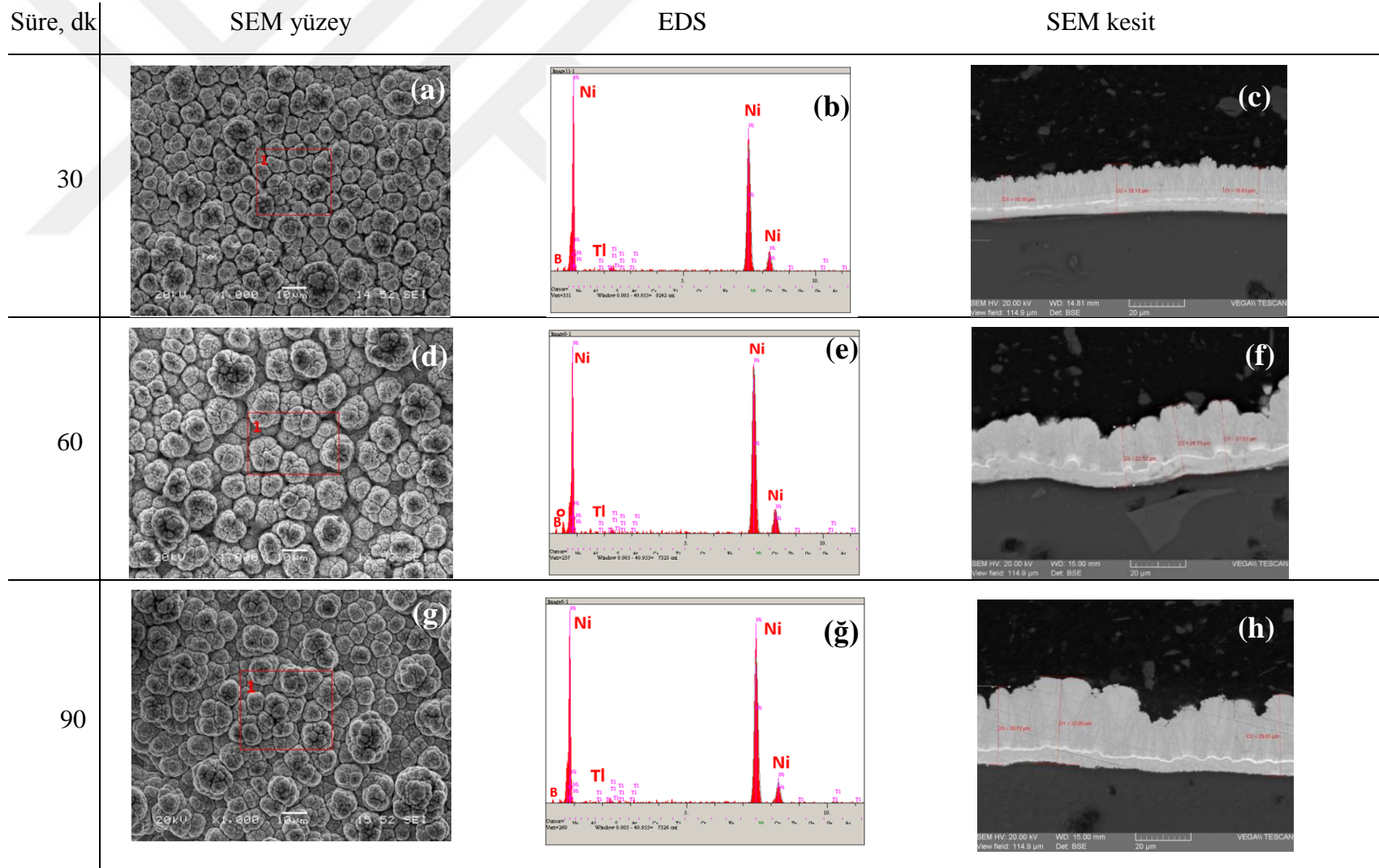
Kaplama kesit görüntüleri incelendiğinde, her bir parametrede oluşan kaplamaların altlık üzerinde nispeten üniform ve kompakt olmadığı görülmektedir. Tabaka kalınlığı ortalama en düşük ve en yüksek değer olarak  $13,8 \pm 3,2 \mu\text{m}$  ile  $33,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$  değerleri arasında değişmektedir. Her üç farklı sıcaklık ve farklı süre parametrelerinde oluşan sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak tabaka kalınlığının arttığı gözlenmektedir. Kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, kaplamanın nodüler morfolojisi sonucunda, nodüller arasında 4 ile 8  $\mu\text{m}$  arasında değişen bölgesel yükseklik farklılıklarına yol açan dalgalı bir yüzey oluşmuştur. Ancak döküm AZ91D Magnezyum alaşımının yüzeyi kaplama yüzeyinden daha düzensizdir, bu da esas olarak akımsız kaplamadan önce AZ91D alaşımının içerdiği  $\beta$  fazının elektronegativite değerlerinin alfa matriksden farklı olması ve buna bağlı olarak yüzey özelliklerinin değişmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Zhenmin Liu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada magnezyum alaşımlarındaki, alaşım elementlerinin ön işlemler ile aşındırma etkisinin ve florür aktivasyonundan sonra da yüzey pürüzlülüğünün arttığını ifade etmişlerdir [57]. Kaplamaların altlık malzemeye yapışması kısmi olarak bölgesel kesiklikler göstermekle birlikte, Ni-P tabakası ile Ni-B tabakası arasında yine de iyi bir mekanik bağlanma mevcuttur (Şekil 8.7.-8.9.).

Şekil 8.7.-8.9.'da verilen EDS analiz sonuçlarına göre, bütün kaplamalar Ni, Tl, B ve bir miktar O elementlerini içermektedir. Bununla birlikte B elementinin varlığını kalitatif olarak gösteren pikler EDS analizlerinde görülmektedir.

T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerine, üç farklı süre ve üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların SEM, kesit mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 8.10.-8.12.'de görülmektedir. Farklı parametreler eşliğinde elde edilen kaplamaların kesit mikroyapılarında, bu parametrelerin kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini incelenmiştir.

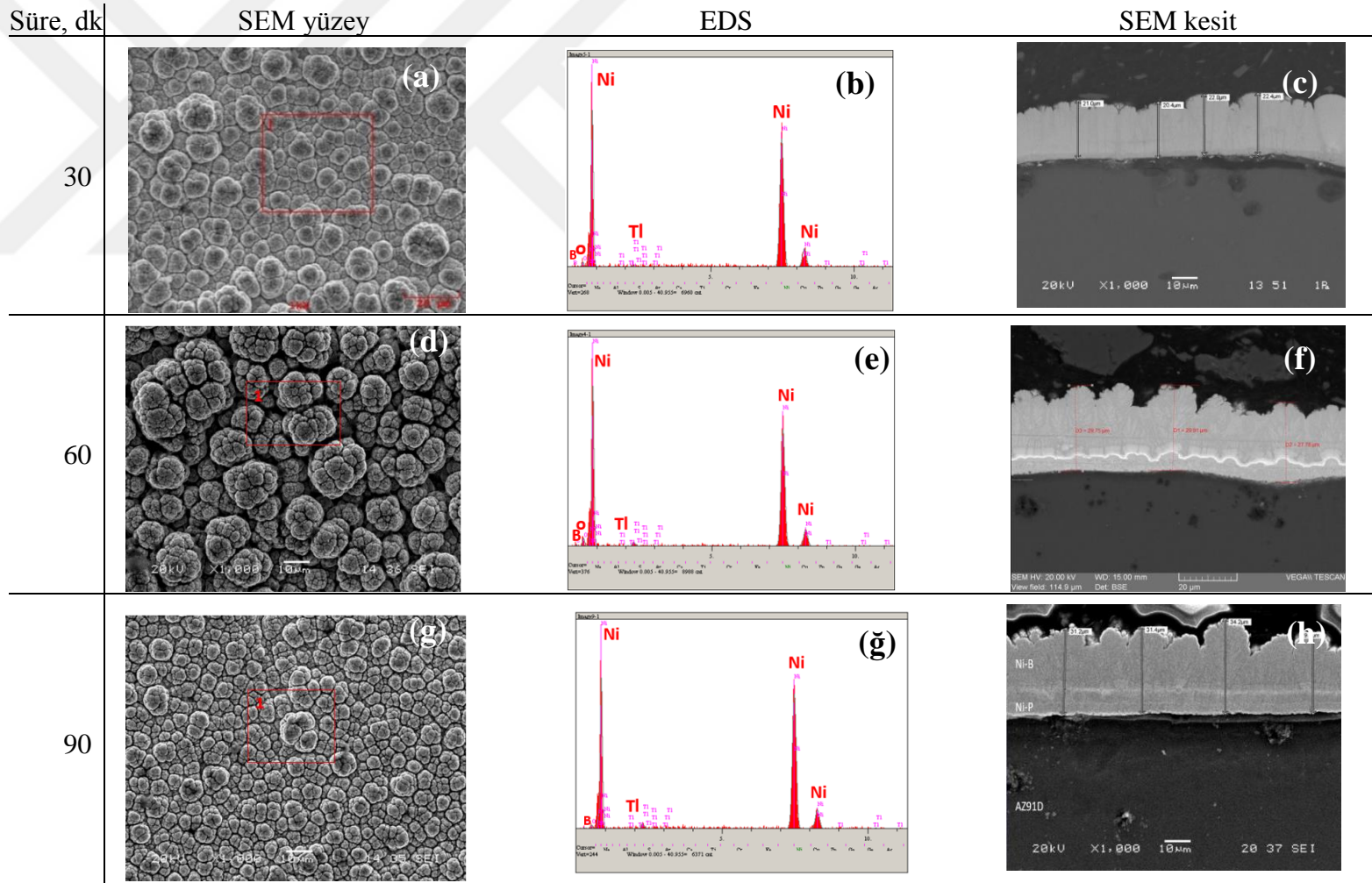
Şekil 8.10.-8.12.'de gösterilen T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen kaplamalara ait SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; düzgün ve homojen bir yüzey morfolojisi görülmektedir. Birkaç mikron (4-10  $\mu\text{m}$ ) aralığında değişen boyutta küresel nodüllerden oluşan ve malzemenin tamamen kaplandığı bir yapı sergilemektedir. İki katmanlı kaplamaların yüzeyinde Nikel-Bor kaplama yapısının baskın olması Nikel-Fosfor un altlık malzemeye çok iyi yapışması ile meydana gelebilmektedir. Kaplama yüzeylerinde, sıcaklık ve süre parametreleri arttıkça nodüler yapının eşit bir dağılım sergilediği ve daha sıkı bir yapının oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 8.10.-8.12.). Kaplama yüzeylerinde çatlakların olmadığı tespit edilmiştir.

Döküm AZ91D alaşım üzerine gerçekleştirilen kaplama yüzeyleri, T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerine elde edilen kaplama ile kıyaslandığında alt tabakanın etkisiyle erken büyüme davranışı göstererek, bölgesel olarak vadi şeklinde bir nodüler yapının oluştuğu görülmektedir. T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerine elde edilen kaplamada ise, daha eş eksenli bir yapının oluştuğu gözlenmektedir.



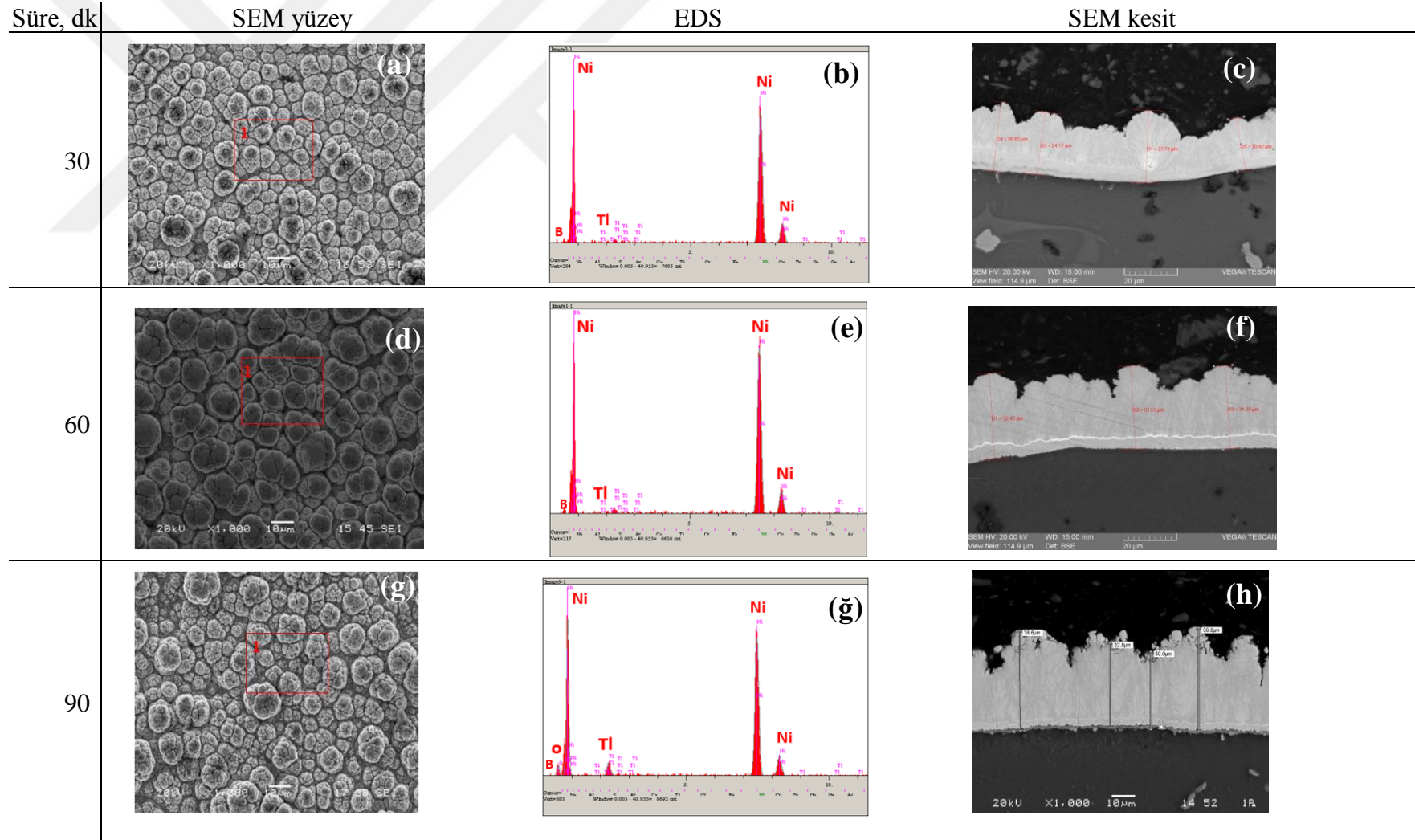
Şekil 8.10. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 80, C sıcaklıkta 30 Dk (a-c), 60Dk (d-f), 90Dk (g-h) sürelerde kaplamalara ait tabaka kalınlığı, yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizi.





Şekil 8.11. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 85, C sıcaklıkta 30Dk (a-c), 60Dk (a-c), 90Dk (a-c) sürelerde kaplamalara ait yüzey SEM, kesit görüntüleri ve EDS analizi.





Şekil 8.12. T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak, 90<sup>o</sup> C sıcaklıkta 30Dk (a-c), 60Dk (a-c), 90Dk (a-c) sürelerde kaplamalara ait yüzey SEM, kesit görüntüleri ve EDS analizi.

Şekil 8.10.-8.12.'de verilen kaplamaların belirli alanlarından alınan EDS analizlerine göre, Ni, B ve Tl elementlerinden oluştuğu gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre kaplama yüzeylerinde eser miktarda oksijen elementine de rastlanılmaktadır. Aynı şekilde kaplamada EDS analizlerinde Tl elementinin belirlenmesinin nedeni (CH<sub>3</sub>COOTl) talyum asetat kullanılmasından kaynaklıdır. Bu durum ile ilgili benzer sonuçlar çeşitli araştırmacıların Tl içeren ortamlarda gerçekleştirdikleri kaplamalarda tespit edilmiştir [14,15]. Mccomas yapmış olduğu çalışmada, akımsız Ni-B kaplamayı elde etmiştir. Bu kaplamalarda, ağırlıkça %0,5-%10 arasında bor ve %1-8 arasında talyum içerdiğini belirtmektedir [55].

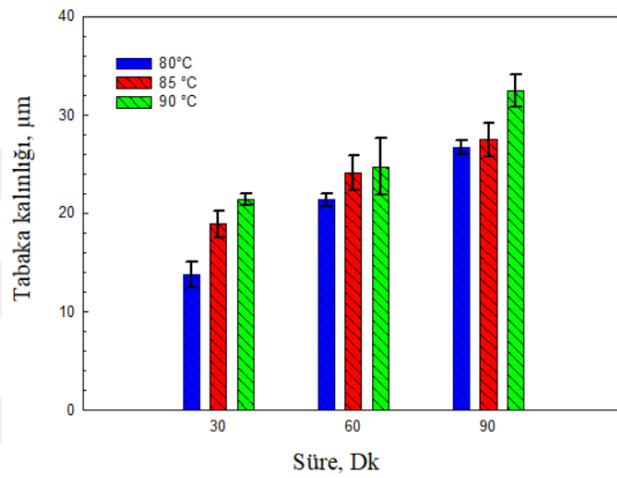
Şekil 8.10.-8.12. (c)'de verilen kaplamaların kesit görüntüleri incelendiğinde, farklı sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak tabaka kalınlıklarının ortalama  $17\pm 2,1$  µm ile  $35\pm 3,6$  µm arasında değişmektedir. Kaplama zamanı ve sıcaklığının artmasıyla kaplama kalınlığının artış gösterdiği gözlenmektedir.

Her bir kaplama kesiti incelendiğinde, kaplamaların kompakt olduğu ve Ni-P kaplama tabakası ile iyi bir uyum sergilediği görülmektedir. Kaplama ile alt tabaka ara yüzeyinde mekanik bir bağlanma ile sıkı bir şekilde bağlandığı da görülmektedir. Ni-P tabakasında görülen bazı gözenekli yapılar kaplamanın ilk evresinde hidrojen çıkışından kaynaklanmaktadır. Ni-B tabakası ise koloni şeklinde oluşan düzgün bir yapı sergilemektedir ve yapıda belirgin bir gözenek gözlenmemektedir.

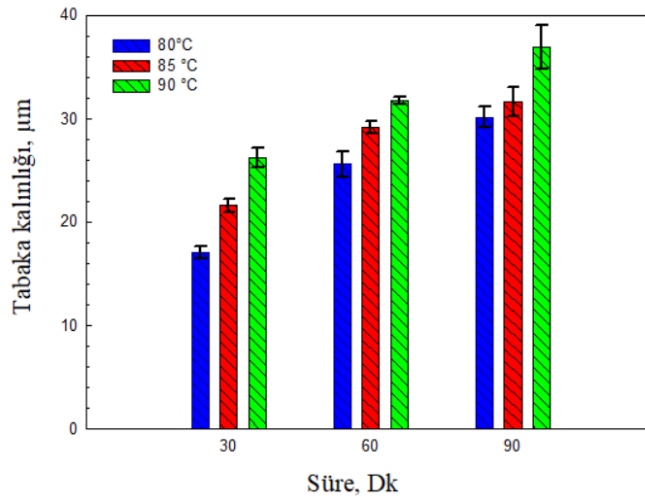
W.X. Zhang ve ark. yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamada, iki ayrı banyo hazırlanarak Ni-P kaplama 90°C' de 40 dk süre ile kaplandıktan sonra Ni-B kaplama banyosuna daldırılarak 85°C'de 4 saat süre kaplanmıştır. Kaplama kalınlıklarının ise 35 µm seviyesinde olduğunu belirtmiştir. Yaptığımız çalışmada AZ91D alaşım numuneleri Ni-B kaplama banyosu içerisinde 90°C'de 90dk süre ile kaplanarak ortalama 35,3 µm kalınlığa ulaşılmıştır. Söz konusu kaplamanın daha yüksek sıcaklık ve kısa sürede, aynı mikron seviyede kalınlığa ulaşması mümkün olmaktadır (W.X. Zhang ve ark., 2008) [57]. F. Delaunois ve arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada hafif alaşımlar üzerine gerçekleştirilen akımsız Nikel-Bor kaplamaların banyo ikmali olmadan 1 saat süre ile

kaplandığında kaplama kalınlığının 30  $\mu\text{m}$  seviyede sabit bir kalınlığın olduğunu belirtmektedir [58].

Hem döküm hem de T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların değişken parametrelere bağlı olarak tabaka kalınlık ölçüm sonuçları Şekil 8.13.-8.14.'de görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde AZ91D alaşım mikro yapısında bulunan fazların tabaka kalınlığını etkilediği gözlenmektedir.



Şekil 8.13. Döküm AZ91D altlık üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabaka kalınlığı değişimi.



Şekil 8.14. T6 işlem görmüş AZ91D altlık üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabaka kalınlığı değişimi.

Bu grafikler dikkate alındığında, her iki altlık türünde üretilen kaplamalar için aynı süreler de 80-85°C arası sıcaklık artışında 2 ile 4 µm arasında değişen miktarda bir artış gözlenirken, 85-90°C arasında ise bu fark 3 µm olarak kaydedilmiştir. Kaplama oranı, banyoda 85°C üzerindeki sıcaklık artışlarına karşı pek duyarlı değildir. Sıcaklık 85°C'nin altına düştüğünde ise kaplama oranı keskin bir şekilde düşüş göstermektedir [56]. Tabaka kalınlığını etkileyen en önemli faktörlerden birinin sıcaklık olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmada kaplama çözeltileri için 5°C'lik sıcaklık artışında ortalama 3 µm'luk kalınlık artışı elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 8.13.-8.14.).

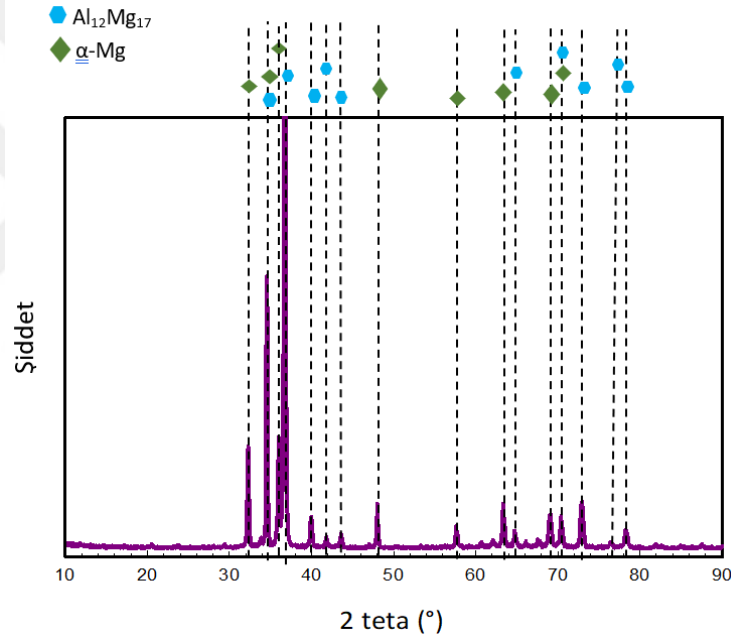
Her bir kaplama kesiti aynı sıcaklık parametresinde süreye bağlı olarak incelendiğinde, kaplama kalınlığında doğrusal bir artış gözlenmektedir. Ancak bu durum sürekli bir artış olarak gözlenmemektedir. T.S.N. Sankara Narayanan ve ark. yapmış oldukları çalışma içerisinde, düşük karbonlu çelik üzerine gerçekleştirdikleri akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamada, tabaka kalınlık artışını süreye bağlı olarak incelemiştir. Bununla birlikte kaplama süresi boyunca kalınlıktaki artışın doğrusal olmadığı ve bir süre sonra doyma noktasına ulaştığı ifade edilmiştir. Bu durum kendi kaplama banyolarında borhidrür ve hipofosfitin oksidasyon ürünlerinin birikmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir (T.S.N. Sankara Narayanan ve ark. ,2003) [59].

Her iki altlık türüne gerçekleştirilen kaplamaların, tabaka kalınlık değerleri arasında çok büyük değişimler görülmemektedir. Bu ufak farklar göz ardı edildiği takdirde artan işlem süresi ve sıcaklık ile tabaka kalınlığında lineer bir artış olduğu söylenebilir. Her iki altlık türü için de, sıcaklık ve süreye bağlı olarak en yüksek tabaka kalınlık değerleri 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde karşımıza çıkmaktadır. T6 işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerinde üretilen kaplama, döküm AZ91D alaşım üzerine üretilen kaplamaya kıyasla daha yüksek tabaka kalınlık değerine sahip olup, 37 µm ye ulaştığı görülmektedir. Grafiklerde dikkat çeken diğer bir husus, döküm AZ91D alaşım üzerinde üretilen kaplamada kalınlık değerleri arasındaki sapma miktarının, T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerinde üretilen kaplamaya kıyasla daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bu fark, döküm AZ91D alaşımı üzerinde üretilen kaplamada en yüksek 90°C sıcaklık ve 60 dk süre parametrelerinde 4,9 µm iken, T6

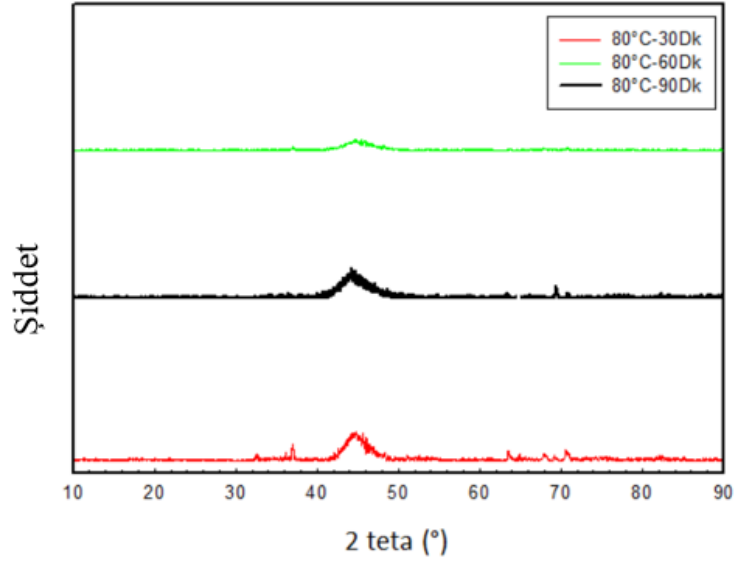
işlem görmüş AZ91D alaşımında ise aynı süre ve sıcaklıkta 2,4  $\mu\text{m}$  değerinde belirlenmiştir.

### 8.3.3. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların faz analizlerinin incelenmesi

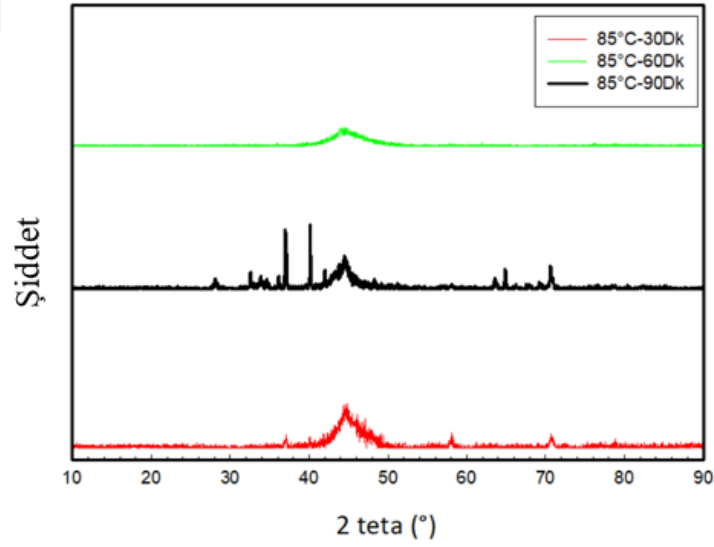
Şekil 8.15.-8.27.'de gösterilen, döküm ve T6 işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde çeşitli süre ve sıcaklık parametrelerinde elde edilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalara ait kristalizasyon öncesi ve sonrası olmak üzere, XRD analizleri verilmektedir.



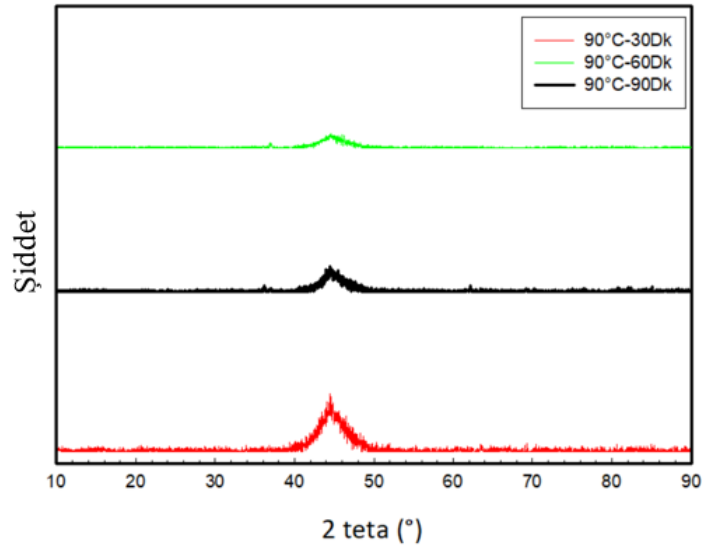
Şekil 8.15. T6 işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımının XRD analiz sonuçları.



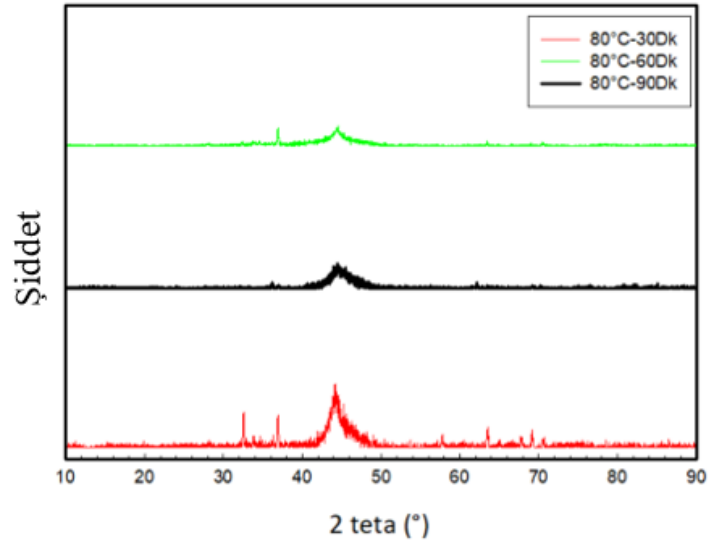
Şekil 8.16. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları



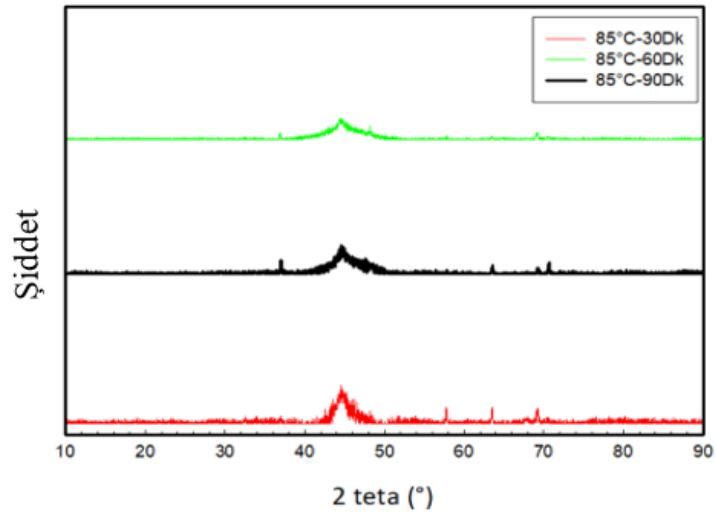
Şekil 8.17. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları



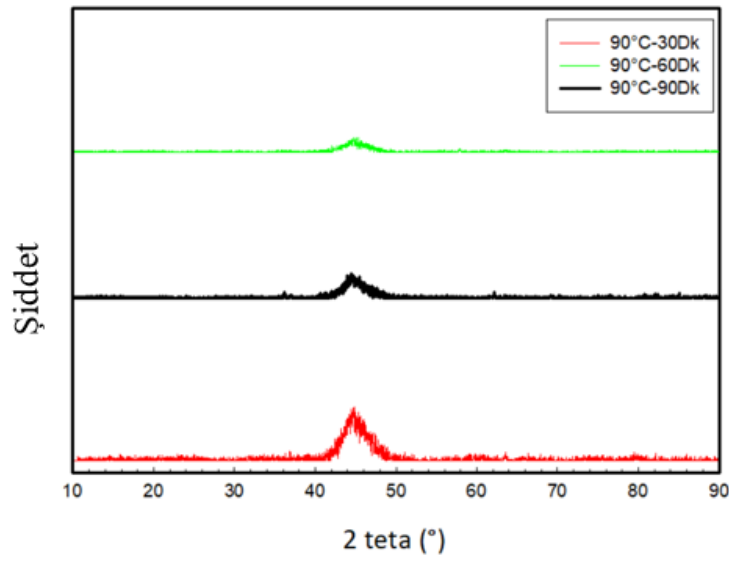
Şekil 8.18. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları



Şekil 8.19. T6 ısıtılmış AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları

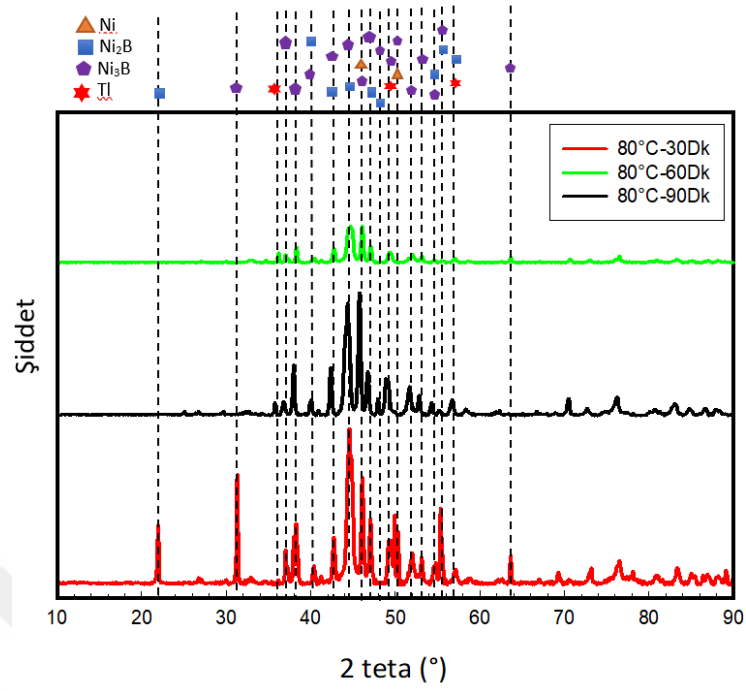


Şekil 8.20. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları

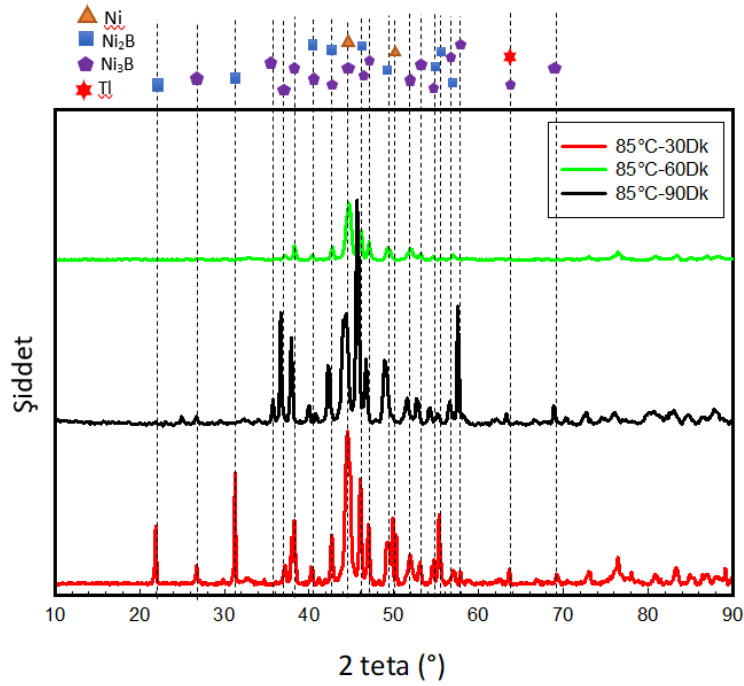


Şekil 8.21. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları

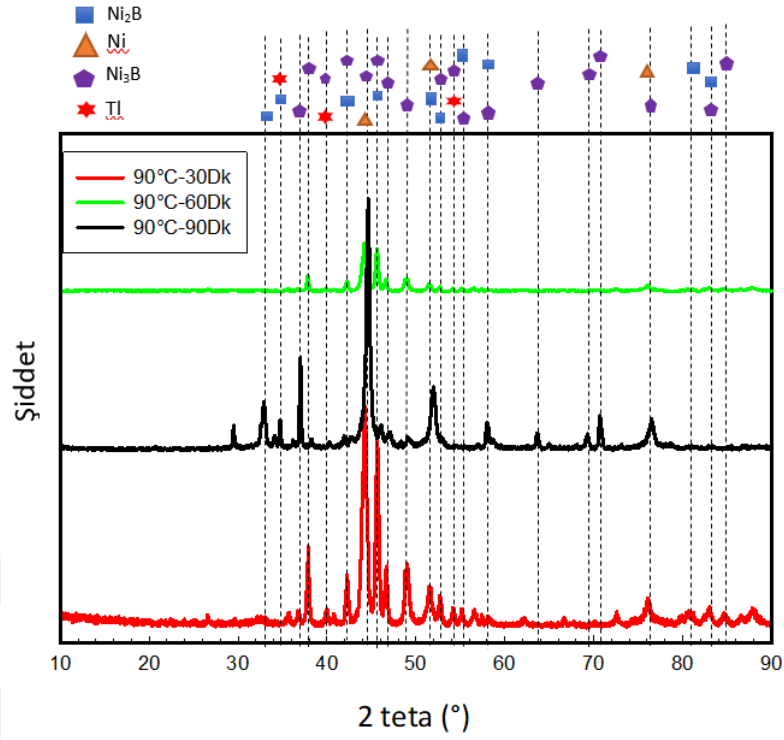




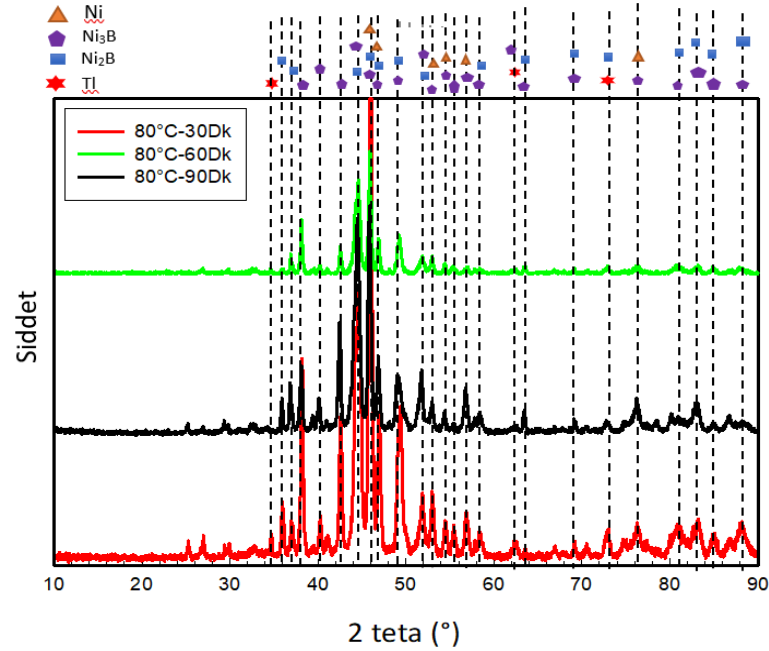
Şekil 8.22. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.



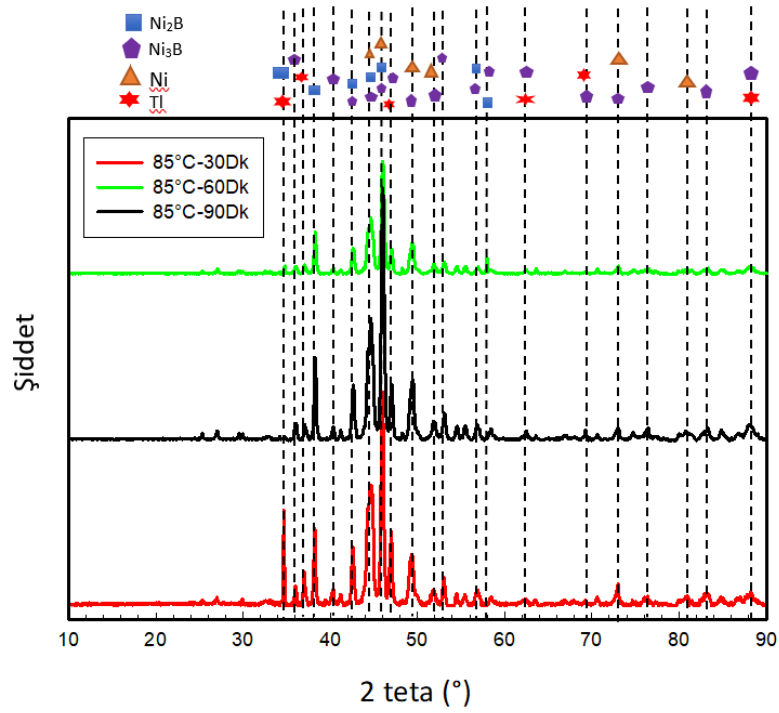
Şekil 8.23. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.



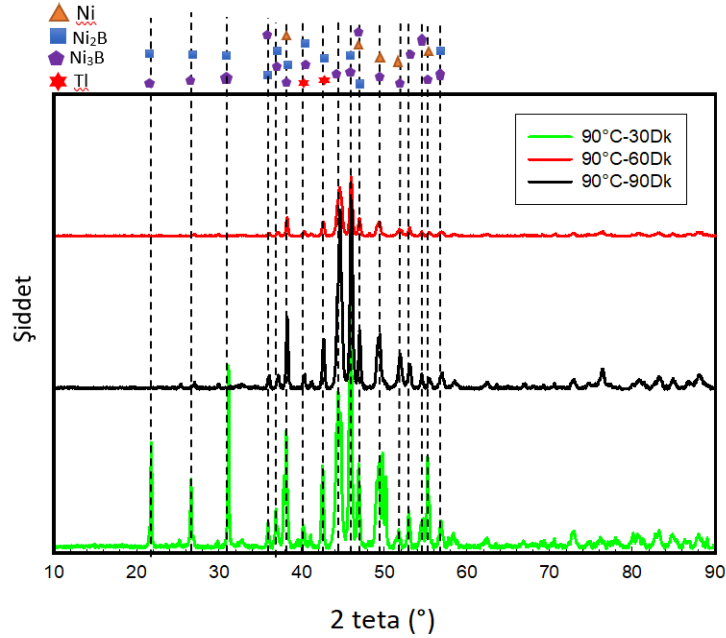
Şekil 8.24. Döküm AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90°C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.25. T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 80 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.26. T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 85 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.



Şekil 8.27. T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların 90 °C’de çeşitli süre parametrelerine bağlı olarak kristalizasyon sonrası değişen XRD analiz sonuçları.

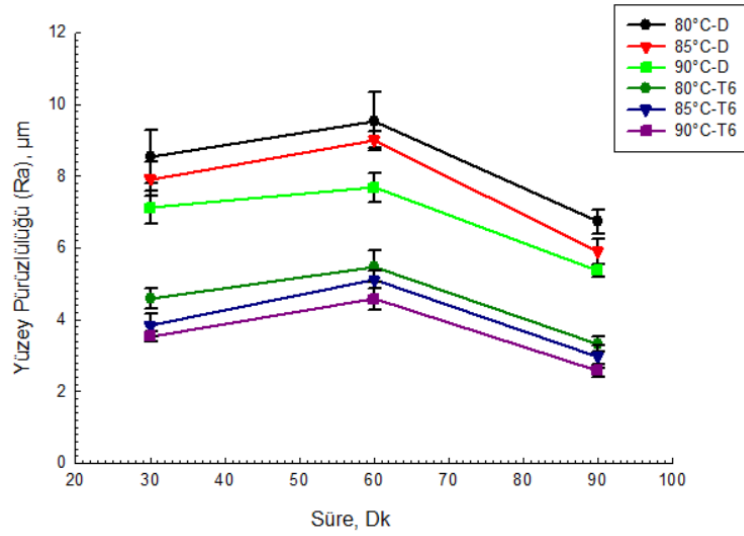
Akımsız kaplama prosesinde kristalin bir yapının oluşması için 350-400 °C sıcaklıklarda tutularak ısıl işlem uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Isıl işlem amorf fazın kristalin Nikel ve Nikel borür fazına dönüşümü ile sonuçlanmaktadır. Bu çalışmada 350°C sıcaklıkta 1 saat uygulanan ısıl işlem sonucunda elde edilen XRD grafikleri dikkate alındığında, Ni tamamen kristalin bir fazda karşımıza çıkarken, buna ilave olarak Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B piklerine de rastlamak mümkündür. Bu durum Ni-B tabakasının kristalleştiğinin kanıtı olarak gösterilebilir. T.S.N. Sankara Narayanan ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada Ni-B kaplamaların XRD paternleri 325°C ve 450°C'de 1 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, sırasıyla Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir [60].

Kaplamaların faz analizlerinde Tl'a karşılık gelen pikler, kaplama banyosunda stabilizör olarak kullanılan talyum asetatın ileri geldiği düşünülmektedir. Yapılan bir araştırmaya göre Ni-B kaplamaların XRD sonuçlarında Tl elementinin tespit edilebileceği ve B elementinin ise çok hafif olması, matriks etkilerinden dolayı da belirlenemeyeceği ifade edilmiştir [58].

#### **8.3.4. Akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri**

Pürüzlülük, kaplamanın altlık malzemeye iyi yapışma sağlamasında ve aşınma özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. Elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi; döküm hali ve T6 işlem görmüş AZ91D alaşımı üzerinde 80°C, 85°C ve 90°C sıcaklıklarda 30, 60 ve 90 dk'lık üç farklı sürede elde edilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar üzerinde yapılmıştır.



Şekil 8.28. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı AZ91D magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri değişimi grafiği.

Şekil 8.28.'de verilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin değişim grafiği dikkate alındığında, kaplamanın çeşitli parametrelerine bağlı olarak her bir kaplama için pürüzlülük değeri farklılık göstermektedir. Her iki altlık türüne yapılan kaplamaların, sürenin artışına bağlı olarak, öncelikle artış gösterdiği ve daha sonra yüzey pürüzlülüğünün azaldığı tespit edilmiştir. Ortalama olarak en düşük yüzey pürüzlülük değerlerine bakıldığı zaman her iki altlık türündeki kaplamalar için 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde elde edildiği görülmektedir.

Tüm numuneler için en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin döküm AZ91D alaşım üzerinde üretilen kaplamada olduğu gözlemlenirken, en düşük yüzey pürüzlülüğü değerinin ise T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerinde üretilen kaplamalarda olduğu belirlenmiştir. Döküm ve T6 işlem görmüş AZ91D alaşım üzerine üretilen her iki kaplama örneklerinde en yüksek yüzey pürüzlülüğü 80°C sıcaklık ve 60 dk süre parametrelerinde olup, ortalama bu değerler sırasıyla  $9,5 \pm 3,1$  ve  $5,4 \pm 1,5$   $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. En düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri ise döküm ve T6 işlem görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine üretilen kaplama için 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde belirlenmiş olup, sırasıyla ortalama olarak  $5,4 \pm 0,6$  ve  $2,5 \pm 0,4$   $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, her iki kaplama türü için sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğünün de azaldığı gözlenmiştir.

Bu değerlerin incelenmesi sonucunda, döküm AZ91D alaşım üzerine gerçekleştirilen kaplamanın yüzey pürüzlülük değeri, T6 işlem görmüş AZ91D alaşım altlığına yapılan kaplamayla kıyaslandığında daha yüksek değerlere sahip olup, büyük bir farkın ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bu farkın sebebi olarak döküm AZ91D alaşım altlığına uygulanan kaplamanın, bölgesel olarak homojen dağılım sergilemeyen ve erken büyüme davranışı gösteren kaba nodüller şeklinde oluşan morfolojik yapılardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

V. Vitry ve ark. nın yapmış oldukları çalışmada; 2024 alüminyum alaşımı üzerine akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtma işlem öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. İki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtma işlem koşulları 4 saat boyunca 180°C’de gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarında ısıtma işleminin, kaplama yüzeyini biraz daha pürüzsüz hale getirme eğiliminde olduğu görülmüştür. Isıtma işlem sonrası elde edilen yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları, ısıtma işlemsiz duruma göre daha düşüktür. Yaptığımız çalışmada AZ91D magnezyum alaşım altlığına kaplama öncesi T6 ısıtma işlemi uygulayarak, kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında T6 ısıtma işlem görmüş AZ91D alaşımına uygulanan kaplamanın, döküm haline uygulanan kaplamaya göre yüzey pürüzlülük değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Söz konusu çalışmadan farklı olarak iki katmanlı kaplamanın uygulandığı altlık malzemenin farklı olması ve kaplama öncesi malzemeye ısıtma işlem yapılmasının, yüzey pürüzlülüğünü azalttığı tespit edilmiştir (V. Vitry ve ark., 2012) [61]. Fatemeh Madah ve ark. nın yapmış oldukları çalışmada Ck45 çelik altlık üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplamanın yüzey pürüzlülük değerini 5,9 µm olarak belirlemişlerdir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama yapılmış olup, yüzey pürüzlülüğü, bu çalışmada bulunan değerler ile örtüşmektedir (Fatemeh Madah ve ark.,2016). [62] Bu veriler doğrultusunda yüksek pürüzlülük değerleri elde edilmesinde Ni-B kaplamanın ‘karnabahar’ benzeri morfolojik yapısı etkili olmaktadır.

#### 8.4. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamalara Ait Sertlik Değerleri

Hem döküm hem de T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşımının yüzeyine, 80°C, 85°C, 90°C sıcaklıklarda ve 30 dk, 60 dk, 90 dk'lık sürelerde gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların yüzeylerinden elde edilen sertlik ölçüm sonuçları ısıtıl işlem öncesi ve sonrası olarak Şekil 8.18.-8.19.'da verilmektedir. İlgili testlere ait altlık malzemelerin sertlik değerlerinin kıyaslandığı değerler Tablo 8.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 8.1. T6 ısıtıl işlemi uygulanmış ve döküm AZ91D altlık malzemenin sertlik değerleri.

Numune	Sertlik (HV <sub>0,15</sub> )
Döküm AZ91D	85±15
T6 işlem AZ91D	110±16

Tablo 8.1.'de verilen her iki altlık türüne ait kaplama öncesi sertlik değerleri incelendiğinde T6 işlem gören AZ91D alaşımının sertlik değeri, döküm alaşımına göre yüksek değerde olduğu görülmektedir. Magnezyum alaşımları, alüminyumda olduğu gibi, yaşlandırma işlemiyle sertleştirilebilmektedir. Alaşımların mukavemetlerini artırma kabiliyeti, kimyasal bileşimleri ile doğrudan ilişkilidir. Magnezyum alaşımlarında bulunan Al, Zn, Zr vb. elementler sıcaklığa bağlı olarak çözültüye alınabilmekte ve çökelme işleminde etkin rol oynayabilmektedir. Sıcaklık solvüs eğrisinin üzerine çıkarıldığında sistemde mevcut olan intermetalik yapılar çözünebilmekte ve homojen  $\alpha$  fazını oluşturabilmektedir. Çözültüye alınan alaşıma su verme işlemi sonrasında yapı tamamen  $\alpha$  fazını korumakta ve yaşlandırma işlemiyle çökelti partikülleri oluşturularak mukavemet kazandırılmaktadır. Bu sebeple T6 ısıtıl işlemi yüksek akma mukavemetine ve sertliğin artmasına neden olmaktadır [17]. DUNG D. LUONG ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımının mikroyapısı üzerinde T4 ve T6 ısıtıl işlemlerinin etkisi incelenmiştir. T6 işlemi gören numunenin, dökme ve T4 işlemi gören numuneye kıyasla en yüksek vickers sertlik değerine sahip olduğunu belirtmiştir (DUNG D. LUONG ve ark., 2014). [18].

Tablo 8.2. ve Tablo 8.3.'de ve Şekil 6.18. ve 6.19. da döküm AZ91D alaşımı ve T6 ısıtıl işlemi görmüş alaşımların yüzeyinde oluşan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların,

sırasıyla kaplanmış ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlem görmüş haliyle sertlik değişimlerini zamana ve sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir.

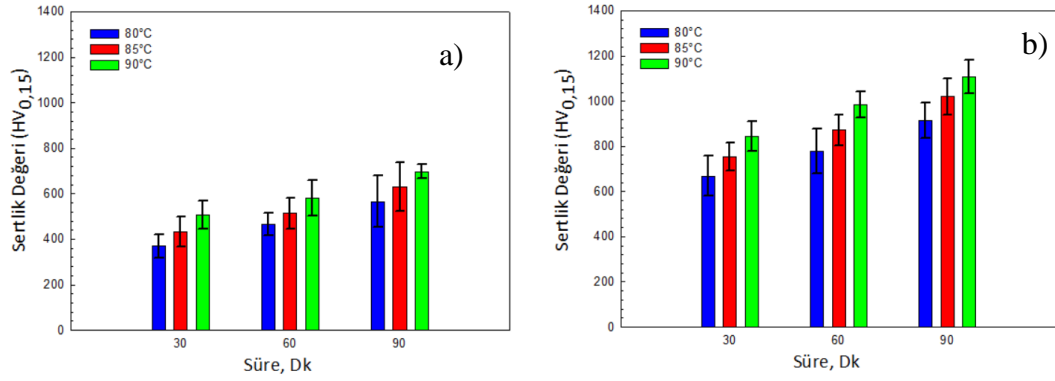
Tablo 8.2. Döküm AZ91D magnezyum alaşımı üzerine yapılan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın farklı sıcaklık parametrelerinde gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası Mikro-sertlik değerleri.

Numune	Sıcaklık°C	Süre (Dk)	350°C/1h Sertlik (HV <sub>0,15</sub> )
Döküm AZ91D (Ni-P/ Ni-B)	80°C	30	668,8 ± 88,6
		60	778,2 ± 97,6
		90	914,0 ± 79,4
	85°C	30	753,6 ± 61,4
		60	871,2 ± 67,4
		90	1020,2 ± 79,6
	90°C	30	845 ± 66,2
		60	984 ± 57,8
		90	1109,4 ± 67,4

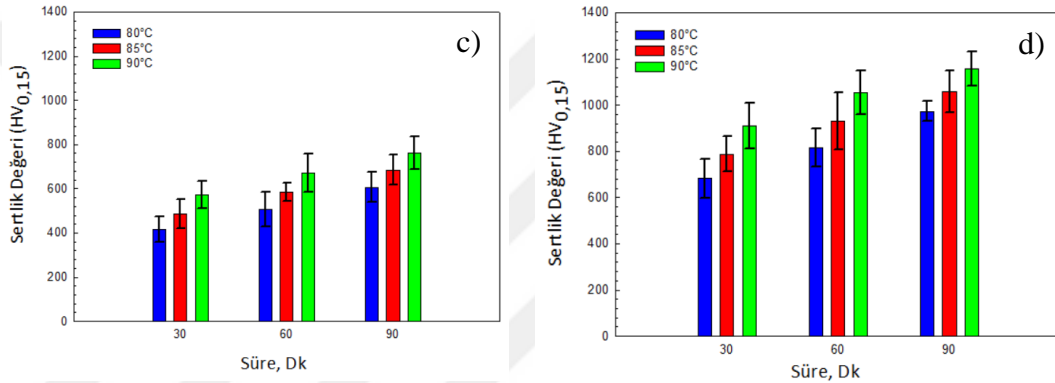
Tablo 8.3. T6 işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine yapılan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın farklı sıcaklık parametrelerin de gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası Mikro-sertlik değerleri.

Numune	Sıcaklık°C	Süre (Dk)	350°C/1h Sertlik (HV <sub>0,15</sub> )
T6 işlem AZ91D (Ni-P/ Ni-B)	80°C	30	682,4 ± 83,5
		60	816,6 ± 83,7
		90	973,6 ± 42,8
	85°C	30	788,2 ± 76,6
		60	930,8 ± 123,5
		90	1057,6 ± 90,1
	90°C	30	910,0 ± 100,4
		60	1055,2 ± 95,6
		90	1156,8 ± 73,7





Şekil 8.29. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak döküm AZ91D Magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların (a) ısıtılma işlem öncesi (b) ısıtılma işlem sonrası sertlik değerlerindeki değişim.



Şekil 8.30. Kaplamanın sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak T6 işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımının yüzeyinde elde edilen akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların (c) ısıtılma işlem öncesi (d) ısıtılma işlem sonrası sertlik değerlerindeki değişim.

Şekil 8.29. (a)'da verilen grafiğe bakıldığında döküm AZ91D alaşım yüzeyinde oluşturulan kaplamaların kristalizasyon ısıtılma işlem öncesi en yüksek sertlik ölçüm sonuçları 90°C ve 90 dk süre parametrelerinde belirlenmiş olup, bu değer ortalama  $698 \pm 31,7$  HV<sub>0,15</sub> olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde döküm AZ91D alaşım yüzeyinde oluşturulan kaplamaların aynı süre ve sıcaklık artışlarına bağlı olarak sertlik değerleri incelendiğinde, sertlik değerleri arasındaki ortalama fark, 80-85°C arası sıcaklık artışında 63 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artış olduğu görülürken, 85-90°C arasında ise 73 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artışın olduğu görülmektedir. Bu kaplama numuneleri aynı sıcaklık parametrelerinde sürenin artışına bağlı olarak ele alındığında, ortalama olarak yaklaşık 95 HV<sub>0,15</sub> 'lik bir artış olduğunu göstermektedir.

Şekil 8.30. (c)'de verilen T6 ısıl işlemleri görmüş AZ91D alaşım yüzeyinde üretilmiş kaplamaların ısıl işlem öncesinde en yüksek sertlik değeri 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde elde edilmiş olup, bu değer ortalama  $763,2 \pm 74,9$  HV<sub>0,15</sub> olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde T6 ısıl işlemleri görmüş AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamaların aynı sürelerde sıcaklık artışına bağlı olarak incelendiğinde, sertlik değerleri arasındaki ortalama fark, 80-85°C arası sıcaklık artışında 73 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artış olduğu ortaya çıkarken, 85-90°C arasında ise 80 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artış olduğu görülmektedir. Bu kaplama numuneleri aynı sıcaklık parametrelerinde sürenin artışına bağlı olarak ele alındığında, ortalama olarak yaklaşık 100 HV<sub>0,15</sub> 'lik bir artış olduğu görülmektedir.

5°C' lik bir sıcaklık artışının, sertliğin değişmesinde önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Genel olarak hem döküm hem de T6 ısıl işlemleri görmüş AZ91D alaşım yüzeyinde üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların en yüksek sertlik değerleri karşılaştırıldığında, ortalama 65 HV<sub>0,15</sub>'lik bir farkla T6 ısıl işlemleri görmüş AZ91D altlık üzerine gerçekleştirilen kaplamanın daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

C.Subramanian ve K.Palaniradja yapmış oldukları çalışmada 7075 alüminyum altlık yüzeyine gerçekleştirdikleri iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın 0,05 kg yük altında vickers sertlik değeri 494.9 HV olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada elde edilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın sertlik ölçüm sonuçları, C.Subramanian ve K.Palaniradja'nın bulmuş oldukları sertlik değerinden oldukça yüksektir [27]. K. N. Srinivasan ve ark.nın yapmış oldukları çalışmada yumuşak çelik altlık üzerine gerçekleştirdikleri akımsız Ni-B kaplama örneğinde 95°C sıcaklık koşulunda ve 50 gr yük altında elde edilen vickers sertlik değeri 682 HV olarak elde edilmiştir. Yaptığımız çalışmada akımsız Ni-B kaplamanın, 90°C sıcaklık koşulunda elde ettiğimiz en yüksek vickers sertlik değeri 698 HV olarak ölçülmüş olup, bu çalışmayla uyum göstermektedir [63].

Tablo 8.2. ve Şekil 8.29. (b)'de verilen grafik ile aynı değerlerin bulunduğu Tablo 8.3. dikkate alındığında, döküm AZ91D alaşım yüzeyinde üretilmiş iki katmanlı Ni-P/Ni-

B kaplamaların kristalizasyon işlemi sonrasında en yüksek sertlik değeri 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde tespit edilmiş ve bu değer ortalama  $1109,4 \pm 74,4$  HV<sub>0,15</sub> olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde döküm AZ91D alaşım yüzeyinde üretilen kaplamaların benzer sürelerde sıcaklık artışına bağlı olarak incelendiğinde, sertlik değerleri arasındaki ortalama farkın 80-85°C arası sıcaklık artışında 94 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artış olduğu ortaya çıkarken, 85-90°C arasında ise 98 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artışın olduğu görülmektedir. Bu kaplama numuneleri aynı sıcaklık parametrelerinde sürenin artışına bağlı olarak ele alındığında, ortalama olarak yaklaşık 130 HV<sub>0,15</sub> 'lik bir artış olduğunu göstermektedir. Tablo 8.3. ve Şekil 8.30. (d) incelendiğinde, T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı yüzeyi üzerinde üretilen kaplamaların kristalizasyon işlemi sonrasında en yüksek sertlik değeri 90°C sıcaklık ve 90 dk süre parametrelerinde belirlenmiş olup, bu değer ortalama  $1156,8 \pm 94,4$  HV<sub>0,15</sub> olarak ölçülmüştür. Bu kaplamalar aynı sürelerde sıcaklık artışına bağlı olarak bakıldığında, sertlik değerleri arasındaki ortalama fark 80-85°C arası sıcaklık artışında 114 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artış olduğu ortaya çıkarken, 85-90°C arasında ise 119 HV<sub>0,15</sub> civarında bir artışın olduğu görülmektedir. Bu kaplama numuneleri aynı sıcaklık parametrelerinde sürenin artışına bağlı olarak ele alındığında ise, ortalama olarak yaklaşık 136 HV<sub>0,15</sub> 'lik bir artış olduğunu göstermektedir.

Yapılan kaplama uygulamaları sonucunda hem döküm, hem de T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı üzerinde gerçekleştirilen kaplamaların kristalizasyon sonrası sertlik değerleri daha yüksektir. Bunun sebebi olarak 350°C sıcaklıkta tavlama sonrası, Ni, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarının oluşumu sebebiyle sertlik değerinde artış görülmesidir.

Literatürde de 350°C- 450°C arasında değişen sıcaklıklarda 1 saat ısıl işleme tabi tutulan kaplamaların yüzeylerinde Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarını oluşturarak yüksek sertlik değerleri oluşturduğu birçok çalışmada görülmektedir (T.S.N. Sankara Narayanan ve ark.,2003; K. Krishnaveni ve ark.,2005).

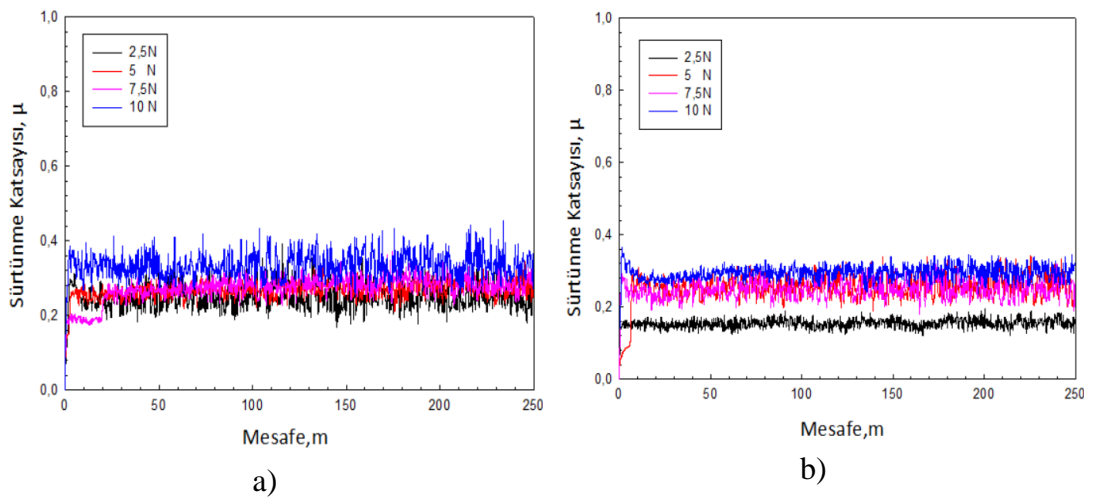
W.X. Zhang ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıl işlem koşulları 2 saat boyunca 350°C'de tutulmuştur. Isıl işlem sonrasında 200 gr yük altında vickers sertlik

ölçümünün ortalama sonucu 1245 HV200 olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada T6 işlem gören AZ91D altlık üzerine gerçekleştirdiğimiz kaplamanın 350°C’de 1 saat süre ile tuttuğumuz ısıtma işlem koşullarında kaplamanın 15 gr yük altında elde ettiğimiz vickers sertlik ölçüm değeri  $1156,8 \pm 73,7$  HV<sub>0,15</sub> olarak elde edilmiştir. Isıtma işlem süresini azaltarak aynı sertlik değerini elde etmek mümkündür (Zhang ve ark.,2008).

### 8.5. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Değerlerinin İncelenmesi

T6 ısıtma işlemi görmüş AZ91D alaşım yüzeyi üzerine, 90°C sıcaklıkta ve 90 dakika süre parametrelerinde üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıtma işlem görmüş haldeki kaplamaların aşınma deneyleri tribometre cihazı ile yapılmış ve yüzeyler optik profilometre ile incelenmiştir. Ball-on-disk yöntemiyle yapılan aşınma deneylerinde, ilk olarak kaplamasız haliyle hem döküm hem de T6 ısıtma işlemi görmüş AZ91D alaşım altlık malzemelerine kıyaslanmak amacıyla aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir

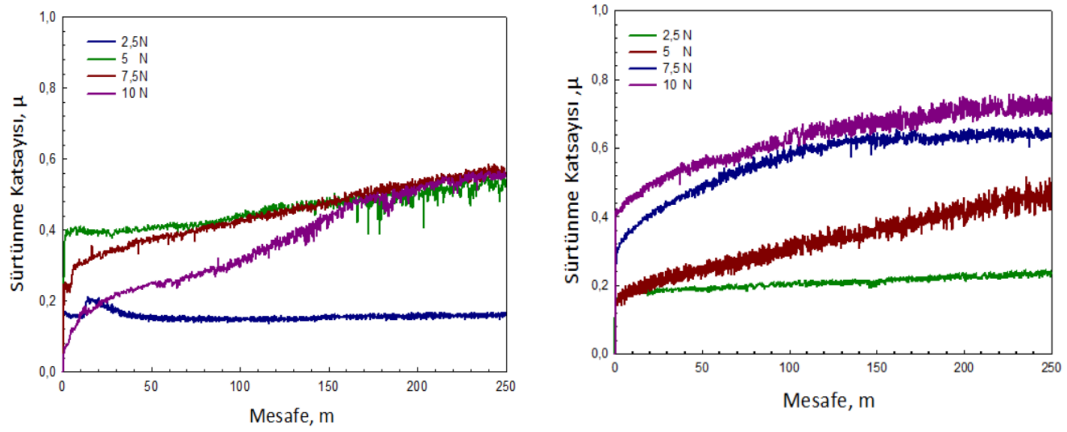
Şekil 8.31. (a-b)’de kaplamasız olarak hem döküm hem de T6 ısıtma işlemi görmüş AZ91D alaşım altlığa uygulanan aşınma deneylerinin sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişim grafikleri gösterilmektedir.



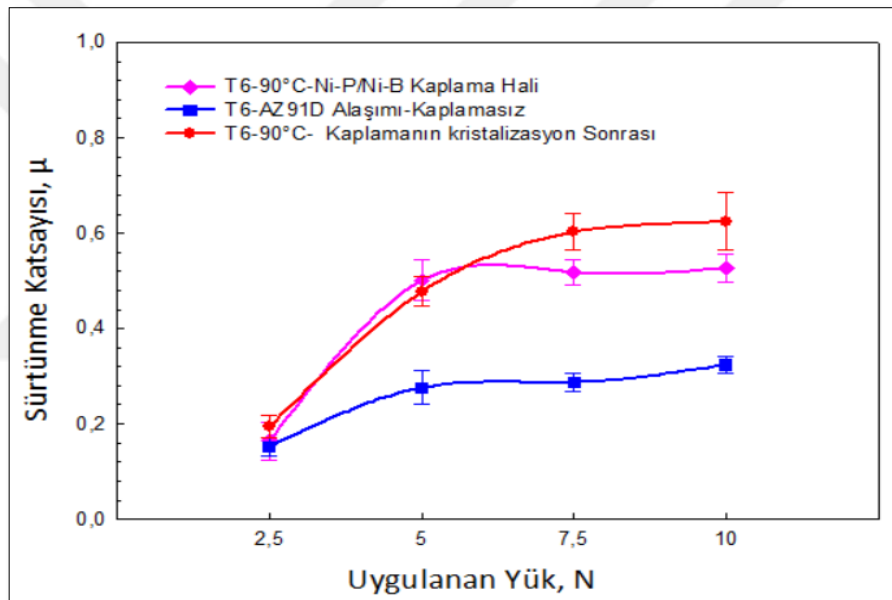
Şekil 8.31. AZ91D alaşım altlık malzemelere uygulanan Sürtünme Katsayısı – mesafe grafiği; a) Döküm AZ91D magnezyum alaşımı b) T6 ısıtma işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımı.

Bu çalışmada Şekil 8.31. (a-b)'den de anlaşılacağı üzere, her iki altlık türünün sürtünme katsayısı-mesafe grafikleri karşılaştırıldığında, sürtünme katsayı değerlerinin 0,15 ile 0,3 değerleri arasında değişim gösterdiği ve uygulanan yükün artışına bağlı olarak hafif bir artış gösterme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. 5N, 7.5N ve 10N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde sonuçların birbirine benzer ve yakın oldukları gözlenmektedir. En düşük sürtünme katsayısı değeri 2,5N yük altında 0,15 değeriyle T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşımı üzerine uygulanan aşınma deneyinde rastlanmaktadır (Şekil 8.31. (b)). Her iki altlık türünün aşınma deneyleri sırasında aldığı 250 m sürtünme mesafesi boyunca kararlı bir davranış sergilediği tespit edilmiştir. Ancak döküm AZ91D alaşım altlık malzemesinin, aldığı sürtünme mesafesi boyunca sürtünme katsayı değerleri, T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım altlığından daha yüksek ve daha dalgalı olduğu gözlenmektedir. J. An ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımının, pin-on disk yöntemi kullanılarak 100N yük altında uyguladıkları aşınma deneyinde sürtünme katsayı değeri olarak 0,3 değerinde bir sonuç elde etmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada en yüksek 10N yük altında uygulanan aşınma deneyinde 0,36 civarında bir değer elde edilmiş olup J. An ve ark.'nın yapmış oldukları çalışma bu çalışmayı destekler niteliktedir [64].

Şekil 8.32. (a-b)'de T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım altlık yüzeyine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama numunelerinin, kaplama hali ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıt işlemleri görmüş hali olmak üzere uygulanan çeşitli yüklere bağlı olarak sürtünme katsayısının değişim grafikleri verilmektedir.



Şekil 8.32. T6 ısıl işlem görmüş AZ91D alaşım altlık malzemeye uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaya ait Sürtünme Katsayısı – mesafe grafiği; a) ısıl işlem öncesi b) ısıl işlem sonrası.



Şekil 8.33. T6 ısıl işlem üzerine uygulanmış akımsız Nikel-Fosfor/Nikel-Bor Kaplamaların Sürtünme katsayısı – Uygulanan Yük grafiği.

Şekil 8.32. (a-b)'de verilen grafiklere bakıldığında, kaplama hali ve kaplamaların kristalizasyon hali olmak üzere sürtünme katsayı değerlerinin değişimi 5 N, 7,5 N ve 10 N uygulanan yüklerde ilk 150m kayma mesafesine kadar artan yüklerle birlikte hafif bir artış gösterme eğiliminde olduğu görülmektedir. Kaplama hali olarak incelendiğinde, 150 m sürtünme mesafesinden sonra hafif bir artış gösterip daha sonra kararlı hale geçmektedir (Şekil 8.32. (a)). Kaplamaların kristalizasyon ısıl işlemi sonrası aşınma deneylerinde, rodaj zamanı olan kararlı hale yaklaşık 150m sürtünme mesafesinde ulaşmaktadır (Şekil 8.32. (b)).

Şekil 8.32. (a-b)'den de anlaşılacağı üzere sürtünme katsayı değerlerinin uygulanan yüke bağlı olarak, kaplama hali ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hali olarak ele alındığında, sırasıyla bu değerler ortalama olarak 0,2-0,57 ve 0,2-0,7 arasında bir değişim göstermektedir. İki katmanlı olarak üretilen Ni-P/Ni-B kaplamalar için bu sürtünme katsayı değerleri birbirleriyle kıyaslandığında aşırı bir değişim görülmemektedir. Aksine kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş halde sürtünme katsayısı değerlerine bakıldığında, özellikle 7,5 ve 10N yükler altında sürtünme katsayı değerleri, kaplanmış halinin sürtünme katsayı değerlerine göre bir miktar göstermektedir (Şekil 8.32. (b)). Bunun sebebi, kaplamanın ısıl işlem sonrasında sertliğinin artması, içerisinde  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  gibi sert fazları içermesi, bu fazların aşınma ürünü olarak arayüzeyde yer alması ve abrasif karakterli bir davranışla sürtünme katsayısını bir miktar yükseltmesi söz konusu olmuştur.

Şekil 8.32. (a-b)'de verilen her iki grafikteki değerler göz önünde bulundurulduğunda, daha düşük sürtünme katsayı değerlerine ısıl işlem uygulanmamış olan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalı numunede rastlanmaktadır. Şekil 8.33.'de uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme katsayı değerlerinin değişim grafikleri gösterilmektedir. Sürtünme katsayı değerlerinin bir sonucu olarak, kaplamalı numuneler ile kaplamasız altlık malzeme karşılaştırıldığında sürtünme katsayı değişimi farklılık göstermektedir. Bu durum kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve yüzey pürüzlülüğünün de aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayı değerlerinin artmasına sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir.

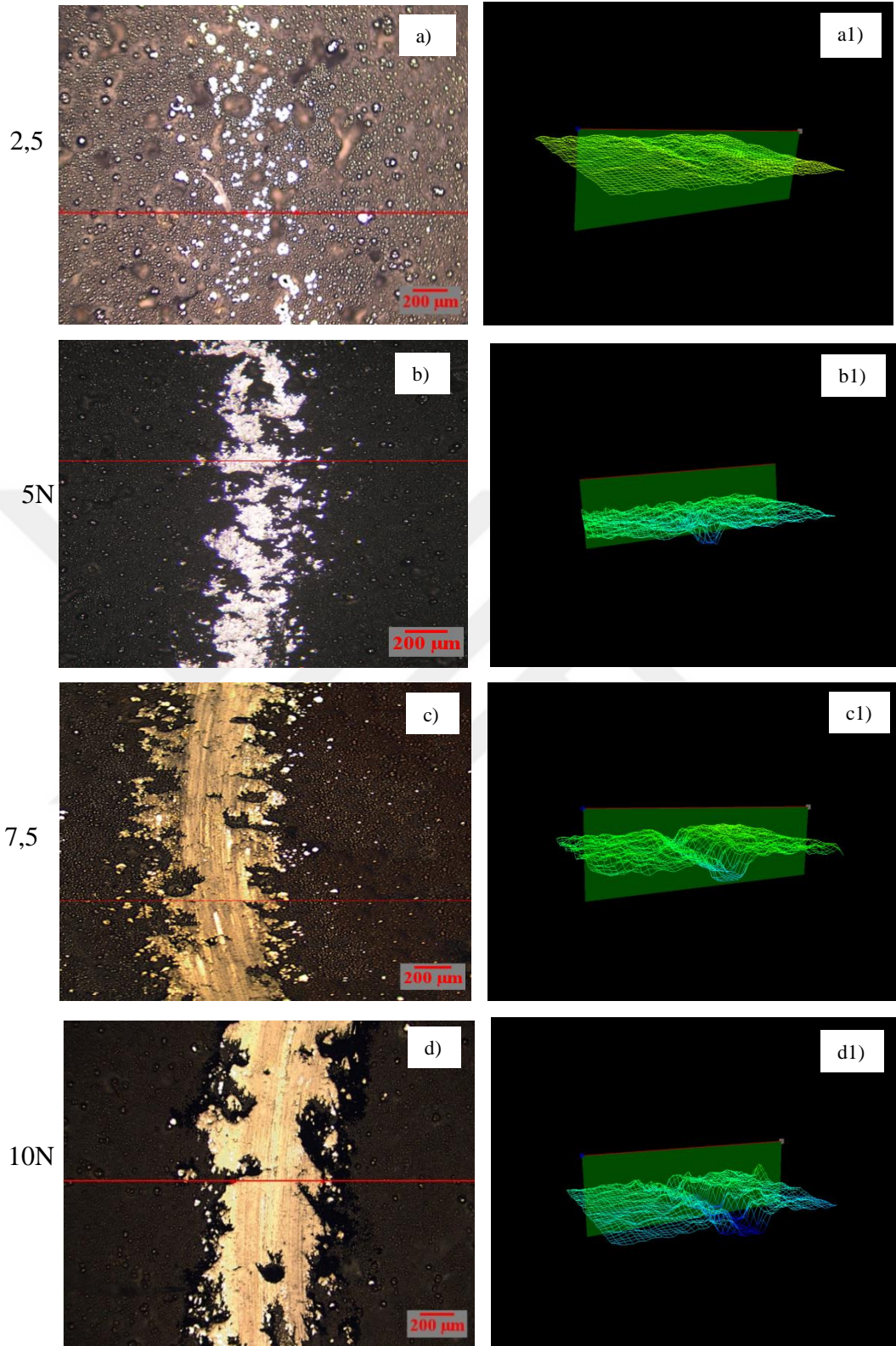
E. Correa ve arkadaşları AZ91D alaşımı üzerine yapılan akımsız Ni-B kaplamanın tribolojik davranışını ball-on disk yöntemini kullanarak,  $Al_2O_3$  bilye ile 50 m kayma mesafesi için çalışmıştır. Aşınma testi sırasında sürtünme katsayısı başlangıçta ani bir artış sergilerken, ardından aşınma testi boyunca yavaş bir artış göstermektedir. Bu çalışmada, Şekil 8.32. (a)'da gösterildiği gibi, sürtünme katsayısı değerleri benzerlik göstermekle birlikte, kayma mesafesinin artmasıyla aşınma testi sırasında artış göstermektedir. Bu çalışma, en yüksek 10N yük altında 250 m kayma mesafesi için uygulanmış ve sürtünme katsayısı değeri, aşınma testi boyunca 0,57  $\mu m$  değerine kadar artmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilen Ni-B kaplamanın aşınma testi sırasında

sürtünme katsayısının artış göstermesi ve benzer sürtünme katsayı değerlerinin elde edilmesi, yaptığımız çalışmayı destekler niteliktedir (E. Correa ve ark., 2013) [61].

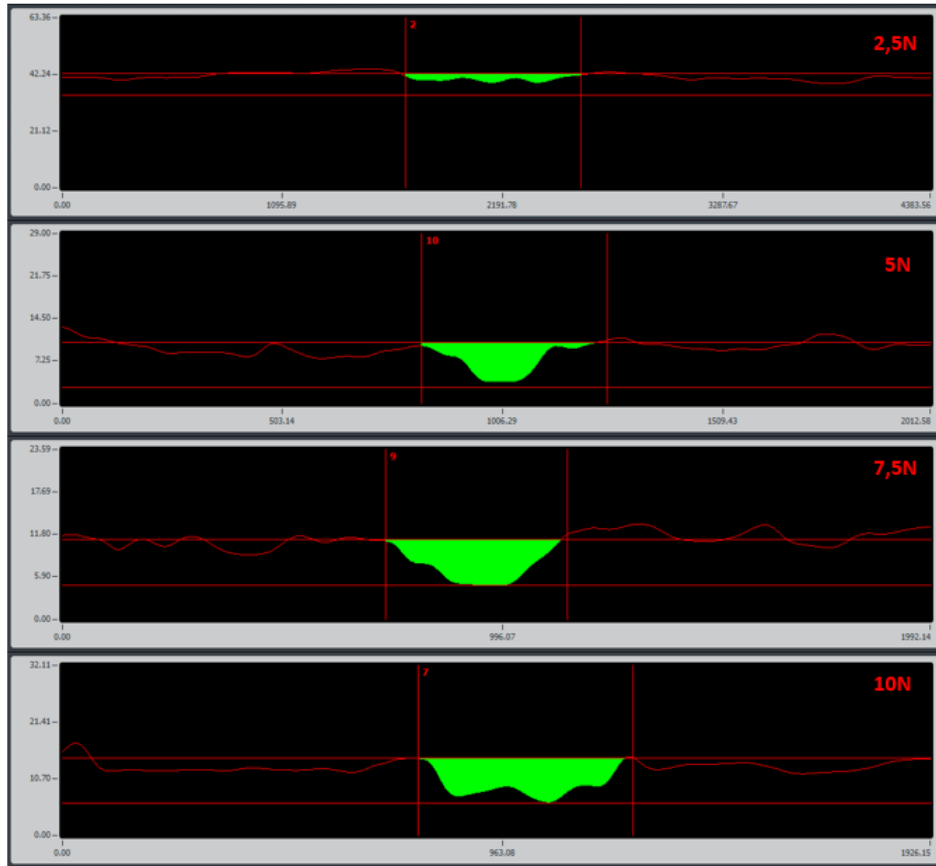
T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık yüzeyi üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların aşınma yüzeylerinin, kaplama hali ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hali olmak üzere numunelerin aşınma bölgelerinden Huvitz HR-SPLG4 marka profilometre cihazı ile aşınma derinlikleri Şekil 8.34.-8.37.'de verilmektedir. Bulunan bu değerler yardımıyla aşınan bölge hacimleri hesap edilmiştir.

Şekil 8.34.-8.37.'de verilen aşınma yüzeylerinin iz derinlikleri incelendiğinde, yüzey aşınma miktarlarıyla paralel olarak en düşük iz derinliği kristalizasyon ısıl işlemi sonrası 2,5N yük altında aşınma testine tabi tutulan numunede görülmektedir (Şekil 8.36. (a1)). Yine aşınma yüzeylerinde meydana gelen iz derinliklerine bakıldığında kaplama haliyle kıyaslandığı zaman düşük bir farkla aşınma gerçekleştiği görülmektedir.

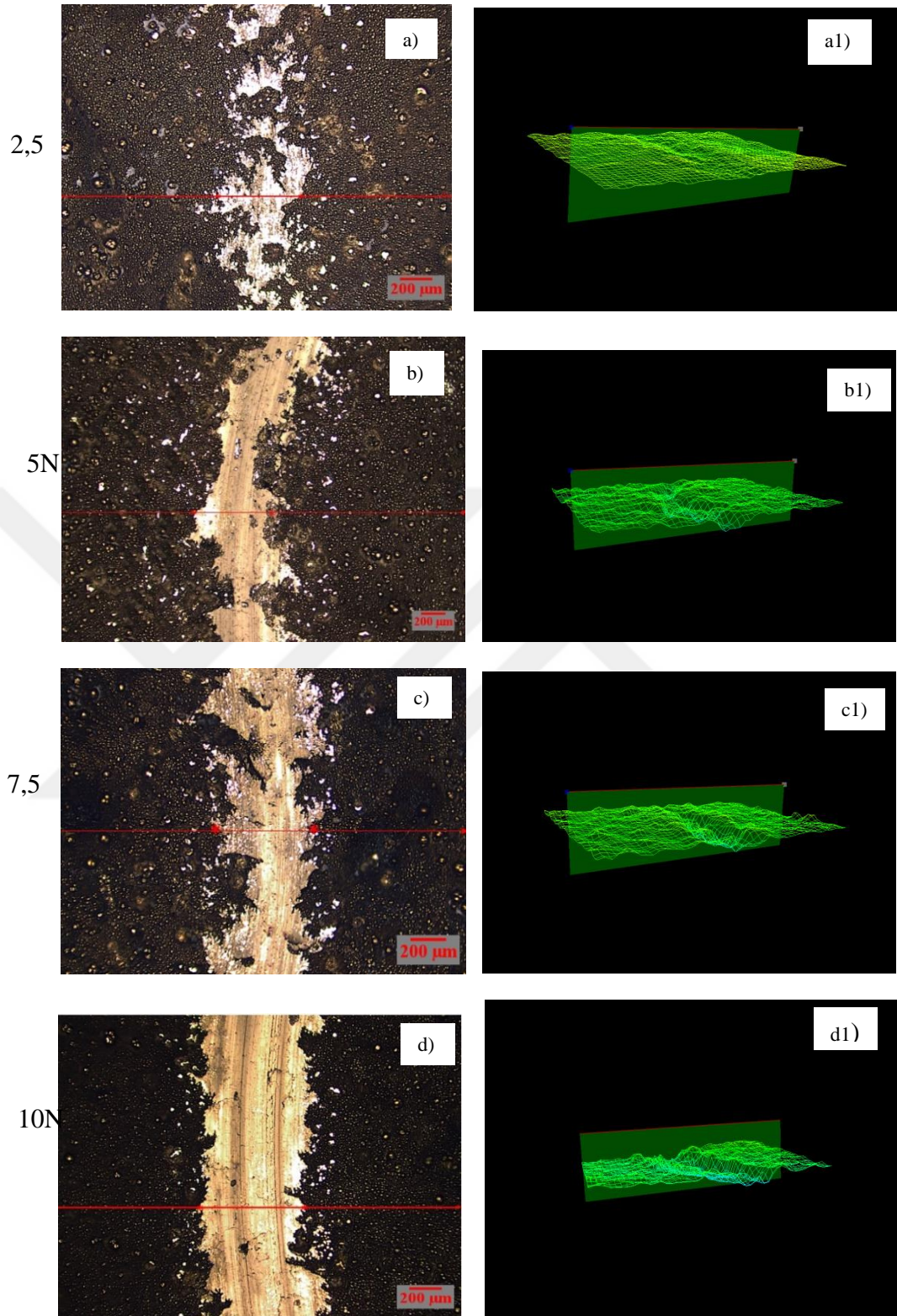




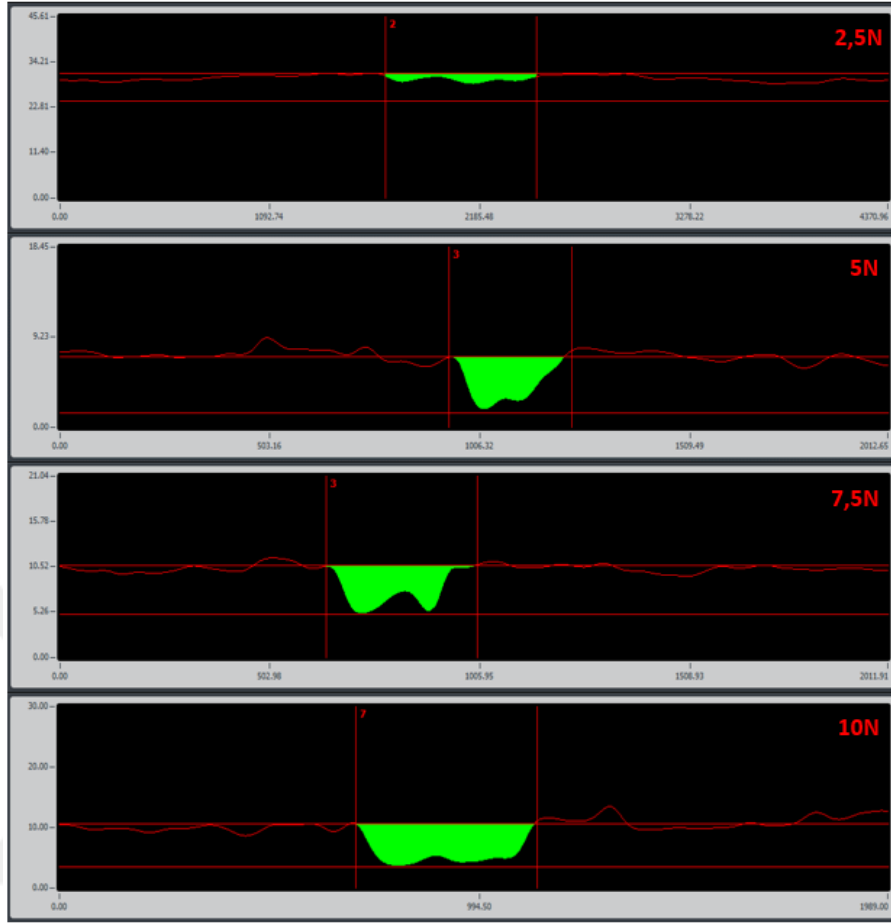
Şekil 8.34. T6 ısıt işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin profilometre görüntüleri.



Şekil 8.35. T6 ısıtılmış AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin profilometre görüntülerine bağlı olarak derinlik ölçümleri.



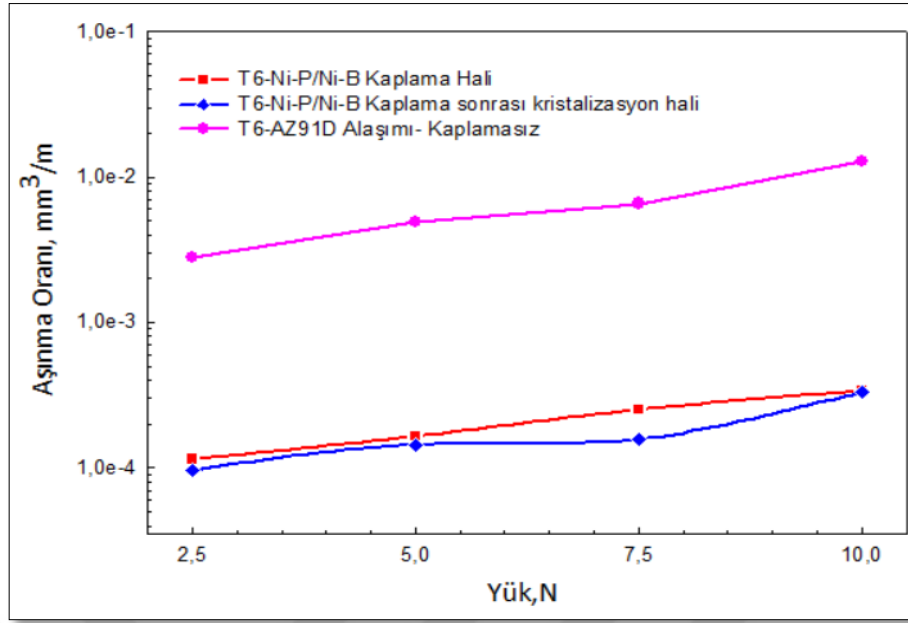
Şekil 8.36. T6 ısıt işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıt işlem sonrası profilometre görüntüleri.



Şekil 8.37. T6 ısıt işlem görmüş AZ91D Magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıt işlem sonrası profilometre görüntülerine bağlı olarak derinlik ölçümleri.

Şekil 8.38.'de grafiği verilen T6 ısıt işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşım yüzeyi üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların aşınma deneyleri sonucunda meydana gelen aşınma oranının yüke göre değişimi gösterilmektedir.





Şekil 8.38. T6 ısıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın uygulanan Yük- Aşınma oranı grafiği.

Şekil 8.38.'de verilen grafikte, iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama ve kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hal için yükün artışına bağlı olarak aşınma oranlarında artış görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere, kaplamaların aşınma oranları kendi aralarında kıyaslandığında, en düşük aşınma oranı değeri 2,5 N yük altında kaplama sonrası kristalizasyon işlemine tabi tutulan kaplamada görülürken, en yüksek aşınma oranı değeri 10 N yük altında ısıl işlem görmeyen kaplama halinde tespit edilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda yüke bağlı olarak kaplanmış haliyle Ni-P/Ni-B kaplamaların aşınma oranları  $1,15 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$  ile  $3,39 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$  arasında değişirken, kristalizasyon ısıl işlemi gören numunelerde aşınma oranları  $9,69 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$  ile  $3,32 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$  arasında değiştiği tespit edilmiştir. Uygulanan yükte %100'lük (5N), %200'lük (7,5N) ve %300'lük (10N) artışa bağlı olarak, sırasıyla kaplamalar için artış oranları; %148,61, %162,02, %342,62 olarak kaplama hali için tespit edilmişken, kristalizasyon ısıl işlemi sonrası için bu değerler sırasıyla; %170,28, %259,03, %349,85 olarak belirlenmiştir. Burada kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hal için sertliğin 1156 HV<sub>0,15</sub> değeriyle maksimum düzeyde olması, muhtemelen aşınma oranının en düşük değerlere ulaşmasında etkili olmuştur.

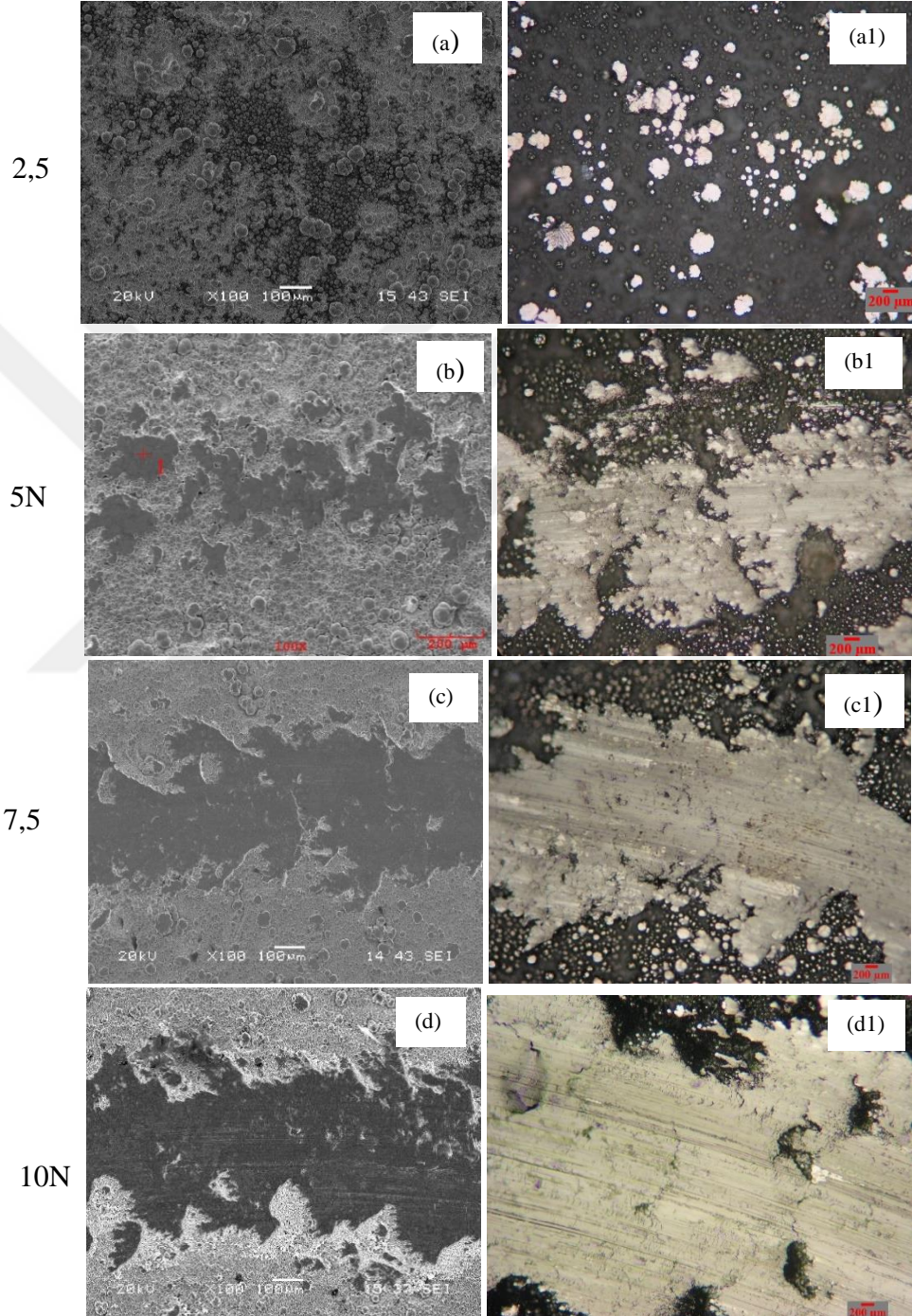
Archard eşitliği incelendiğinde sertlik değeri ile aşınma oranının azalması yönünde etki ettiği görülmektedir. Bu bakımdan bu çalışmada elde edilen sonuçlar Archard eşitliğini destekler niteliktedir [67]. İkinci sırada aşınma oranı sergileyen kaplama hali için en yüksek aşınma oranını göstererek, en düşük sertlik değerine ( $763,2 \pm 74,9$  HV<sub>0,15</sub>) sahiptir. Buradan da anlaşılacağı üzere sertlik değerinin etkili olduğu görülmektedir. Bu durum ısıtılardan sonra sert Nikel borür fazlarının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bunun bir sonucu olarak, iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın aşınma oranı, T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşım malzemesine kıyasla %97,74 oranında daha düşük bir değerde olduğu tespit edilmiştir. E. Correa ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın aşınma oranının, AZ91D alaşımından %98,67 daha düşük olduğunu göstermiştir ve bu bilgi yaptığımız çalışmada elde edilen sonuçları destekler niteliktedir (E. Correa ve ark., 2013) [61].

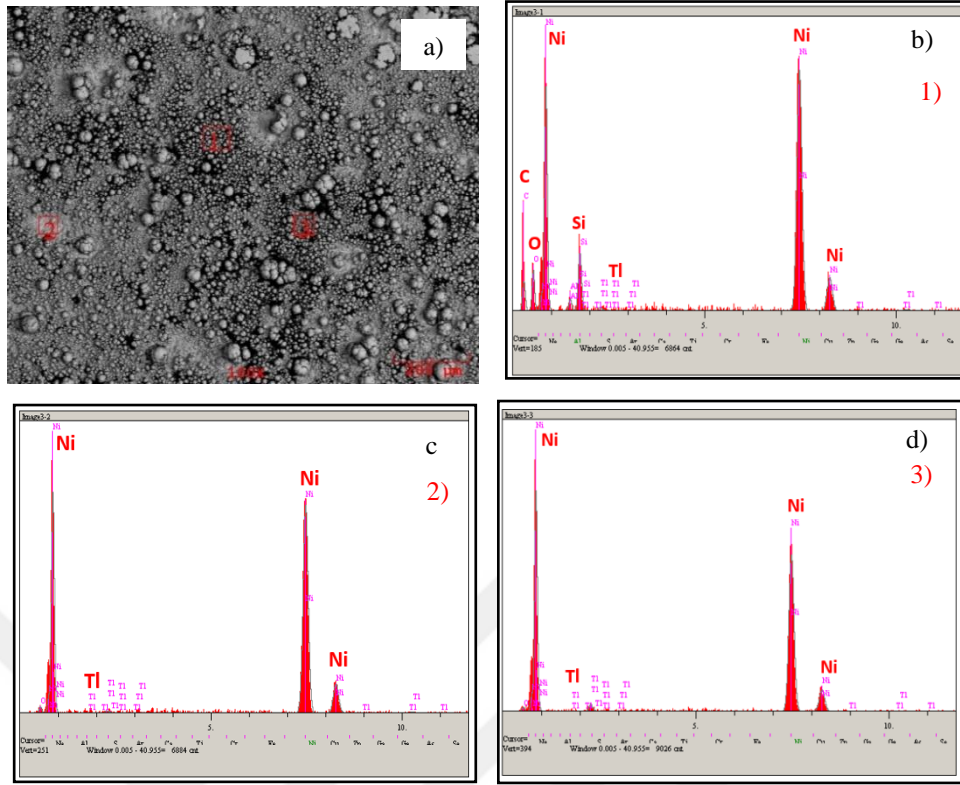
T6 ısıtıl işlem görmüş AZ91D alaşım altlık yüzeyi üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanan numunelerin, aşınma deneyleri sonrasında numuneye ait, optik mikroyapı fotoğrafları ve SEM görüntüleri ve aşınan yüzeyler üzerinde yapılan EDS çalışmaları Şekil 8.39.-8.43.'de verilmektedir.

Şekil 8.39. (a.b.c.d)'de verilen optik ve SEM mikroyapı resimleri incelendiğinde, ilk olarak artan yüke bağlı olarak iz genişliklerinin ve iz derinliklerinin artması sebebiyle aşınma miktarının da arttığı görülmektedir. Kaplamaların karnabahar görümlü morfolojik yapısından kaynaklanan tepe bölgelerinde sıyırma etkisiyle kısmi aşınmaların olduğu, bu aşınmaların yükün artışıyla birlikte alt kısımlara kadar derinleştiği gösterilmektedir. Ancak bu bölgeler aşınma deneyleri sonucunda ele alındığında; yüke bağlı olarak ilk 2,5N ve 5N yük altında uygulanan aşınma izlerine bakıldığında, daha yüzeysel ve daha kısa geçişlere sahip izlerin meydana geldiği görülmektedir. Kaplama yüzeyleri 7,5N ve 10N yük altında incelendiğinde, kaplamaların aynı şekilde mikroyapılarından kaynaklanan tepe bölgelerde aşınmaların olduğu, bu aşınmaların yük artışına bağlı olarak derinleştiği ve aşınma izlerinin genişlediği görülmektedir.

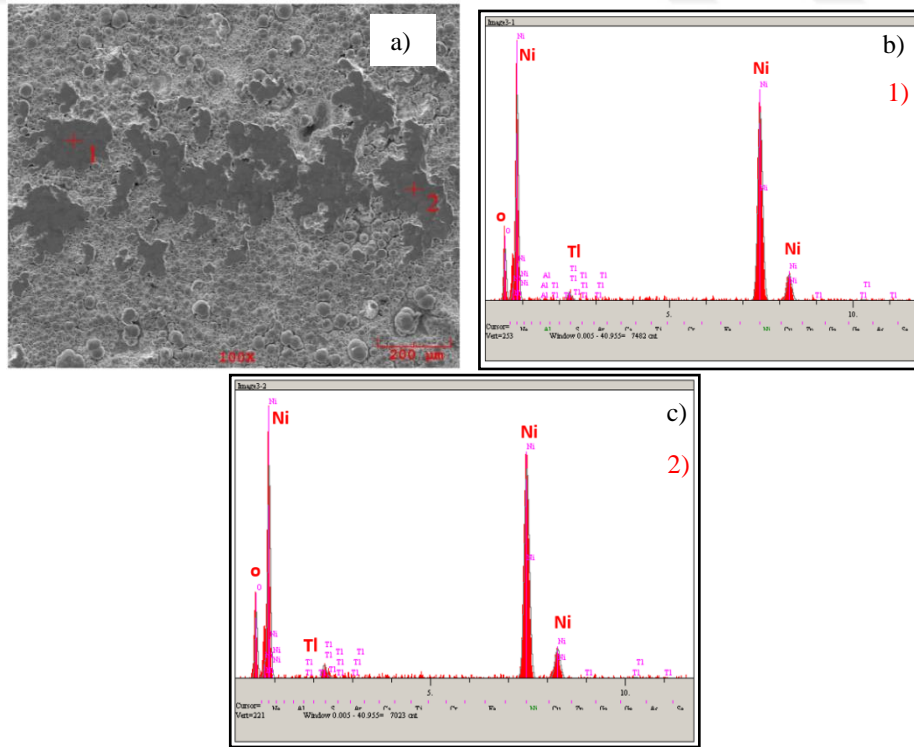
Şekil 8.40.-8.43.'de aşınma yüzeylerinin EDS analizleri görülmektedir. Bu analizlerde görüldüğü üzere, uygulanan her bir yüke bağlı olarak aşınan yüzeyler üzerinde yapılan EDS çalışmalarında Nikel ve oksijen piki EDS alınan her bölgede çıkmaktadır.



Şekil 8.39. T6 ısıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin SEM ve optik mikroyapı görüntüleri.

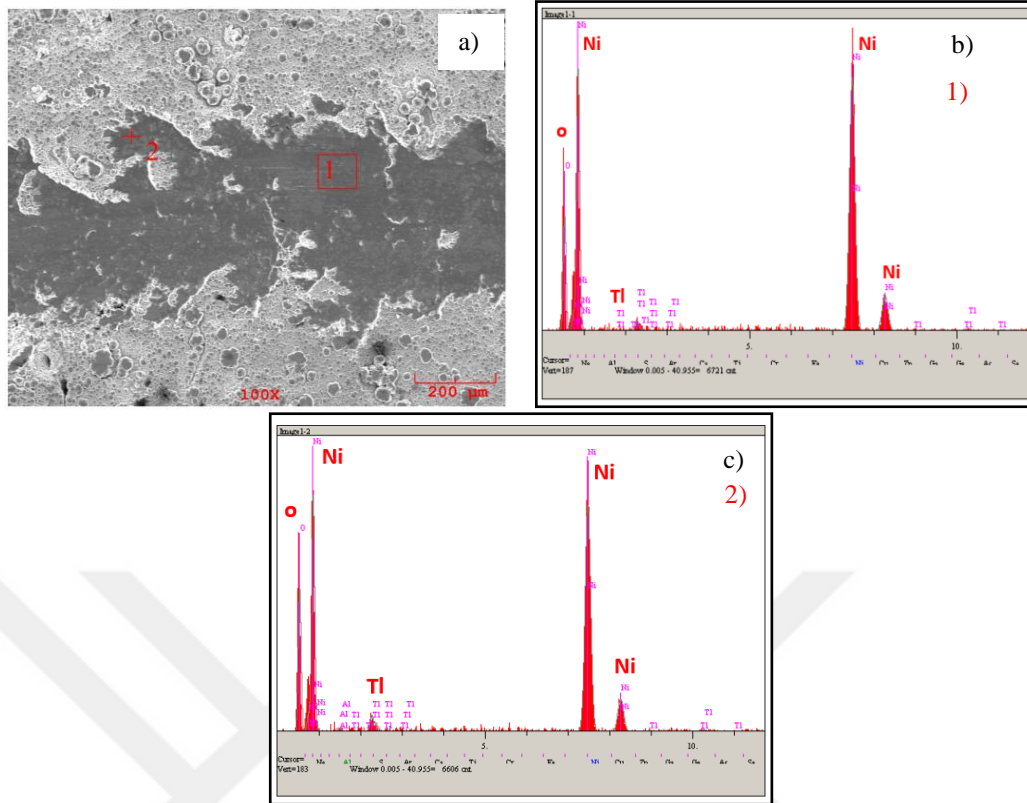


Şekil 8.40. T6 ısıtılmış AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 2,5 N yük altında  $Al_2O_3$  bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri.

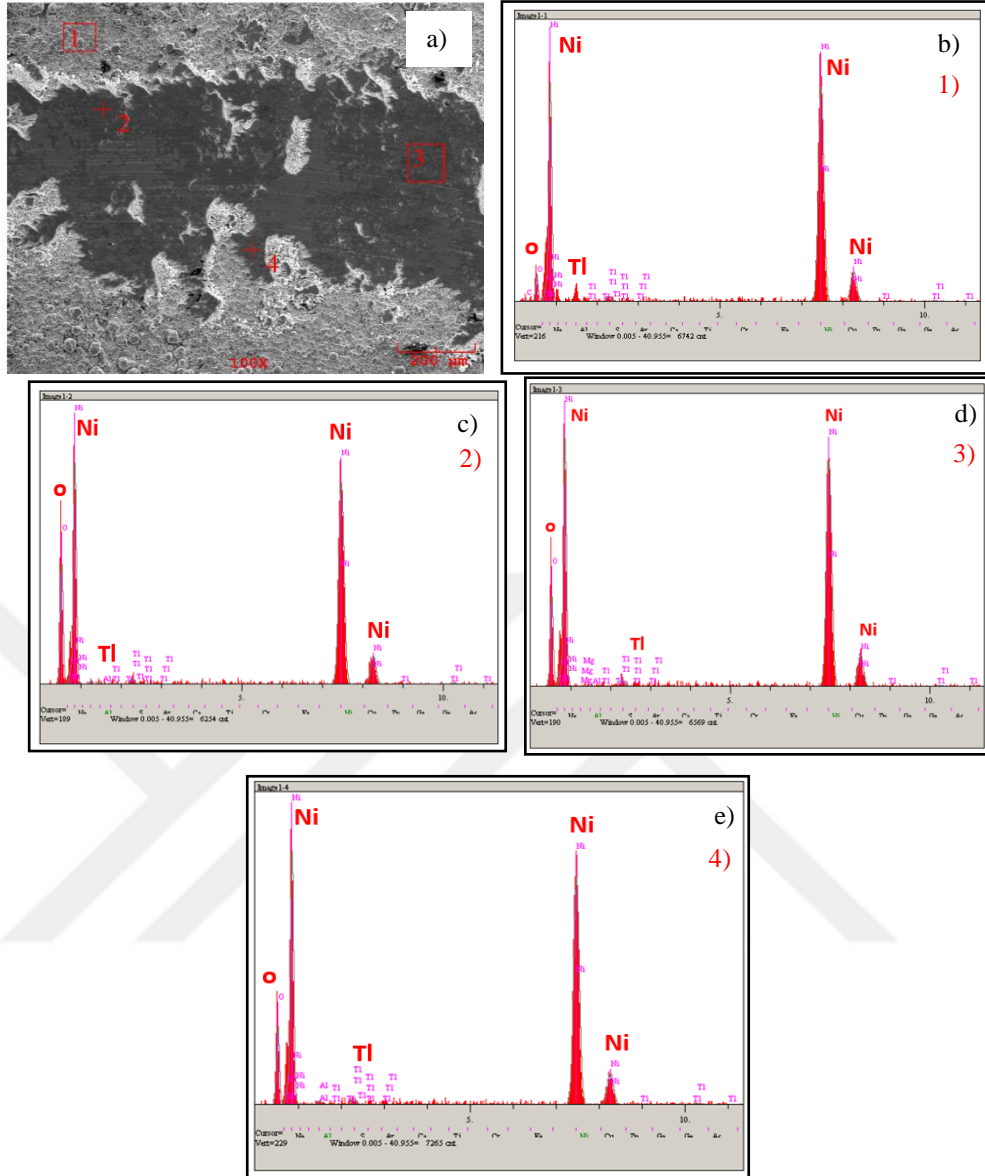


Şekil 8.41. T6 ısıtılmış AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 5 N yük altında  $Al_2O_3$  bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri.





Şekil 8.42. T6 ısıl işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın 7,5 N yük altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri.



Şekil 8.43. T6 ısıtım işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamının 10 N yük altında  $Al_2O_3$  bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-e) EDS analizleri.

Aşınma izlerinde oluşan bu oksijenin varlığı Ni-B kaplamanın oksidasyonuna veya alüminanın kaplama yüzeyine sıvanmasına bağlıdır. Ancak EDS sonuçlarında, kaplanmış numunelerin üzerinde oluşan aşınma izlerinde bilyeden geçen alüminanın kaplama üzerine sıvanmadığı tespit edilmektedir. Bu sebeple oksijenin varlığını Ni-B kaplamanın oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu durum aşınma sırasında Nikelin oksitlenebileceği fikrini hâkim kılmaktadır.

EDS analiz çalışmalarıyla desteklenen bu durum Nikel oksitin oluştuğunu ve bu tabakanın kaplama yüzeylerine sıvandığı tespit edilmiştir. Bilye ve kaplama arasında sıvanan Nikel oksit iki yüzey arasında yağlayıcı etki göstermektedir ve bu bölgelerde oksidatif adhesif aşınmanın hâkim olduğu görülmektedir. Ancak her bir yük uygulamasında, aşınma izlerinde oluşan ve optik görüntülerde daha belirgin görülen kazınma emareleri olarak adlandırılan abrazif çizikler görülmektedir (Şekil 8.39.). Bu duruma bağlı olarak kaplamaların aşınan yüzeylerinde artan yük artışıyla birlikte oluştuğu düşünülen abresif etkiye dayalı mikro çatlaklar, kırıklar ve delemineasyona rastlanılmamıştır. Aşınma deneyleri sonucunda daha çok aşınma yüzeylerinde oluşan mikro-abrasive çizikler ile adhesive bir aşınma olduğunu göstermektedir. Aşınma yüzeyleri ile ilgili genel olarak, uygulanan kaplamaların AZ91D alaşım altlık malzemesinden kalkmadığı ve sadece tepe bölgelerinin aşındığı tespit edilmiştir. E. Correa ve ark. yapmış oldukları çalışmada AZ91D alaşımı üzerine gerçekleştirdikleri akımsız Ni-B kaplamanın, aşınma deneyini ball-on disk yöntemini kullanarak 6N yük altında 53m kayma mesafesine karşı gerçekleştirmişlerdir. Bu kaplamanın aşınma yüzeyleri incelendiğinde aşınma sırasında bazı nodüller için plastik deformasyonun meydana geldiğini ve aşınmış yüzeylerde bulunan küçük partiküllerin varlığı ve bunların EDS analizinde Nikel oksit ve alüminyum oksitten oluştuğunu belirtmektedir. Aşınma yüzeylerinde deforme olmuş nodüllerin yapısı ve bazı nodüller üzerinde delemineasyon meydana gelmesi tipik bir abrasive aşınma olduğunu göstermektedir. Aşınma izlerinde oluşan oksijenin varlığı ise aşınmanın oksitlendiğini ve tribo-oksidadasyon aşınmasının mevcut olduğunu tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada ise aşınma deneyleri sonucunda, bilye ve kaplama arasında sıvanan bir Nikel oksitin oluştuğu ve bu durumda hâkim olan aşınma mekanizmasının oksidatif adhesif aşınma olduğu görülmektedir. E. Correa ve ark. yapmış oldukları çalışmada Nikel oksitin oluşabileceği tespit edilmiş ve yaptığımız çalışmadaki oluşan bu durumu destekler niteliktedir [65]. Bu çalışmada en fazla 10N yük altında gerçekleştirilen aşınma yüzeylerinde, tepe noktaların mikro-abrazif olarak aşındığı belirlenmiştir. Ancak bu durumda abrazif etkinin bir sonucu olarak herhangi bir delemineasyon meydana gelmemiştir.

Bu çalışmaya benzer yaptığımız çalışma örneğinde AZ91D alaşım taban malzemesine kaplama öncesi T6 işlemi uygulayarak kaplamanın yüzeye çok iyi tutunması sağlanabilmiştir.

Böylece Aşınma deneylerinde bir kusur meydana gelmeden başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir. Fatemeh Madah ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; Ck45 çeliği üzerine akımsız Ni-B kaplama çalışmasında ball-on disk yöntemini kullanarak, 5N yük altında ve 100 m kayma mesafesinde aşınma deneyi gerçekleştirmişlerdir. Bu aşınma deneyi sonucunda SEM görüntüleri incelendiğinde, Ni-B kaplamanın aşınma izleri tribolojik sistemde adhesif ve abrazif karakterli aşınma mekanizma kombinasyonlarının baskın olduğunu belirtmiştir. Kaplamaların EDS analizinde tanımlandığı üzere aşınmış yüzeylerin bazı bölgelerinde Nikel oksit partiküllerinin kaplama yüzeyine sıvandığını ve aşınma yüzeyi boyunca Nikel oksit ve alüminyum oksit şeklinde kalıntı partikülü olarak dağılmıştır. 5N yük altında gerçekleştirdiği aşınma deneyinde, sürtünme katsayı değerlerinde büyük dalgalanmaların oluşmasını bu partiküllerin uzaklaştırılması sırasında meydana geldiğini düşünülmektedirler. Fatemeh Madah ve arkadaşlarının varmış olduğu sonuçlar bu deneysel çalışmayı destekler niteliktedir [62] (Fatemeh Madah ve ark.,2016).

Şekil 8.44.-8.48. (a,b,c,d)'de verilen T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşım yüzeyi üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hali olarak çeşitli yük uygulamaları altında yapılan optik mikroyapı fotoğrafları ve SEM görüntüleri ile aşınan yüzeyler üzerinde yapılan EDS çalışmaları verilmektedir.

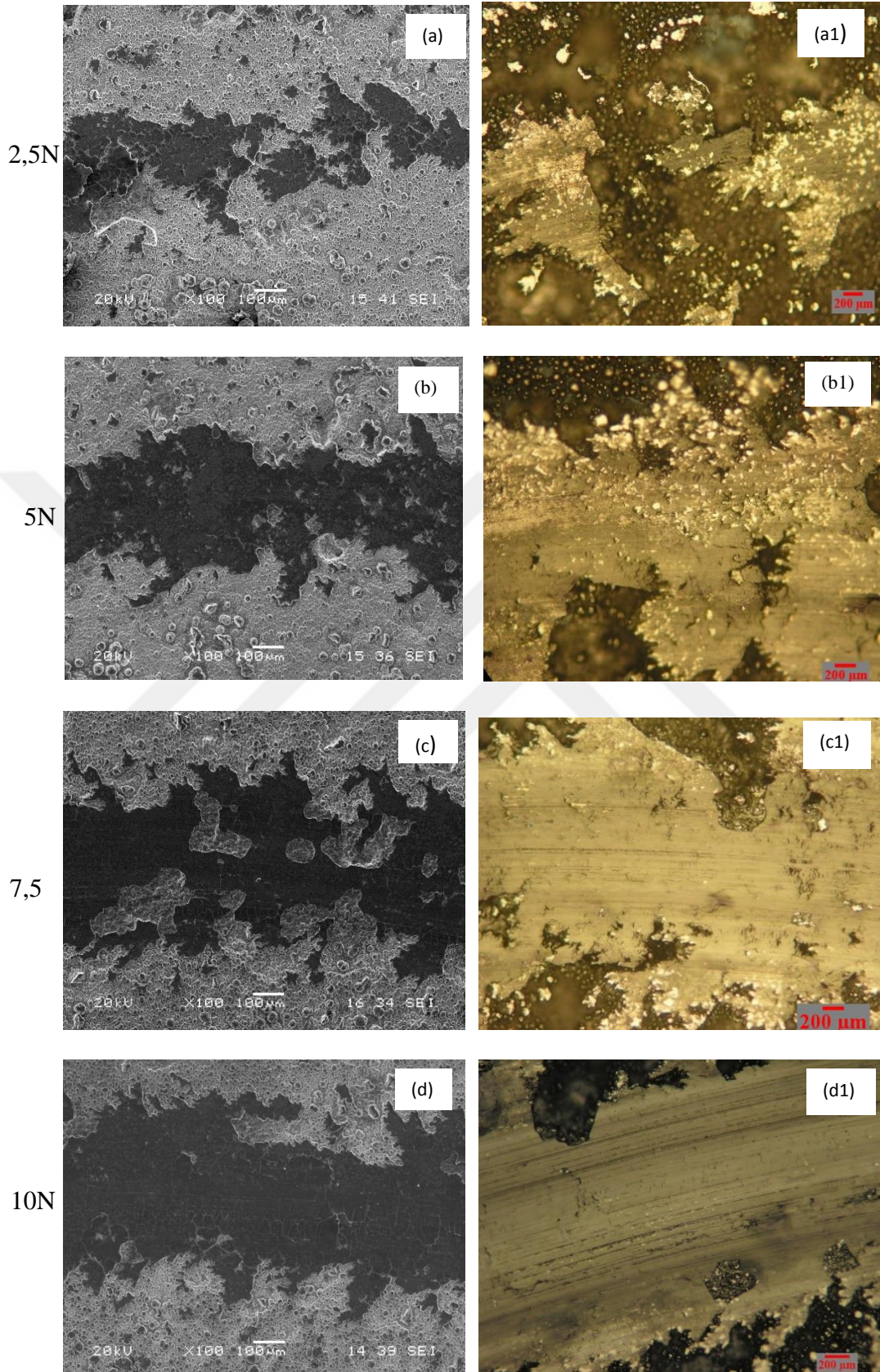
Şekil 8.44.'de verilen aşınma yüzeylerinin SEM ve optik mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; kaplamaların çeşitli uygulanan yük artışlarına bağlı olarak iz genişlikleri ve iz derinliklerinin artması sebebiyle aşınma miktarının da arttığı görülmektedir. Aşınma izleri, kaplama halinin aşınma sonrası yüzey incelemelerine kıyasla kristalizasyon işleminden sonra, aşınma izlerinin geniş olduğu görülmektedir. Ancak aşınmaların sadece tepe bölgeleri itibariyle aşınmaya uğradığı tespit edilmiştir.

Isıl işlem görmüş kaplamalarda yükün artmasıyla birlikte aşınma yüzeylerinde ağırlıklı olarak deformasyon olayı gözlenmekte ve aşınma sonunda partiküller kaplama üzerinden ayrılmayıp daha çok yığılma şeklinde kendini göstermektedir.

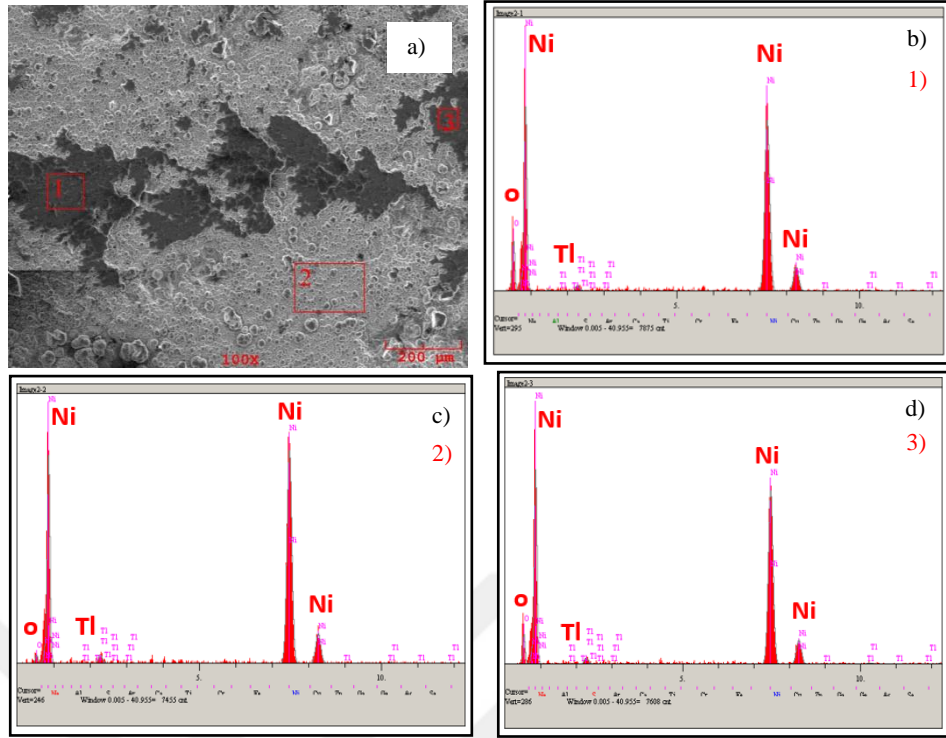
Bununla birlikte Şekil 8.45.-8.48.'de verilen EDS analizlerinde Nikel ve oksijen elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. EDS analiz çalışmalarıyla desteklenen bu elementlerin varlığı aşınma yüzeyi üzerinde kaplama halinde de olduğu gibi, Nikel oksitin olduğu ve kaplama yüzeyine sıvanmasından dolayı oksidatif adesif karakterde olup, yük artışı ile birlikte yapışma artmaktadır. Aşınma izlerinde bilyeden geçen alüminyuma EDS analiz çalışmalarında rastlanılmamıştır. Bu durumda alüminanın kaplama üzerine sıvanmadığı görülmektedir. Kristalizasyon ısıl işleminden sonra aşınma yüzeylerinde, mikro-abrasif çizikler ile adhesif aşınma mekanizmaları hâkimdir.

Kaplama sonrası kristalizasyon ısıl işlemi görmüş hali ile kaplama halinin aşınma yüzeyleri kıyaslandığında, ısıl işlem ile kaplama yüzeyinde sertlik artışından dolayı daha az aşınmaya uğradığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 8.38.'de verilen aşınma oranı grafiğinde de anlaşılacağı üzere teyit edilmiştir. Ni-B kaplamaların kristalizasyon ısıl işleminden sonra yüzeyi üzerinde oluşan borür fazları alümina bilyeye karşı yüksek aşınma direnci sağlamıştır.

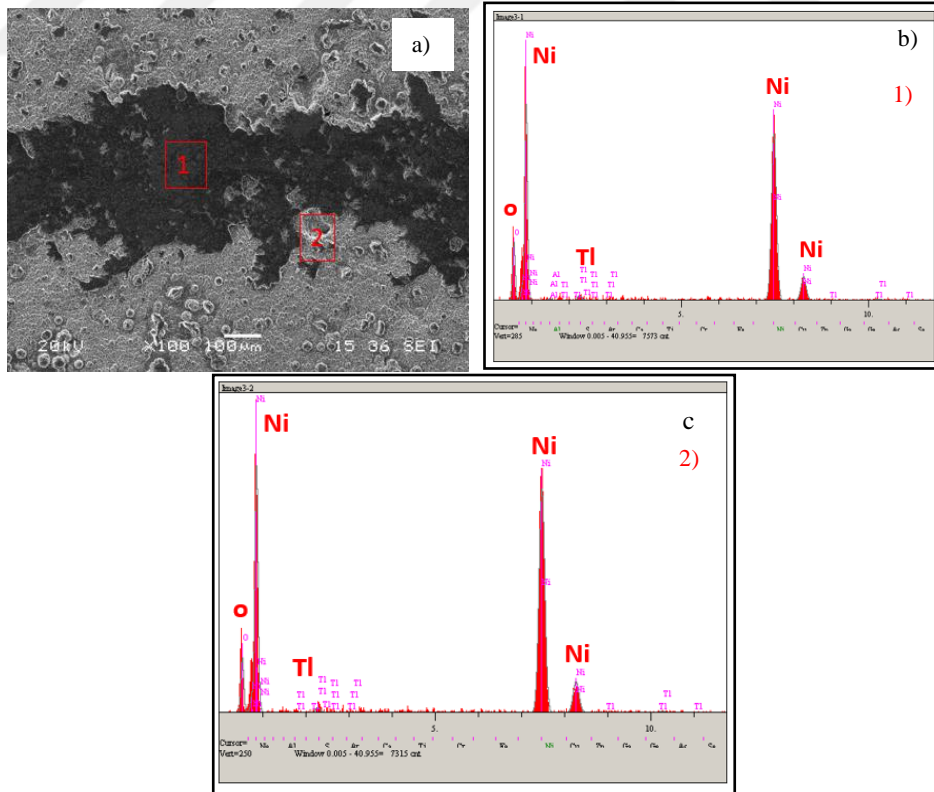




Şekil 8.44. T6 ısıtılmış AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın çeşitli yükler altında oluşan aşınma izlerinin ısıtılma sonrası SEM ve optik mikroyapı görüntüleri.

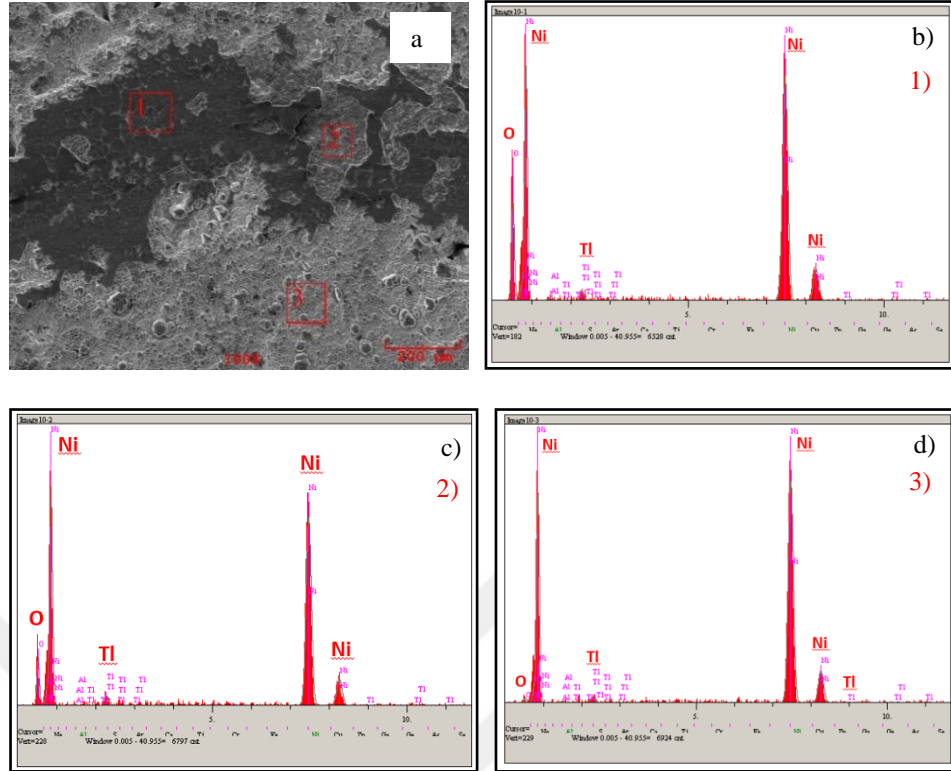


Şekil 8.45. T6 ısıt işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamamın ısıt işlem sonrası 2,5 N yük altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri.

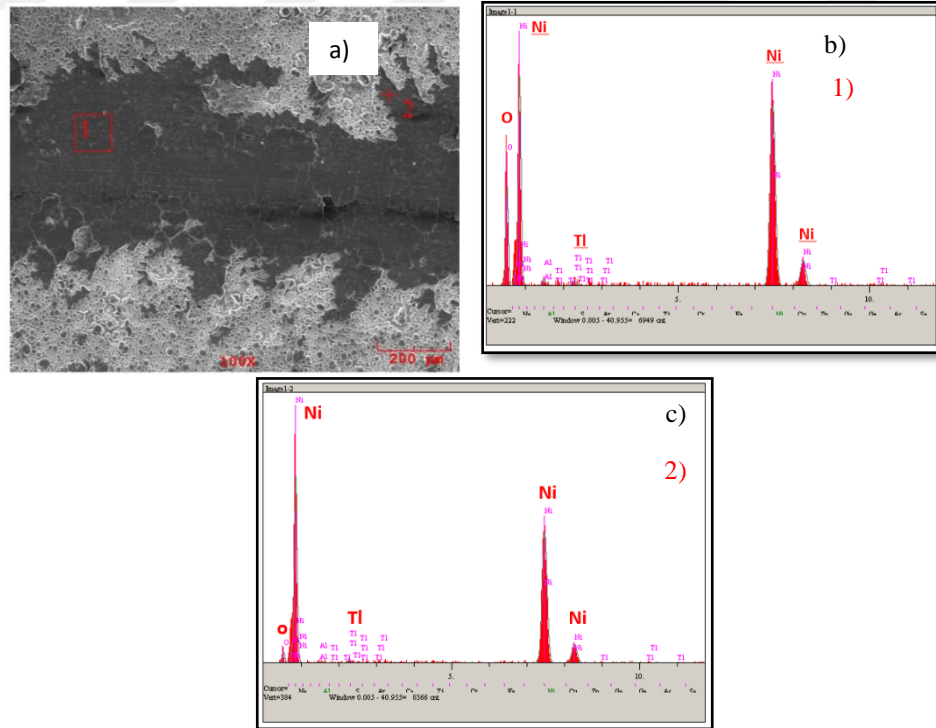


Şekil 8.46. T6 ısıt işlem görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamamın ısıt işlem sonrası 5 N yük altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri.





Şekil 8.47. T6 ısıtılmış AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtılmış işlem sonrası 7,5 N yük altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-d) EDS analizleri.



Şekil 8.48. T6 ısıtılmış AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-P/Ni-B kaplamanın ısıtılmış işlem sonrası 10 N yük altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye karşı aşınma deneyi sonrası alınan (a) SEM mikroyapı görüntüsü, (b-c) EDS analizleri.



Literatürde Ni-B kaplamaların ısıtıl işleminden sonra iyi bir abrasif aşınma dayanımı sergilediği birçok araştırmada görülmektedir (J. N. Balaraju ve ark.,2015; Véronique Vitry ve ark.,2011). [66,67]. T.S.N. Sankara Narayanan ve ark.'nın yapmış oldukları aşınma deneyinde, düşük karbonlu çelik üzerine gerçekleştirdikleri iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaları pin-on disk yöntemini kullanarak 40N altında aşınma deneyini gerçekleştirmişlerdir. Aşınma izlerinde adhesif aşınma mekanizmasının hâkim olduğu ve ısıtıl işleminden sonra aşınma oranının kaplama haline kıyasla daha düşük oranda meydana geldiği tespit edilmiştir. Yaptığımız çalışmada kristalizasyon ısıtıl işleminden sonra kaplamanın aşınma yüzeylerinde adhesif aşınmanın meydana gelmesi ve kaplama haline kıyasla daha düşük oranda aşınma değeri elde edilmesi T.S.N. Sankara Narayanan ve ark.'nın yapmış oldukları çalışma sonuçları ile benzerlik taşımaktadır [59].

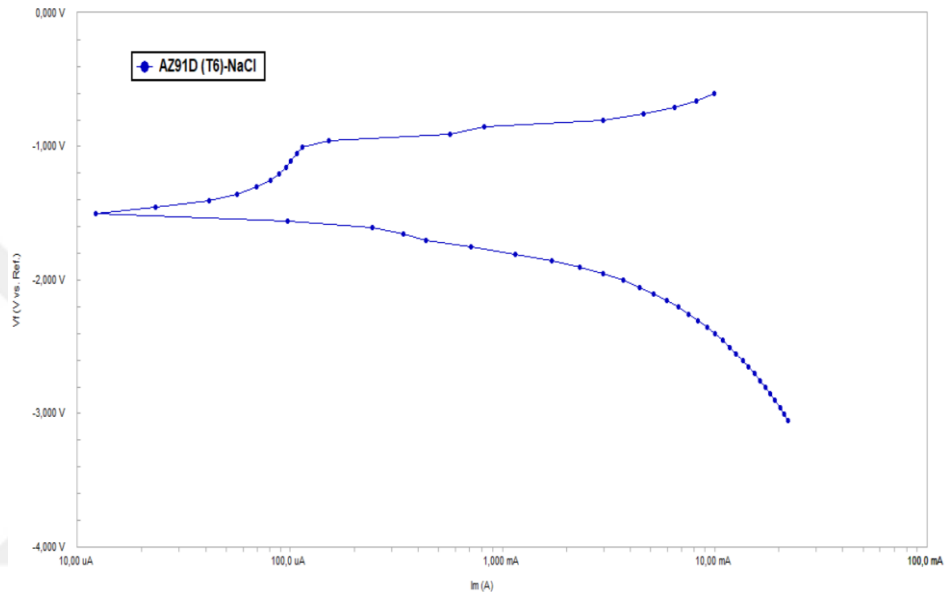
### **8.6. Akımsız İki Katmanlı Ni-P/Ni-B Kaplamaların Korozyon Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi**

Korozyon test çalışmaları, NaCl, HCl ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri için, hacimce %10 HCl, %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltileri kullanılmak üzere, üç ortam tercih edilmiştir. Bu çalışmalar T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşım yüzeyi üzerinde, 90°C sıcaklıkta ve 90 dk'lık sürede üretilen kaplanmış numunelere ve T6 ısıtıl işlemi uygulanmış kaplanmamış AZ91D alaşımına NaCl ortamında korozyon deneyleri uygulanmıştır.

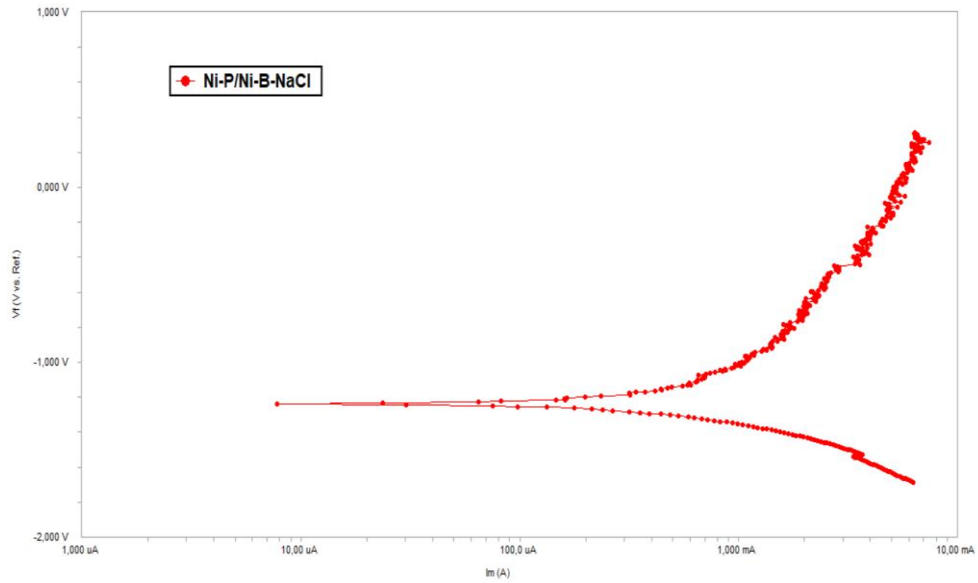
Korozyon testleri sonrasında akım (I), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) ve korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) verileri tespit edilmiştir. Üç ortamda gerçekleştirilen deneylerde iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numuneler ve tek bir ortamda gerçekleştirilen AZ91D altlık malzemesi için Şekil 8.49.-8.53.'de verilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilmiş ve eğrilerden elde edilen korozyon değerleri Tablo 8.6.'da gösterilmektedir. Yapılan bütün ölçümlerle AZ91D magnezyum alaşım ile iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanan numunelerinin karşılaştırılması sağlanmıştır.

Tablo 8.4. Kaplanmamış AZ91D alaşımı ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ve korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) değerleri.

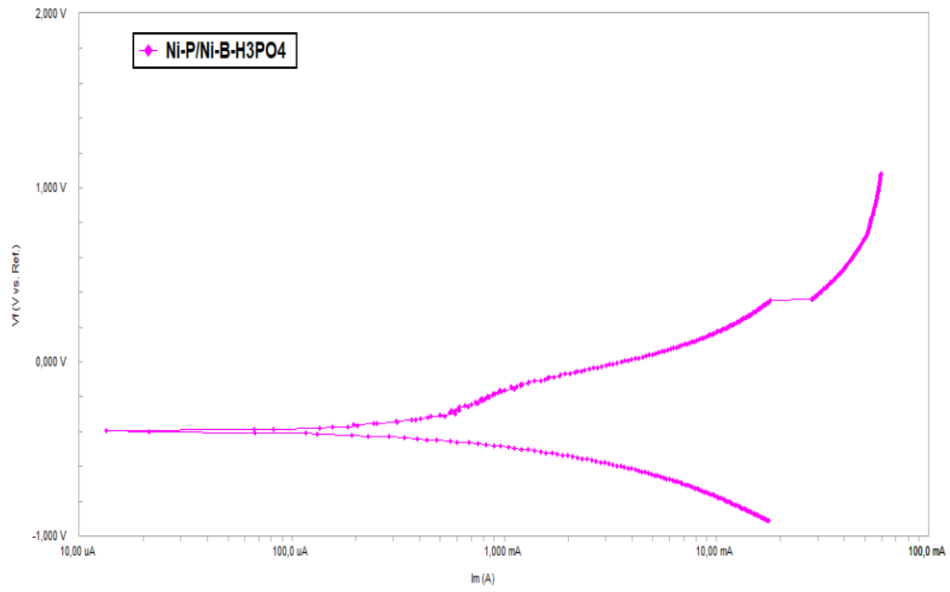
Numuneler	Korozyon Ortamı	$I_{kor}$ ( $\mu A$ )	$E_{kor}$ (V)
Altlık AZ91D magnezyum alaşımı	%3,5 NaCl	$1.22 \times 10^{-5}$ A	-0,383V
T6-İki Katmanlı Ni- P/Ni-B Kaplama	%3,5 NaCl	$7.61 \times 10^{-6}$ A	-1,21V
	% 10 HCl	$9.18 \times 10^{-4}$ A	-1,523V
	%20 $H_3PO_4$	$1.309 \times 10^{-5}$ A	-0,689V



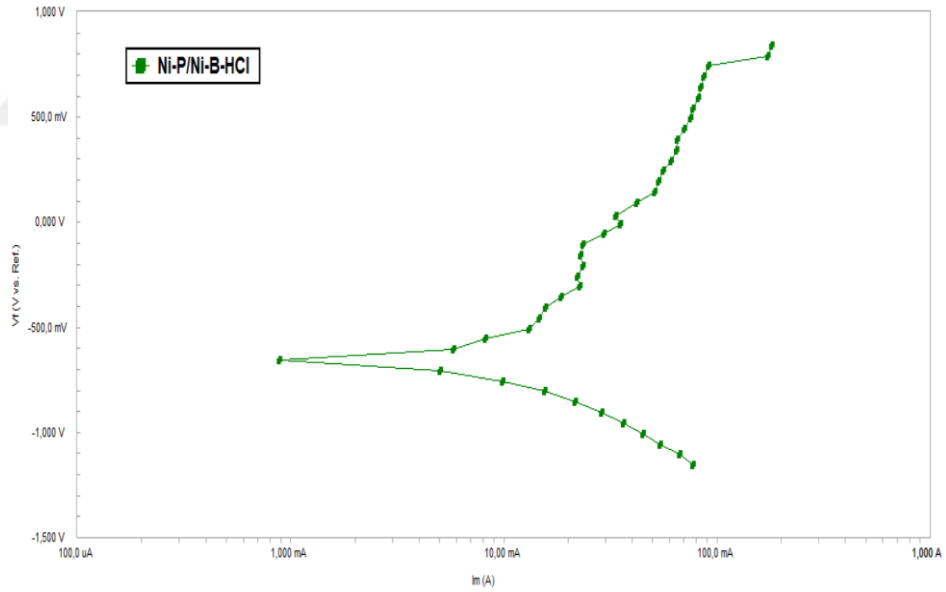
Şekil 8.49. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısı işlemleri görmüş AZ91D altlık alaşımının potansiyel-akım (Tafel) diyagramı.



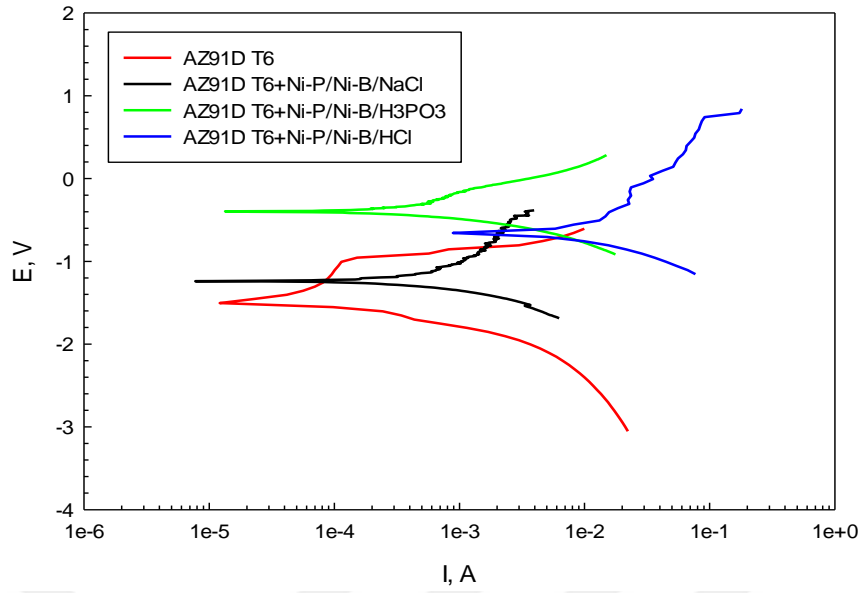
Şekil 8.50. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısı işlemleri görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı.



Şekil 8.51. %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içeren bir ortamda korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı.



Şekil 8.52. Hacimce %10 HCl ortamında korozyona tabi tutulmuş T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D altlık malzeme üzerine iki katmanlı akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) diyagramı.



Şekil 8.53. Hacimce %10 HCl, %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AZ91D alaşımı ve iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın potansiyel-akım (Tafel) eğrisi.

Şekil 8.49.-8.53.'de verilen polarizasyon eğrileri kullanılarak yukarıda verilen grafikler için tafel eğimleri hesaplanmış ve Tablo 8.6.'da ki  $E_{kor}$  ve  $I_{kor}$  değerleri verilmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında  $I_{kor}$  değeri ne kadar düşük olursa korozyon direnci o kadar yüksek olmaktadır.

Şekil 8.53'de verilen grafikte, elde edilen değerlerin sifıra yakınlığı malzemenin yüksek korozyon dayanımına sahip olduğunu gösterir. Elde edilen veriler ışığında AZ91D magnezyum alaşımının, iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaya göre korozyon dayanımı daha düşüktür. Korozyon deneyleri sonucunda, Tablo 8.6.'da değerlere bakıldığında korozyon akımı küçüldüğünde korozyona karşı dayanımı o kadar yüksek olmaktadır.

Tablo 8.6.'dan ve Şekil 8.53.'den de görüldüğü üzere korozyon akımı; kaplanmamış halde bulunan AZ91D magnezyum alaşımı için;  $1.22 \times 10^{-5}$  A ve altlık malzeme üzerine oluşturulan kaplama tabakalarına bağlı gelişen bu değerler sırasıyla, NaCl çözeltisi için  $7.61 \times 10^{-6}$  A, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi için  $1.309 \times 10^{-5}$  A ve son olarak da HCl çözeltisi için  $9.18 \times 10^{-4}$  A şeklinde değişmektedir.

Değerlerden anlaşılacağı üzere, en yüksek korozyon dayanımı, en düşük korozyon akım değerini veren iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların NaCl ortamında olduğu tespit

edilmiştir. Korozyon akımına göre değerlendirme yapıldığında, T6 ısıl işlemi görmüş, kaplama uygulanmamış AZ91D alaşımına göre daha düşük değerlerde korozyon akımı değeri elde edilmiş olup, korozyon direncinde bir artış görülmektedir. Asidik ortamlarda T6 ısıl işlemi gören kaplanmamış AZ91D alaşımı polarizasyon eğrisi verememiş hemen korozyona uğramıştır. Ancak, asidik ortamlar için kaplanmış AZ91D alaşımı kıyaslanmayacak derecede yüksek korozyon direnci sergileyen bir korozyon akımına sahiptir. Fosforik asit ortamında T6 ısıl işlemi gören kaplanmamış AZ91D alaşımına yakın bir korozyon akımı sergilerken, klorik asit ortamında oldukça yüksek bir korozyon akımı sergilemektedir. Jun Zhang ve ark. AZ91D magnezyum alaşımı üzerine akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın, 8 saat boyunca %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirdikleri korozyon deneylerinde, belirlemiş oldukları korozyon akım değeri  $1.34 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$  dir. Yapmış olduğumuz çalışmada AZ91D alaşımı üzerine üretilen akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyinde elde edilen korozyon akımı  $7.61 \times 10^{-6} \mu\text{A}$ 'dir. Jun Zhang ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada tespit edilen korozyon akım değerleri ile yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen korozyon akım değerlerinin  $10^{-6}$  mertebelerinde olması, yaptığımız çalışmayı destekler niteliktedir [70].

$E_{\text{kor}}$  korozyon potansiyel değerleri incelendiğinde, altlık malzeme üzerine üretilen Ni-P/Ni-B kaplamalar korozyon potansiyelini düşürmektedir. Asidik ve tuzlu ortamda korozyon deneyleri gerçekleştirilen kaplama numunelerinin potansiyel değeri, altlık malzemeye kıyasla daha düşük değerler elde edilmiştir. Ancak Ni-P/Ni-B kaplamaların, AZ91D magnezyum alaşımının asidik ortamdaki potansiyel değerini düşük oranlarda düşürmekle birlikte, altlık malzemenin korozyon dayanımını arttırmaya yönelik bir etkisinin olduğu söz konusudur. T. Beldjoudi ve ark. %5 NaCl ortamında gerçekleştirdikleri korozyon deneylerinde AZ91D T6 magnezyum alaşım malzemesinin korozyon potansiyel değeri  $E_{\text{kor}}$ 'u  $-1.60 \pm 0.01 \text{ V}$  olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada %3,5 NaCl ortamında korozyon deneyine tabi tutulan AZ91D alaşımının korozyon potansiyel değerinin 1,523 V olduğu tespit edilmiştir. T. Beldjoudi ve ark. yapmış oldukları korozyon deneyi sonuçları ile yaptığımız çalışmayı destekler nitelitedir [68]. Fosforik asit ortamında kaplanmış malzemenin  $E_{\text{corr}}$  değeri -0.383V iken, klorik asit ortamında bu değer -1,21V olarak tespit edilmiştir.

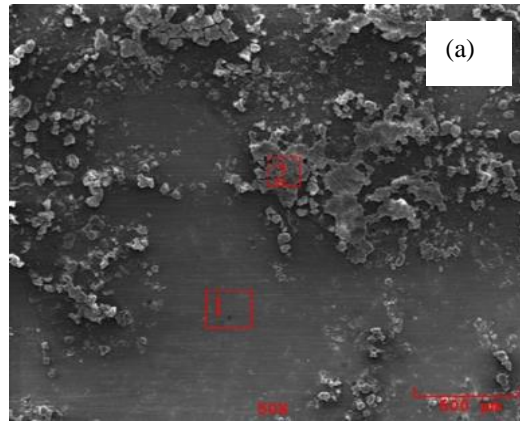
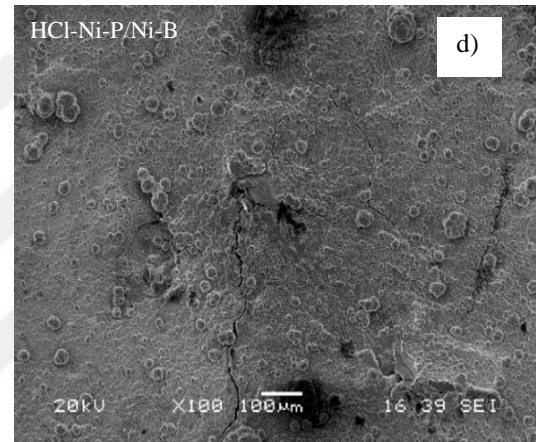
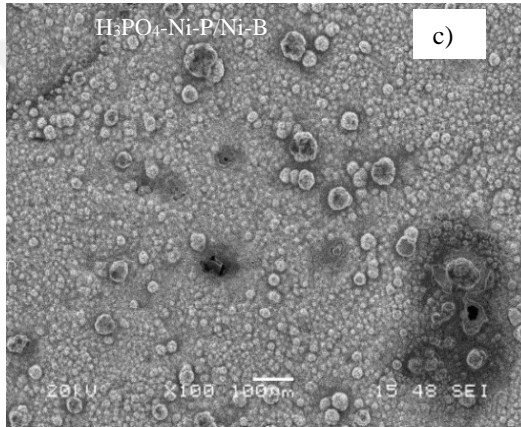
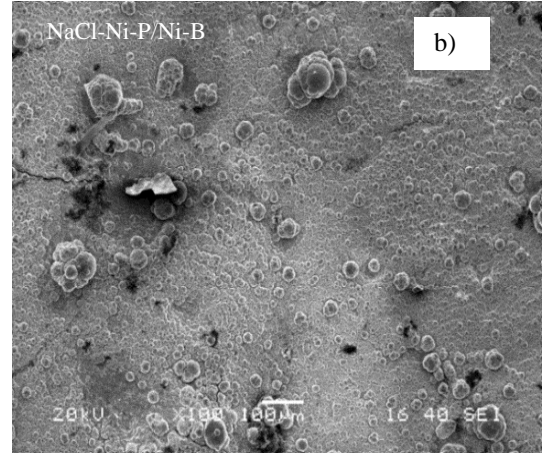
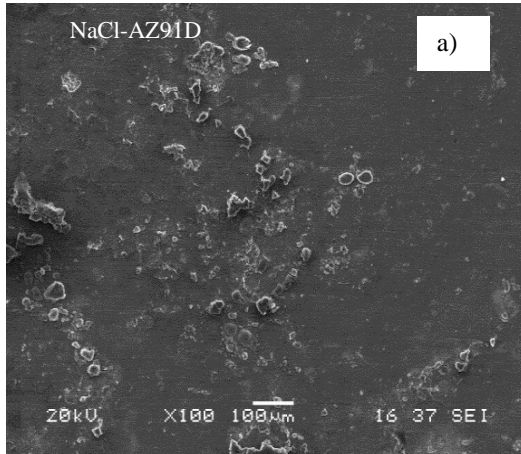
W.X. Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama üretmişlerdir. Bu kaplama numuneleri %3 NaCl ortamında gerçekleştirdikleri korozyon deneylerinden sonra elde ettikleri korozyon potansiyel değeri  $E_{corr}$  -1,016V olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada çalışmada %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyi sonucunda, kaplama numunelerinin min. korozyon potansiyel değeri  $E_{kor}$  -1,21V olarak tespit edilmiştir. W.X. Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma ile yaptığımız çalışmada elde edilen korozyon potansiyel değeri  $E_{kor}$ 'u destekler niteliktedir [57].

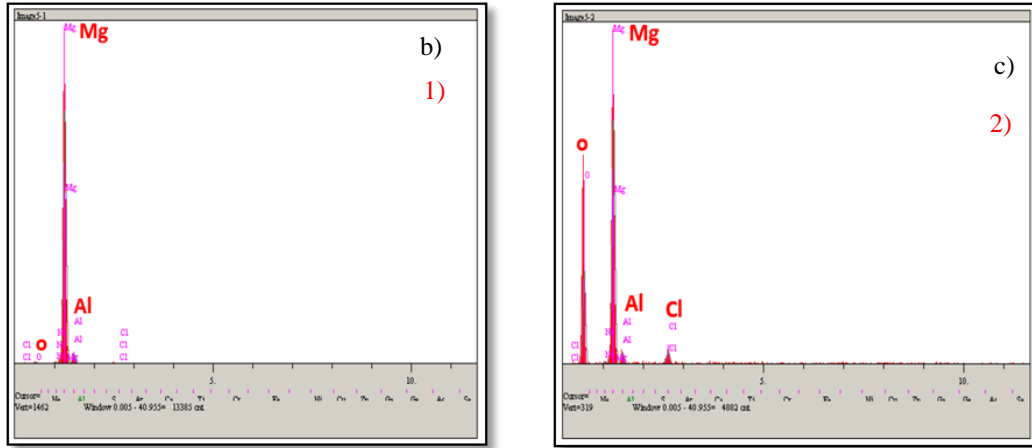
Ağırlıkça %3,5 NaCl ve hacimce %20  $H_3PO_4$ , %10 HCl olarak üç ortamda gerçekleştirilen deneylerde, T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımı üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numuneler ve sadece NaCl ortamında gerçekleştirilen, AZ91D altlık malzemesinin korozyon çalışmaları sonucunda yüzeylerinde meydana gelen mikroyapı değişimleri ve element analizleri, SEM-EDS incelemeleri ile yapılmıştır. Yapılan SEM ve EDS çalışmaları Tablo 8.7.'de ve Şekil 8.54.-8.57.'de verilmektedir.

Tablo 8.7. T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımı ve üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplama tabakalarını barındıran numunelerin, a) AZ91D Magnezyum alaşımı ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında b) Kaplanmış ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında c)Kaplanmış numuneler hacimce %20  $H_3PO_4$  ortamında d) Kaplanmış numunelerin hacimce %10 HCl ortamında korozyon deneyleri sonrası SEM mikroyapı incelemeleri

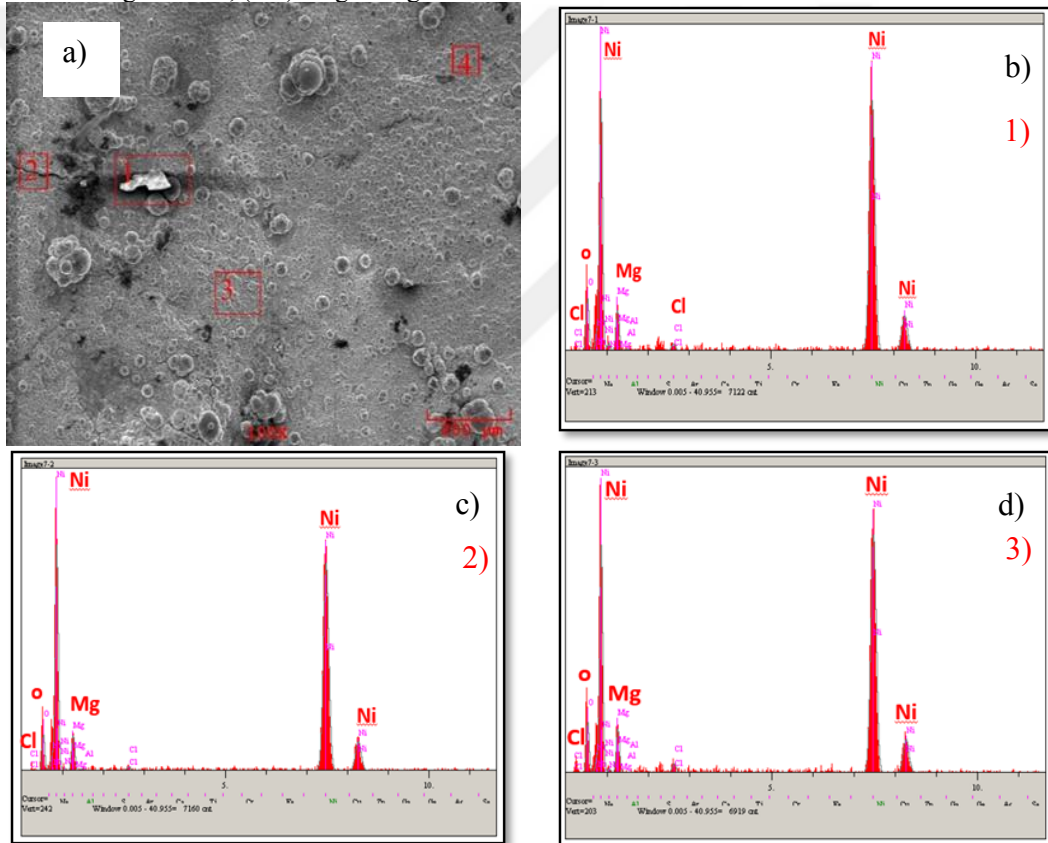
## Numune

## SEM Görüntüleri

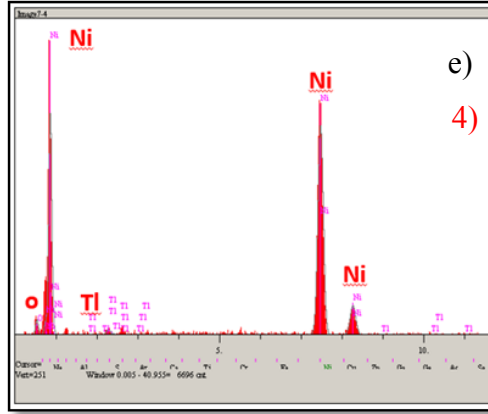




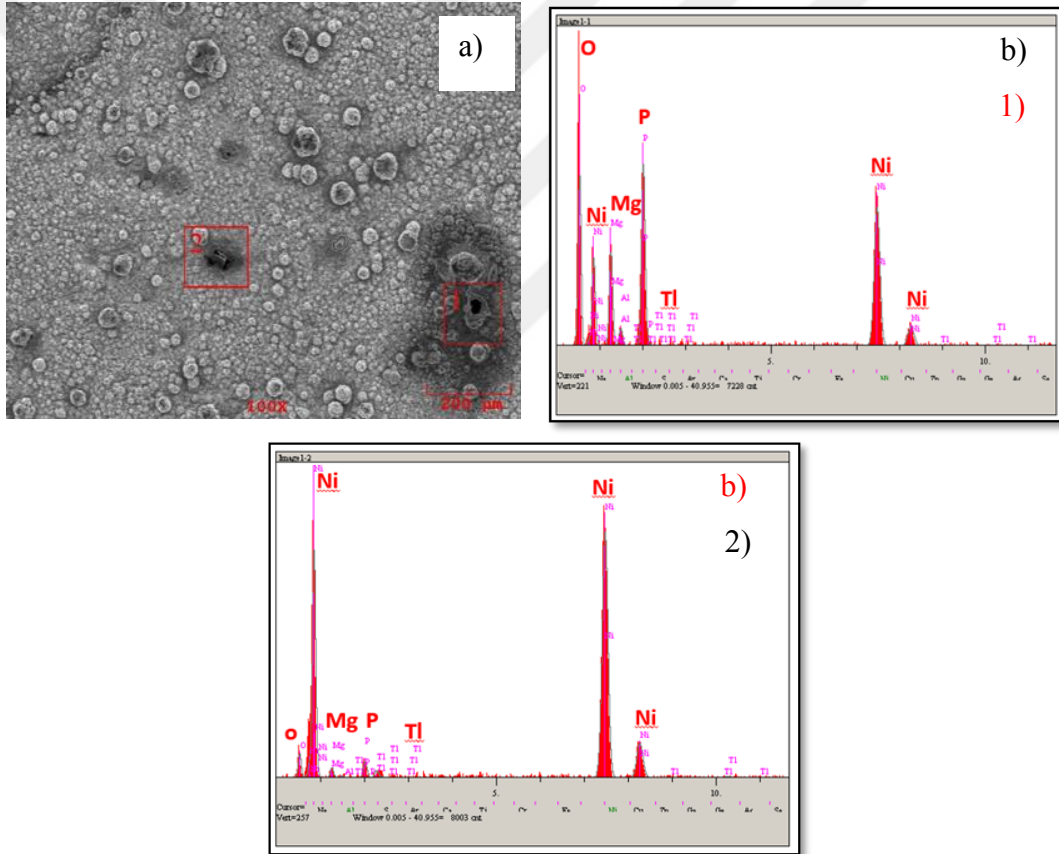
Şekil 8.54. Kaplanmamış AZ91D alaşımın ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM görüntüsü, (b-c) bölgelere göre EDS analizleri.



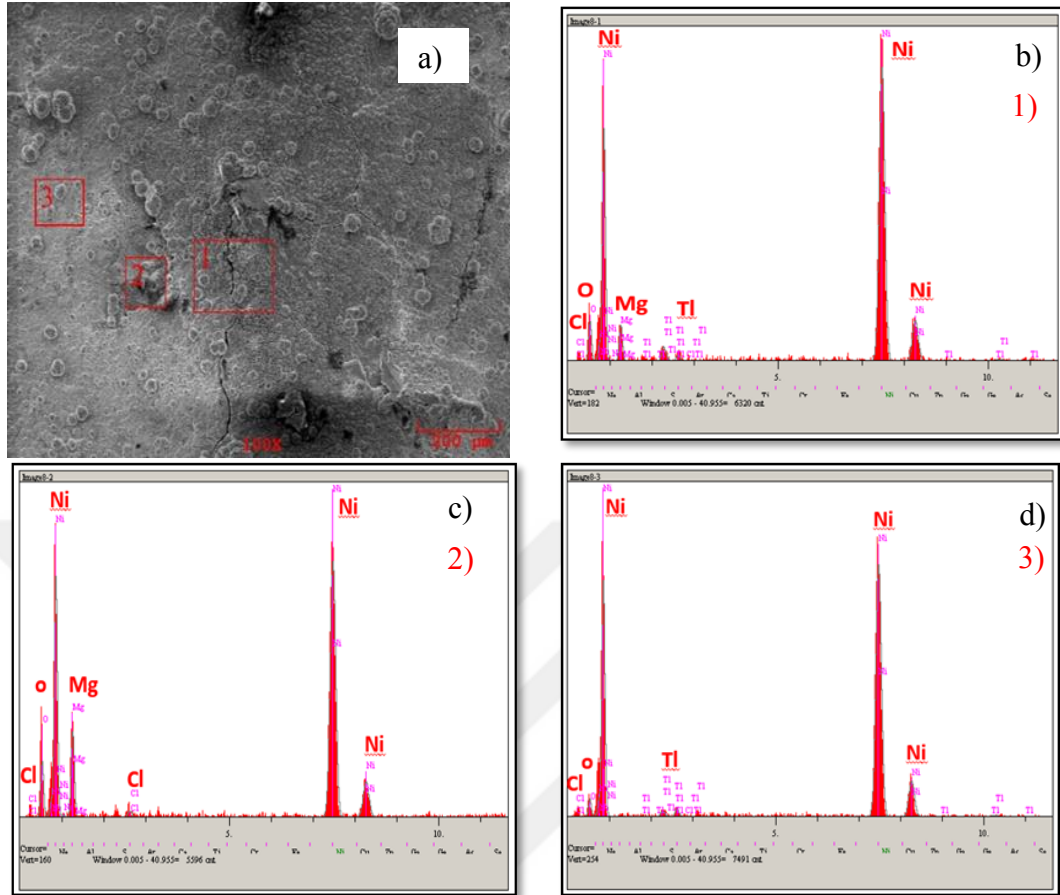




Şekil 8.55. T6 ısıtılmış AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-e) bölgelere göre EDS analizleri.



Şekil 8.56. T6 ısıtılmış AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin hacimce %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-c) bölgelere göre EDS analizleri.



Şekil 8.57. T6 ısıt işlemi görmüş AZ91D alaşımı yüzeyi üzerine iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplanmış numunelerin hacimce %10 HCl ortamında (a) SEM görüntüsü, (b-d) bölgelere göre EDS analizleri.

Tablo 8.7. (a)'da görüldüğü üzere, T6 ısıt işlemi görmüş AZ91D Magnezyum alaşımının SEM mikroyapı incelemelerinde, NaCl ortamında yüzey üzerinde bölgesel olarak çözünmelerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Korozyon reaksiyonuyla yüzeyde  $Mg(OH)_2$ 'in kimyasal çözünmesiyle ve  $Cl^-$  iyonlarının da yüzeye temas etmesiyle reaksiyonların aynı anda meydana geldiği görülmektedir. Genellikle yüksek konsantrasyonlu NaCl çözeltilerinde, metal-hidroksit-klorür kompleks bileşikleri bir araya gelmektedir ve  $Mg(OH)_2$ 'in çözünmesiyle, Mg daha kolay anodik çözünmeye uğramaktadır [69]. T6 ısıt işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımı yüzeyi üzerinde  $Cl^-$  iyonlarının saldırısına karşı herhangi bir koruyucu film olmadığından, yüzeyde kolaylıkla korozyon hasarı meydana geldiği görülmektedir. Bunun yanında korozyon hasarının çoğunluğunun  $\beta$  fazı etrafında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, AZ91D

magnezyum alaşımının bölgesel olarak süreksizlik gösteren mikroyapısından dolayı  $\beta$  fazı, korozyon hasarının yayılmasına karşılık, katodik olarak hareket etmektedir.

Şekil 8.54.'de gösterilen EDS analizinden de anlaşılacağı üzere Mg, O ve Cl pikleri görülmektedir. T6 ısıtma işlemi görmüş AZ91D magnezyum alaşımının yüzeyi üzerinde korozyon ürünü olarak  $Mg(OH)_2$ 'in oluşumu söz konusudur.

Tablo 8.7. (b) 'de ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında korozyon deneyleri gerçekleştirilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların SEM mikroyapı incelemeleri sonucunda, korozyon bölgelerinde yer yer küçük boyutlu oyuklara rastlanmaktadır. Bu durumun sebebi olarak kaplamanın belirli bir potansiyel aralığında pasif filminin bozulduğu ve en dış katmanda bulunan Ni-B kaplamanında kolaylıkla korozyona uğrayarak, yüzeyde oyuk şeklinde noktasal ilerlediği görülmektedir. Bu durumda Ni-P tabakasına kadar temas ettiğinde üniform bir yayılma gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 8.55.'de gösterilen EDS analizlerinde Ni, Mg, O ve Cl pikleri görülmektedir. EDS analizlerinde Mg ve O piklerinin görülmesi, kaplama tabakasının korozyona uğrayan bölgelerinde gözenekli bir yapının oluşması sonucunda altlık malzemenin açığa çıkması durumu söz konusudur. Ancak yine de korozyon akımından anlaşılacağı üzere kaplamanın AZ91D magnezyum alaşımının korozyon dayanımını arttırdığı anlaşılmaktadır. Jun Zhang ve ark. AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirdikleri iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın NaCl ortamında gerçekleştirdikleri korozyon deneyleri sonucunda, kaplamanın yüzey morfolojisinde Ni-B tabakası üzerinde korozyon oyuklarının meydana geldiği ve Ni-P tabakasına kadar ilerlemesi sonucu korozyona uğramasına sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir. Bu durumun korozyon dayanımını azalttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada NaCl ortamında Ni-B tabakasında korozyon oyuklarının meydana geldiği ve bu durumun Ni-P tabakasına kadar ulaşması sonucunda korozyon dayanımını azalttığı görülmektedir. Jun Zhang ve ark. nın yapmış oldukları, çalışmamızı destekler niteliktedir [70].

Tablo 8.7. (c)- (d)'de iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamanın %20  $H_3PO_4$ , %10 HCl olarak asidik ortamlarda gerçekleşen korozyon deneyleri sonucunda SEM mikroyapı incelemelerine göre; %20  $H_3PO_4$  asidik ortamda kaplamanın düşük miktarlarda, oyuk şeklinde noktasal olarak gerçekleşen korozyon bölgelerinin oluştuğu, %10 HCl

ortamında ise korozyonun çizgisel olarak ilerlediği görülmektedir. Bunun yanında asidik ortamlarda korozyona uğrayan bölgelerin kaplama tabakasının bozulmasına yol açarak, AZ91D magnezyum alaşımına temas etmesi söz konusu olmaktadır. Şekil 8.56.'da korozyon deneyinin %20 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> asidik ortamındaki EDS analiz sonuçlarına göre, P, Ni, O, Tl ve Mg pikleri görülmektedir. Şekil 8.57.'de %10 HCl ortamında gerçekleşen korozyon deneyleri sonucunda, EDS analizi incelendiğinde Ni, O, Cl, Tl ve Mg pikleri gösterilmektedir. Asidik ortamdaki korozyon deneyleri sırasında altlık malzeme üzerinde, Ni-P/Ni-B kaplama tabakası numune üzerindeki varlığını sürdürerek altlık malzemeyi korozyona karşı korumaya devam ettiği görülmektedir. W.X. Zhang ve ark. nın yapmış oldukları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirdikleri Ni-P/Ni-B kaplamanın, %10 HCl ortamında korozyon deneyleri yapılmıştır. Korozyon testlerinin sonuçlarına göre, Ni-B tabakasının korozyon dayanımının Ni-P tabakasından daha düşük olduğu ve korozyon bölgelerinin oyuk şeklinde meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yaptığımız çalışmada da %10 HCl ortamında Ni-B tabakasının korozyon dayanımının düşük olduğu ve yüzey üzerinde oyuk şeklinde korozyon bölgelerinin oluştuğu görülmektedir. W.X. Zhang ve ark. nın yapmış oldukları çalışma, asidik ortamda gerçekleştirdiğimiz korozyon deney sonuçlarını destekler niteliktedir [57].

## **BÖLÜM 9. DEĞERLENDİRME VE GENEL SONUÇLAR**

Bu çalışmada akımsız iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplaması oluşturulmuş numunelerin karakterizasyonu sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, kaplanması zor olan AZ91D magnezyum alaşımı üzerine ilk olarak akımsız Ni-P kaplaması oluşturulmuş ve daha sonra Ni-B kaplama işlemi uygulanmıştır. Burada altlık malzeme üzerinde kaplamanın etkisini görmek amacıyla hem döküm AZ91D alaşımı hem de T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşımı olmak üzere iki tür altlık malzeme yüzeyine kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. İki katmanlı olarak gerçekleştirilen Ni-P/Ni-B kaplamanın üzerinde süre ve sıcaklığın etkilerini incelemek amacıyla üç farklı sıcaklık ve üç farklı süre parametreleri dikkate alınarak üretilmiştir. Bu elde edilen kaplamaların özellikleri ile banyoda kullanılan kimyasalların miktarı ve çalışılabilirliği literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak doğrulama yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda her iki altlık türü olan AZ91D alaşım yüzeyinin üzerinde iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların elde edilebilirliği görülmüştür. Elde edilen kaplamalar içerisinde, T6 ısıl işlemi görmüş AZ91D alaşım yüzeyinde üretilen kaplamaların daha kompakt ve altlık malzeme ile iyi bir uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Döküm AZ91D alaşım yüzeyi üzerine üretilen kaplamaların ise çok homojen bir yapının elde edilemediği, ancak altlık malzeme ile uyumuna bakıldığında bölgesel kesiklikler göstermekle birlikte Ni-P tabakası ile Ni-B tabakası arasında yine de iyi bir mekanik bağlanma tespit edilmiştir.

Yüzeyde oluşan kaplamanın kalınlığı ve morfolojik yapısı, altlık malzeme türüne, kaplama süresine ve sıcaklığına bağlı olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu doğrultuda artan sıcaklık ve süre ile birlikte kaplama kalınlığında artış meydana gelmiştir. Yapılan incelemelerde en homojen ve ideal kalınlıkta tabakaların elde edildiği parametre 90dk ve 90°C sıcaklıktır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM)

yapılan gözlem sonucunda en yüksek kaplama kalınlığı olarak döküm AZ91D alaşım yüzeyi üzerine üretilen kaplamada  $33,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ , T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamada ise  $35 \pm 3,6 \mu\text{m}$  seviyesine ulaşılmıştır.

İki katmanlı üretilen Ni-P/Ni-B kaplama örneklerinin ısıt işlemleri görmüş ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 sa) haline bakıldığında meydana gelen piklerde Ni tamamen kristalin bir fazda olup, bunun yanında  $\text{Ni}_3\text{B}$  ve  $\text{Ni}_2\text{B}$  fazları da tespit edilmiştir. XRD cihazı ile elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, ısıt işlemleri öncesinde amorf yapıda bulunan kaplamanın kristalin bir yapıya dönüştüğü sonucuna varılmıştır.

Yüzey pürüzlülüğü çalışmalarında, ortalama yüzey pürüzlülüğü değerinin ( $R_a$ ) en düşük seviyede T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine  $90^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 90 dk sürelerde üretilen kaplamada olduğu gözlenmiştir. T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım altlık üzerine üretilen kaplama, döküm AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamaya kıyasla daha düşük  $R_a$  değerleri elde edilmiştir.

Hem döküm, hem de T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşımı yüzeylerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamaların sertlik değerleri kıyaslandığında, her iki kaplama örneğinde de en yüksek sertlik  $90^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 90 dk sürelerde gözlenmiştir. Farklı sıcaklık ve süre parametreleriyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda her iki altlık türü üzerinde üretilen kaplamaların, sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Döküm AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamada ortalama en yüksek değer olarak  $698 \pm 31,7 \text{ HV}_{0,15}$  görülürken, T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamada ise  $763,2 \pm 74,9$  sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Bu incelemeler doğrultusunda T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşımı yüzeyine üretilen kaplamalar, döküm AZ91D alaşım yüzeyine üretilen kaplamalara kıyasla, kalınlık artışında daha yüksek değerler elde edildiği gibi benzer bir şekilde sertlik değerlerinde de beklenen artış elde edilmiştir. Hem döküm hem de T6 ısıt işlemleri görmüş AZ91D alaşımı yüzeyine üretilen kaplamalar için,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat süre ile tutulan ısıt işlemleri sonrası elde edilen en yüksek sertlik değerleri sırasıyla ortalama  $1109,4 \pm 74,4 \text{ HV}_{0,15}$  ve  $1156,8 \pm 94,4$  olarak elde edilmiştir. Bu numunelerin kaplama hallerine kıyasla ısıt işlemleri sonrasında kaplama sertliklerinde daha yüksek değerler elde

edilmiştir. Bunun sebebi şu şekildedir; kaplama yapısında  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  çökelti fazlarının etkisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Yapılan aşınma deneyleri sonucunda; T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşım yüzeyine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar ve bu kaplamaların ısıtıl işlem sonrası olarak bakıldığında, sabit hız ve kayma mesafesinde, uygulanan yüklerin artışına bağlı olarak sürtünme katsayısında artış gözlenmiştir.  $Al_2O_3$  bilye ile uygulanan aşınma deneylerinde, kaplama sonrası ısıtıl işlem görmüş numunelerin sürtünme katsayı değerlerinin, kaplama numunelerine oranla küçük miktarda artışlar gösterdiği görülmektedir. En düşük sürtünme katsayı değerine 2,5 N yük altında ısıtıl işlem uygulanmamış olan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalı numunede rastlanmıştır. En yüksek sürtünme katsayı değerine ise 10 N yük altında kaplama sonrası ısıtıl işlem görmüş numunede tespit edilmiştir. Ancak tüm bu veriler ışığında hem kaplama, hem de kaplama sonrası ısıtıl işlemlili numunelerin aşınma oranlarına bakıldığında aynı şekilde artan yük artışına bağlı olarak aşınma oranının da artış gösterdiği görülmektedir. Kaplama sonrası ısıtıl işlem görmüş numunelerin aşınma oranı, kaplama numunelerine kıyasla daha düşük değerlere sahip oldukları tespit edilmiştir. Kaplama sonrası ısıtıl işlem görmüş numunenin, 2,5 N yük altında en düşük aşınma oranına sahip olduğu ve aşınmaya karşı en dirençli numune olduğu belirlenmiştir. Akımsız olarak üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalara ısıtıl işlem uygulamasının, aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisi sonuçlarda açıkça görülmektedir.

Aşınma testi sonucunda; iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalı numunelerin kaplanmış hali ve kaplama sonrası ısıtıl görmüş hali olmak üzere  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/m iken, T6 ısıtıl işlemi görmüş AZ91D alaşımının kaplamasız hali ise  $10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/m mertebesinde olup, kaplama numunelerinin daha düşük aşınma oranı sergilediği tespit edilmiştir. Kaplama işlemi sonucunda AZ91D alaşımının aşınma dayanımının artması sağlanmaktadır.

Aşınma testine göre hem kaplanmış, hem de kaplama sonrası ısıtıl işlemi görmüş olan numunelerde oluşan aşınma izi kalınlıklarının artan yük ile birlikte arttığı gözlenmektedir. Aşınma izlerinde mikro-abrazif, oksidatif ve adhesif aşınma

mekanizmalarının etkin olduğu gözlemlenmiştir. Aşınma izlerinde herhangi bir yüzey çatlaklarının oluşumu görülmemektedir.

Sonuç olarak, hem döküm, hem de T6 ısıl işleme görmüş AZ91D alaşımı yüzeyine üretilmesi zor olan iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar için banyo parametreleri geliştirilmiştir. İlgili banyo parametreleri kullanılarak AZ91D alaşımı üzerine kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmesi sağlanmıştır. Deneysel çalışma sürecinde kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen testler neticesinde; ısıl işlemin aşınma özellikleri üzerinde etkin olduğu ve uygulanan yüke bağlı olarak, bu kaplamanın  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/m mertebelerinde en yüksek aşınma direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aşınmaya bağlı olarak kaplamalar üzerinde oluşan iz derinliklerine bakıldığı zaman ısıl işlem sonrasında daha düşük oranlarda karşımıza çıkmaktadır.

AZ91D alaşımı üzerine üretilen iki katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalarda korozyon özellikleri ile aşınma özelliklerini aynı anda iyileştirmenin mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Kaplama numunelerinin NaCl, HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamlarında gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda, kaplamaların AZ91D magnezyum alaşımının direncini arttırdığı tespit edilmiştir. En yüksek korozif koruma, kaplanmış halde bulunan AZ91D magnezyum alaşımının NaCl ortamında uygulanan korozyon deneylerinde elde edilmiştir.

### 9.1. Öneriler

- Ni-P/Ni-B kaplamaların korozyona karşı gösterdikleri dayanımı incelemek için farklı korozif ortamlar denenebilir.
- Kaplamalar farklı sıcaklık ve sürelerde, banyo bileşenleri değiştirilerek incelenebilir.
- Ni-P/Ni-B kaplamalara farklı bileşimler eklenerek fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanabilir.
- Ni-P/Ni-B kaplamalar, farklı iki banyoda gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar Ni-B-P olarak alaşımlandırılarak da aynı banyoda incelenmesi olabilir.



- Kaplamalara uygulanan aşınma deneyleri farklı ortam koşullarında (sulu, yağlı, kuru), farklı hız ve yüklerde test edilebilir.
- Numuneler sadece 350°C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş olup, mekanik özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında ısıl işlem sıcaklığı değiştirilerek kaplamaların mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.



## KAYNAKÇA

- [1] Mordike, B. L., & Ebert, T. (2001). Magnesium: properties—applications—potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), 37-45.
- [2] Özden, R. C. (2015). *Sıcak haddelenmiş AZ91 magnezyum alaşımı üzerine uygulanan akımsız Ni-PW kaplamanın korozyon ve aşınma özellikleri* (Master's thesis, ESOĞÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [3] Az91 Magnezyum Alaşımının Metalurjik Özelliklerine Kadmiyum Elementinin Etkisi Nursen Saklakoglu\*, Yigit Erçayhan Celal Bayar Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 45140-Manisa 45140-Manisa 11-12 Kasım 2010- Balıkesir.
- [4] Fleming, S. (2012). An overview of magnesium based alloys for aerospace and automotive applications. *Master of Engineering in Mechanical Engineering, Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, Rensselaer Polytechnic Institute*.
- [5] Prasad, N. E., & Wanhill, R. J. (Eds.). (2017). *Aerospace materials and material technologies* (Vol. 3). Singapore: Springer.
- [6] Davim, J. P. (2015). Traditional machining processes. *London: Springer*. Xing, B., & Gao, W.(2014). *Fruit fly optimization algorithm*. In *Springer International Publishing (Ed.), Innovative computational intelligence: A rough guide to*, 134, 167-170.
- [7] Kainer, K. U. (Ed.). (2006). *Magnesium alloys and technologies*. John Wiley & Sons.
- [8] T.C. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Magnezyum Alaşımının Kontrollü Atmosferde Basınçlı Döküm Yöntemi ile Üretilmesi ve Alaşım Elementlerinin Özelliklere Etkisinin İncelenmesi Doktora Tezi Met. Yük. Müh. Hüseyin Şevik Haziran 2011.
- [9] Mordike, B. L., & Ebert, T. (2001). Magnesium: properties—applications—potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), 37-45.
- [10] Gupta, M., & Ling, S. N. M. (2011). *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. John Wiley & Sons.

- [11] Magnezyum-Alüminyum Alaşımlarının Kontrollü Atmosferde Gravity Döküm Yöntemi ile Üretilmesi ve Alaşım Elementlerinin Özelliklere Etkisinin İncelenmesi Gülşah Germen Tutaş Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- [12] Magnesium Alloys Magnesium, Magnesium Alloys, & Magnesium Composites, by Manoj Gupta and Nai Mui Ling, Sharon 2010 John Wiley & Sons, Inc.
- [13] Candan, Ş., Çelik, M., & Candan, E. (2014). AZ91 Magnezyum Alaşımında Soğuma Hızlarının Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2).
- [14] Avedesian, M. M., & Baker, H. (Eds.). (1999). *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys*. ASM international.
- [15] Ebrahimi, G. R., Maldar, A. R., Ebrahimi, R., & Davoodi, A. (2010). The effect of homogenization on microstructure and hot ductility behaviour of AZ91 magnesium alloy. *Kovove Mater*, 48, 277-284.
- [16] Karahmet, O. (2013). Magnezyum AZ91 alaşımasının değişik sıcaklıklarda deformasyon kabiliyetinin incelenmesi.
- [17] Ding, H., Liu, L., Kamado, S., Ding, W., & Kojima, Y. (2008). Study of the microstructure, texture and tensile properties of as-extruded AZ91 magnesium alloy. *Journal of alloys and compounds*, 456(1-2), 400-406.
- [18] Aycan, M. F. (2010). *Yaşlandırma ısıtma işleminin sic ve al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacık takviyeli alüminyum alaşımı esaslı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi* (Master's thesis, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [19] Luong, D. D., Shunmugasamy, V. C., Cox, J., Gupta, N., & Rohatgi, P. K. (2014). Heat treatment of AZ91D Mg-Al-Zn alloy: Microstructural evolution and dynamic response. *JOM*, 66(2), 312-321.
- [20] Wu, H. Y., Hsu, C. C., Won, J. B., Sun, P. H., Wang, J. Y., Lee, S., ... & Torng, S. (2009). Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the consolidated Mg alloy AZ91D machined chips. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(8), 4194-4200.
- [21] Mohamed, A. M. A., & Samuel, F. H. (2012). A review on the heat treatment of Al-Si-Cu/Mg casting alloys. In *Heat Treatment-Conventional and Novel Applications*. IntechOpen.
- [22] Zhao, M. C., Liu, M., Song, G. L., & Atrens, A. (2008). Influence of homogenization annealing of AZ91 on mechanical properties and corrosion behavior. *Advanced Engineering Materials*, 10(1-2), 93-103.

- [23] Kundu, S., Das, S. K., & Sahoo, P. (2014). Properties of electroless nickel at elevated temperature—a review. *Procedia engineering*, 97, 1698-1706.
- [24] Akımsız Ni – B Kaplamaların 7075 Al Alaşımının Yorulma Davranışına Etkisinin İncelenmesi yüksek Lisans Tezi Ocak 2012 raşid ahmed yıldız makine mühendisliği ana bilim dalı.
- [25] Agarwala, R. C., & Agarwala, V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28(3-4), 475-493.
- [26] İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Akımsız Ni–B–Mo Kaplamaların Tribolojik ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi İhsan Gökhan Serin Ağustos 2013.
- [27] R.N. Duncan and T.L. Arney: U.S. Patent, 1984, vol .7,p.4 9.
- [28] Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., & Kavimani, P. M. (2006). An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(6), 1917-1926.
- [29] Vitry, V. (2009). *Electroless nickel-boron deposits* (Doctoral dissertation, Université de Mons).
- [30] Akımsız Ni-P Kaplamalarda Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi ve Mekanik Özelliklerine Etkisi Ulaş Matik Doktora Tezi Metal Eğitimi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Haziran 2010.
- [31] Yumuşak Çeliğin Üzerine Nikel – Bor Kaplama Uygulaması Ömer Pala Yüksek Lisans Tezi Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Mayıs 2007 Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32] Parkinson, R. (1997). Properties and applications of electroless nickel. *Nickel Development Institute*, 37.
- [33] İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi Mart 2015 Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon ve Camla Etkileşim Davranışlarının İncelenmesi Sinem Eraslan Avcıoğlu Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı.
- [34] İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Kasım 2012 Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi Gökçe Dil.
- [35] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew.
- [36] Sahoo, P., & Das, S. K. (2011). Tribology of electroless nickel coatings—a review. *Materials & Design*, 32(4), 1760-1775.

- [37] Palaniappa, M., & Roy, M. (2013). Plating and tribology. In *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*(pp. 193-227). Springer, Vienna.
- [38] Loto, C. A. (2016). Electroless nickel plating—a review. *Silicon*, 8(2), 177-186.
- [39] Akımsız Nikel Kaplama Yöntemi ve Seramik Partiküllerine Uygulanması Ayfer Kılıçarslan Fatih Toptan Işıl Kerti [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi154/d154\\_3337.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi154/d154_3337.pdf). Erişim Tarihi: 05.04.2019.
- [40] Sha, W., Wu, X., & Keong, K. G. (2011). *Electroless copper and nickel-phosphorus plating: processing, characterisation and modelling*. Elsevier.
- [41] Evaluation of Electroless Nickel -Phosphorus (EN) Coatings A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon By Ray Taheri Spring 2003.
- [42] İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Gökçe Dil Kasım 2012 Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi.
- [43] Shakoor, R. A., Kahraman, R., Gao, W., & Wang, Y. (2016). Synthesis, characterization and applications of electroless Ni-B coatings—a review. *Int J Electrochem Sci*, 11, 2486-2512.
- [44] Vitry, V., & Delaunois, F. (2015). Nanostructured electroless nickel-boron coatings for wear resistance. In *Anti-Abrasive Nanocoatings* (pp. 157-199). Woodhead Publishing.
- [45] Bülbül, F., Altun, H., Küçük, Ö., & Ezirmik, V. (2012). Tribological and corrosion behaviour of electroless Ni-B coating possessing a blackberry like structure. *Metals and Materials International*, 18(4), 631-637.
- [46] Vitry, V. (2009). *Electroless nickel-boron deposits* (Doctoral dissertation, Université de Mons).
- [47] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew.
- [48] Krishnaveni, K., Narayanan, T. S., & Seshadri, S. K. (2005). Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190(1), 115-121.
- [49] Riddle, Y. W., & Bailerare, T. O. (2005). Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys. *Jom*, 57(4), 40-45.

- [50] Characterization and applications of electroless Ni-B coatings—a review. *Int J Electrochem Sci*, 11, 2486-2512.
- [51] Evaluation of Electroless Nickel -Phosphorus (EN) Coatings A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon By Ray Taheri Spring 2003.
- [52] Sun, C., Guo, X. W., Wang, S. H., Guo, J. C., & Ding, W. J. (2014). Homogenization pretreatment and electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 24, 3825-3833.
- [53] Zheng, L., Nie, H., Liang, W., Wang, H., & Wang, Y. (2016). Effect of pre-homogenizing treatment on microstructure and mechanical properties of hot-rolled AZ91 magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 4(2), 115-122.
- [54] Ambat, R., Aung, N. N., & Zhou, W. (2000). Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion science*, 42(8), 1433-1455.
- [55] Beldjoudi, T., Fiaud, C., & Robbiola, L. (1993). Influence of homogenization and artificial aging heat treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys. *Corrosion*, 49(9), 738-745.
- [56] Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys F. Delaunois\*, P. Lienard Faculte Polytechnique de Mons, Service de Metallurgie, Rue du Joncquois, 53 B-7000 Mons, Belgium Received 4 March 2002; accepted in revised form 24 June 2002 *Surface and Coatings Technology* 160(2002) 239–248.
- [57] Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films Mustafa Anik, Erhan Körpe, Esin Şen Eskişehir Osmangazi University, Department of Metallurgical and Materials Engineering 26480, Eskişehir, Turkey 31 July 2007.
- [58] Zhang, W. X., Jiang, Z. H., Li, G. Y., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2008). Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 254(16), 4949-4955.
- [59] Delaunois, F., Petitjean, J. P., Lienard, P., & Jacob-Duliere, M. (2000). Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface and Coatings Technology*, 124(2-3), 201-209.

- [60] Microstructural evolution of AZ91 magnesium alloy during extrusion and heat treatment LI Jing-yuan, XIE Jian-xin, JIN Jun-bing 2, WANG Zhi-xiang Received 10 February 2012; accepted 12 March 2012 22(2012) 10281034.
- [61] Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy CHEN Xiao-ming, LI Guang-yu , LIAN Jian-she Received 12 June 2008; accepted 5 September 2008.
- [62] Narayanan, T. S., Krishnaveni, K., & Seshadri, S. K. (2003). Electroless Ni–P/Ni–B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 771-779.
- [63] Narayanan, T. S., & Seshadri, S. K. (2004). Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of alloys and compounds*, 365(1-2), 197-205.
- [64] Wear and corrosion resistance of heat treated and as-plated Duplex NiP/NiB coatings on 2024 aluminum alloys V. Vitry, A. Sens, A.-F. Kanta, F. Delaunois *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3421 3427.
- [65] Madah, F., Amadeh, A. A., & Dehghanian, C. (2016). Investigation on the phase transformation of electroless Ni–B coating after dry sliding against alumina ball. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 272-279.
- [66] Srinivasan, K. N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P. R., & John, S. (2010). Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications. *Surface Engineering*, 26(3), 153-158.
- [67] An, J., Li, R. G., Lu, Y., Chen, C. M., Xu, Y., Chen, X., & Wang, L. M. (2008). Dry sliding wear behavior of magnesium alloys. *Wear*, 265(1-2), 97-104.
- [68] Correa, E., Zuleta, A. A., Guerra, L., Gómez, M. A., Castaño, J. G., Echeverría, F., ... & Thompson, G. E. (2013). Tribological behavior of electroless Ni–B coatings on magnesium and AZ91D alloy. *Wear*, 305(1-2), 115-123.
- [69] Vitry, V., Kanta, A. F., & Delaunois, F. (2011). Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 1879-1885.
- [70] Balaraju, J. N., Priyadarshi, A., Kumar, V., Manikandanath, N. T., Kumar, P. P., & Ravisankar, B. (2016). Hardness and wear behaviour of electroless Ni–B coatings. *Materials Science and Technology*, 32(16), 1654-1665.
- [71] Ambat, R., & Zhou, W. (2004). Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surface and Coatings Technology*, 179(2-3), 124-134.

- [72] Wang, L., Zhang, B. P., & Shinohara, T. (2010). Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design*, 31(2), 857-863.
- [73] Zhang, J., Song, Z., Yu, G., Hu, B., & Zhang, X. (2016). Corrosion behavior of electroless Ni-P/Ni-B coating on magnesium alloy AZ91D in NaCl environment. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11(12), 10053-10066.
- [74] Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S. K., & Riddle, Y. (2011). Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating. *Materials Science and Engineering: A*, 528(28), 8269-8276.
- [75] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew.
- [76] Öteyaka, M. Ö., Ghali, E., & Tremblay, R. (2012). Corrosion behaviour of AZ and ZA magnesium alloys in alkaline chloride media. *International Journal of Corrosion*, 2012.



## ÖZGEÇMİŞ

29.03.1993'de İstanbul'da Bakırköy'de doğdu. İlköğretim ve Lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2015 yılında Sakarya üniversitesi Metalürji ve malzeme Mühendisliği'ni bitirdi. 2015 yılında cam elyaf takviyeli kompozit boru üretimi yapan Subor boru sanayide kalite sorumlusu olarak işe başladı.2016 yılında Sakarya üniversitesi metalürji ve malzeme anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 2019 yılından itibaren Çuhadaroğlu metal sanayinde ARGE sorumlusu olarak kariyerine devam etmektedir.