

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKIMSIZ NİKEL-BOR-FOSFOR KAPLAMALARDA
SODYUM HIPOFOSFİT MİKTARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuzhan BİLAÇ

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

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Haziran 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIMSIZ Nİ-B-P KAPLAMALARDA SODYUM
HIPOFOSFİT MİKTARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuzhan BİLAÇ

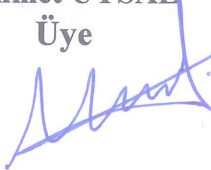
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 22.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı



Dr.Öğr.Üyesi
Mehmet UYSAL
Üye

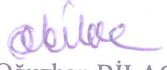


Dr.Öğr.Üyesi
Harun GÜL
Üye



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.


Oğuzhan BİLAÇ
22.06.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım

Yüksek lisans eğitimim ve Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, her türlü çalışma ortamını sağlayan ve tez çalışmamda tecrübe ve bilgileriyle beni aydınlatan hocalarım, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet UYSAL' a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜL'e, Sayın Arş. Gör. Hasan ALGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu günlere gelmem de katkısı olan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm' ü tüm Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Sevgi dolu dostluklarıyla Yüksek lisans boyunca yanımda olan ve her konuda bana yardımcı olan saygıdeğer arkadaşlarım Sayın Abdülkadir AKYOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez 116M998 Nolu Tübitak 1005 projesi çerçevesinde ve proje imkanlarından istifade edilerek hazırlanmış olup Tübitak 'a verdikleri desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
AKIMSIZ METAL KAPLAMALAR.....	3
2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar	4
2.1.1. Akımsız Nikel Kaplamanın Avantajları ve Dezavantajları	5
2.1.2. Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları	6
2.1.2.1. Otomotiv Sektöründe Kullanımı	6
2.1.2.2. Elektrik-Elektronik Sektöründe Kullanımı	6
2.1.2.3. Uçak-Uzay Sektöründe Kullanımı	6
2.1.2.4. Gaz ve Petrol Sektöründe Kullanımı	7
2.1.2.5. Kimyasal Uygulamalar Sektöründe Kullanımı	7
2.1.2.6. Diğer Uygulama Alanları	7
2.2. Akımsız Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri.....	7
2.2.1. Nikel kaynağı	9
2.2.2. İndirgeyici Ajan.....	9
2.2.2.1. Sodyum Hipofosfit.....	10

2.2.2.1. Sodyum Borhidrür	10
2.2.2.2. Dimetilamino Boran.....	11
2.2.3. Kompleks Yapıcılar.....	11
2.2.4. Stabilizörler	12
2.2.5. Hızlandırıcılar.....	13
2.2.6. pH Tamponlayıcıları	13
2.2.7. Sıcaklık.....	13

BÖLÜM 3.

AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMALAR	14
3.1. Nikel Fosfor Kaplamaların Yapısı	14
3.2. Nikel Fosfor Kaplamalarda İç Gerilmeler.....	15
3.3. Nikel Fosfor Kaplamalarda Uniformluk	16
3.4. Nikel Fosfor Kaplamalarda Yapışma	16
3.5. Nikel Fosfor Kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	17
3.5.1. Nikel Fosfor Kaplamaların Sertliği.....	18
3.5.2. Nikel Fosfor Kaplamalarda Aşınma.....	18
3.6. Korozyon.....	19

BÖLÜM 4.

AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMALAR	
4.1. Nikel-Bor Kaplamaların Yapısı	20
4.2. Akımsız Nikel Bor Banyo Türleri.....	22
4.2.1. Asidik Nikel Bor Banyoları.....	22
4.2.2. Alkali Nikel Bor Banyoları	22
4.3. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri.....	23
4.4. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Fiziksel Özellikleri	23
4.4.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Mekanik Özellikleri	24
4.4.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamalarda Aşınma Direnci.....	25
4.4.3. Akımsız Nikel Bor Kaplamalarda Korozyon Direnci	25

BÖLÜM 5.

AKIMSIZ ÇOK ALAŞIMLI KAPLAMALAR.....	27
5.1. Akımsız Ni-W-P Kaplamalar	28
5.2. Akımsız Ni-W-B Kaplamalar.....	30
5.3. Akımsız Ni-Cu-P Kaplamalar	32
5.4. Akımsız Ni-Fe-P Kaplamalar.....	32
5.5. Akımsız Ni-Zn-P Kaplamalar	33
5.6. Akımsız Ni-Co-P Kaplamalar	33
5.7. Akımsız Ni-B-P Kaplamalar	33

BÖLÜM 6.

AKIMSIZ KOMPOZİT KAPLAMALAR.....	35
----------------------------------	----

BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
7.1. Malzeme Seçimi	45
7.2. Yüzey Hazırlama	45
7.3. Zinkatlama İşlemi.....	47
7.4. Akımsız Nikel-B-P Kaplama	49
7.5. Isıl İşlem Çalışmaları	51
7.6. Karakterizasyon Çalışmaları	51
7.7. Mikrosertlik Çalışmaları	51
7.8. Korozyon Çalışmaları	52

BÖLÜM 8.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
8.1. Akımsız Ni-B-P Kaplamaları Gerçekleştirilmesi.....	53
8.2. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri	53
8.3. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Kesit Görüntüleri	54
8.4. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait XRD Grafikleri	56
8.5. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Sertlik Grafikleri	58
8.6. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Korozyon Grafikleri.....	60

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Al ₂ O ₃	: Alümina
B ₄ C	: Bor Karbür
BN	: Bor Nitrür
Cu	: Bakır
DMAB	: Dimetilaminoboran
E _{kor}	: Korozyon Potansiyeli
EN	: Akımsız Nikel
HV	: Vickers Sertlik Değeri
I _{kor}	: Korozyon Akımı
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
Ni ₂ B/Ni ₃ B /Ni ₇ B ₃	: Nikel Borür
Ni ₃ P,Ni ₂ P	: Nikel Fosfür
Ni-B	: Nikel Bor
Ni-P	: Nikel Fosfor
Ni-P-B	: Nikel-Fosfor-Bor
NiSO ₄	: Nikel Sülfat
°C	: Celcius sıcaklığı
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Taramalı Elektoron Mikroskobu
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum Karbür
TN	: Titanyum Nitrür
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
Zn	: Çinko
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kaplama türüne göre sınıflandırılması	4
Şekil 3.1. Fosfor içeriğinin iç gerilmeye etkisi	15
Şekil 3.2. 25 µm kalınlığında uniform Ni-P kaplaması	16
Şekil 3.3. Fosfor içeriğinin dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi	17
Şekil 3.4. Isıl işlemin sertliğe etkisi	18
Şekil 4.1. Nikel Bor Faz Diyagramı.....	21
Şekil 6.1. a) KNT'lerin duvar yapısı. (b) KNT'lerin üç tipi yapısı.....	39
Şekil 6.2. KNT'lerin yapısı.....	39
Şekil 6.3. KNF'lerin TEM görüntüsü	40
Şekil 7.1. Akımsız Ni-B-P kaplama işlemleri akım şeması.	49
Şekil 8.1. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarının yüzey morfolojisi üzerine etkisi.....	54
Şekil 8.2. Akımsız Ni-P-B kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarları kullanılarak elde edilen numunelere ait kesit görüntüleri	55
Şekil 8.3. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit oranının incelendiği numunelere ait XRD verileri; a) ısıl işlem öncesi ve b) ısıl işlem sonrası.....	58
Şekil 8.4. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarları kullanılarak elde edilen numunelere ait Vickers mikrosertlik değerleri	59
Şekil 8.5. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri.....	60

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan bileşenler ve çalışma koşulları	8
Tablo 2.2. Akımsız Kaplamalarda kullanılan indirgeyicilerin özellikleri	9
Tablo 3.1. Kaplama çeşitlerinin aşınma değerleri	18
Tablo 4.1. Akımsız nikel bor kaplamaların tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	23
Tablo 4.1. Akımsız nikel bor kaplamalarda ısıl işlemin sertliğe etkisi	24
Tablo 4.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların bazı ortamlardaki korozyon direnci.....	26
Tablo 4.3. Isıl işlem öncesi ve sonrası akımsız Ni-B kaplama korozyon karakteristiği.....	26
Tablo 5.1: Akımsız metalik alaşım kaplamaların özellikleri ve türleri.	27
Tablo 5.2: Akımsız Ni-P/B kaplamaların fiziksel ve mekanik.....	34
Tablo 6.1. Accelerated Yarnline Aşınma Test Sonuçları	36
Tablo 7.1: Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.....	50
Tablo 8.1. Farklı konsantrasyonlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen numunelere ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	60

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Akımsız nikel-bor-fosfor kaplama, Sertlik, Korozyon, Sodyum hipofosfit

Alüminyum ve alaşımları aşınmaya karşı son derece hassas yüzeye sahiptir. Özellikle çizilmeye karşı son derece duyarlı ve zayıf özelliklere sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı olup, yüzeyinde oluşan oksit tabakası korozyonun ilerlemesini engellemektedir. Ancak bu tabaka aşınmaya karşı dayanıklı değildir. Ayrıca bu tabakanın iletken olmaması nedeni ile üzerine aşınmaya dayanıklı elektrolitik bir metal kaplama yapma imkanı bulunmamaktadır. Bu nedenle gerek dekoratif gerekse mühendislik uygulamaları ile ilgili yapılacak kaplamalar için yüzeyin akımsız yöntemle iletken hale getirilmesi önemli bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüzeyden istenen özelliğe bağlı olarak çeşitli akımsız kaplama uygulamaları ile karşılaşılmaktadır. Bunlar içinde hem akımsız olarak uygulanan yöntem açısından hem de kaplanacak metal türü açısından pekçok çeşit mevcuttur. Ancak korozyon ve aşınmaya dayanıklı yüzey elde etmeye imkan veren en önemli akımsız metal kaplama yöntemi nikel olup, en yaygın yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Akımsız nikel kaplama uygulaması hem metalik yüzey vermesi hem de metal-metal dışı bileşen vermesiyle kompozit özellik arzeden bir yapı vermesiyle dikkat çekmektedir. Metalik akımsız ara katman kaplamanın üstüne ikincil katman olarak çeşitli akımsız veya akımlı yöntemle metal veya kompozit kaplamalar yapmak mümkündür ve uygulanmaktadır. Ayrıca bir katman akımsız nikel kaplama ile aşınmaya dayanıklı Ni-Ni₃P tabakası, üstüne de akımsız yöntemle korozyona dayanıklı Ni-B tabakası gibi çok katmanlı uygulamalarla da karşılaşılmaktadır. Bu çok katmanlı tabakaların en önemli sıkıntıları arasında uyum problemleri yer almaktadır. Ana metalin sertlik, yumuşaklık, tokluk vb özellikleri ile kaplama tabakaların özellikleri arasındaki uyumsuzluklar toplamda yetersiz ve ihtiyaçları karşılamayan kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu tez çalışması yukarıda sunulan problemlere çözüm önerisi de getirecek olan bir proses ve kaplama uygulaması geliştirmeye dönüktür. Çok katmanlı kaplamaların doğal uyum problemleri yanında yüksek maliyetlerin getirdiği çıkmazlardan kurtulmayı da sağlayacak olan tek katmanlı kaplamayı hedeflemektedir. Bu amaçla alüminyum metal parçaların yüzeyinin Ni-P-B alaşım tabakası ile kaplanması bu çalışmanın ana hedefidir. Isıl işlem ile de metal matrikste korozyona dayanıklı Ni₃P, Ni₂B/Ni₃B gibi bileşikler teşekkül ettirilerek tek katmanlı korozyon dirençli kaplama gerçekleştirilecektir. . Burada her iki bileşiğin de metal kaplama tabakasında homojen bir kompozit yapısı oluşturmasıyla korozyona dayanıklı yeni bir kompozit kaplama tabakası elde edilmiş olacaktır.

EFFECT OF THE AMOUNT OF SODIUM HYPOPHOSPHITE IN THE ELECTROLESS NI-B-P COATING

SUMMARY

Keywords: Electroless nickel-boron-phosphor coating, Hardness, Corrosion, Sodium hypophosphite

Aluminum and its' alloys have very sensitive surfaces to abrasion/wear. It has sensitive and weak attributes especially against scratching. On the other hand, it is durable against corrosion as Oxide layer of its' surface prevents corrosion to advance. However, this layer is not durable against wearing. Also by the reason of this layer being a nonconductor rules out the possibility of an electrolyte metal coating which is resistant against wear. For this reason, we face that it is an important process to make coatings on its' surface whether for decorative or engineering practice purposes as a conductor with electroless methods. There are varieties of electroless coating practices that change according to desired properties of surfaces. There are lots of varieties in terms of metal sorts to be coated and methods of electroless practices. However, nickel coating is the most efficient and the most common way to make the most durable surface against wear and corrosion. Electroless nickel coating practice shines as it generates composite featured frame by generating both metallic surface and metal/non-metal components. It is possible to make varieties of electroless or live, metal or composite coatings as a second layer on the metallic electroless intercalation coating. There are also multilayered methods such as with one layer of wear resistant Ni-Ni₃P and onto that electroless form of corrosion resistant Ni-B layer. The most common problem of these multilayered coatings is convergence. Incompatibilities between such properties as hardness, softness and fullness of the base metal and properties of coating layers might result as insufficient coatings which are lack of necessities.

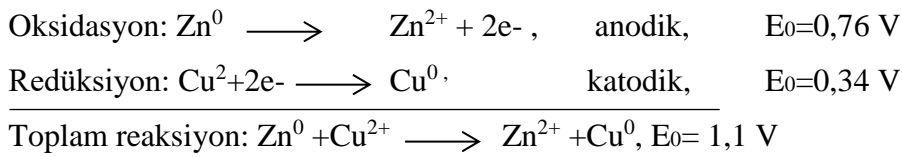
This work is for developing a process and coating method to solve the problems above and others yet to be unveiled. As it aims to get rid of both high costs and incompatibilities of multilayered coatings by using one-layered coatings. For this purpose, the main aim of this work is to plate the surface of aluminum metal components with Ni-P-B alloy layer. And with the thermal processing, it will create one-layered wear and corrosion resistant coating by forming corrosion resistant composites such as Ni₃P, Ni₂B/Ni₃B in the metal matrix. Thus, both simplified one-layered coatings as well as lower costs of coating methods will be achieved. Thereby, by composing a homogenous composite from two different composites, corrosion resistant coating will be produced. And this will lead corrosion resistant composite coating .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Otokatalitik akımsız kaplamalar günümüzde hızla yaygınlaşmakta ve elektriksel kaplama şeklinde ifade edilen akımlı kaplamalara başka bir alternatif olup dış kaynaklı herhangi bir elektrik tüketimine ihtiyaç duymadan meydana gelmektedir. Kaplama iktidarlı özelliği, yüksek korozyon ve aşınma direncine ve sertlik değerlerine sahip olması nedeniyle akımsız kaplamalar giderek yaygın hale gelmektedir. Karmaşık şekilli parçalara daha kolay uygulanabilir olması avantajlarındandır.

Akımsız nikel kaplamaları ilk bulan, Brenner ve arkadaşlarıdır [1]. Araştırmacılar indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanarak ek nikel toplanmasına sebep olmuş ve bunun sonucunda günümüze ışık tutan önemli bir metal üzerine kaplama yöntemi bulunmuş oldu.

Yöntem metal tuzunu içeren sulu bir çözeltilen çözeltilde iyonları halinde olan metalin kimyasal yolla biriktirilmesi, kimyasal tepkimeler olan hem oksidasyon hem de redüksiyon (redoks) reaksiyonlarını kapsayan elektrokimyasal bir mekanizmadır. Bir maddenin yükseltgenmesi elektron verme olarak ifade edilirken, redüksiyon elektron kazanımıdır. Dahası, oksidasyon anodik bir proses olarak tanımlanırken, redüksiyon katodik bir elektrokimyasal hadisedir. Kimyasal kaplamanın en basit şekli metal yer değiştirme reaksiyonudur. Örneğin, çinko metali bakır sülfat çözeltisi içine daldırıldığında çinko metal atomları çözünürken eş zamanlı olarak bakır atomları çinko metali üzerinde birikmeye başlar. Bu iki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Yer değiştirme reaksiyonu başlar başlamaz, çinko altlığın yüzeyi anodik (inko) ve katodik (bakır) bölgeler oluşturur. Yer değiştirme reaksiyonu hemen hemen bütün yüzeyin bakır ile kaplanmasına kadar devam eder. Akademik adı sementasyon da olan bu proses (yer değiştirme kimyasal reaksiyonu) ile 1-3 mikron arasında sınırlı bir kaplama elde edilir.

Altlığın tükenmeden (znmeden) dışarıdan ilave edilen kimyasal katkılarla devamlı bir şekilde kaplama tabakası üreterek kalın kaplamaları elde etmek için, altlığın çözünmesine alternatif olarak daha uygun oksidasyon reaksiyonlarını kullanmak proses te ana amaçtır. Birikme reaksiyonu yüzey üzerinde meydana gelmeli ve başlangıçta meydana gelen birikimin üzerinde devam etmelidir. Bu tür bir kimyasal proses için redoks potansiyeli daldırma ile metal birikmeye nazaran genellikle daha pozitif değerlerde olduğundan daha hızlıdır.

Nikel-fosfor alaşımlarının ilk parlak metalik kaplaması 1911’de Breteau tarafından elde edilmiştir. 1916’da, Reux akımsız nikel kaplama banyosunun ilk patentini almıştır. Ancak, bu ilk banyolar hemen bozunmakta ve kaplamalar kaplama tanklarının duvarları dhil çözelti ile temas halinde olan her yüzeyde oluşmaktaydı. Diğer araştırmacılar da prosesi çalışmışlardır. Ancak alışmaları kaplama prosesi üzerine değil, kimyasal reaksiyonlar üzerineydi. 1946’da, Brenner ve Riddell yukarıda tanımlandığı gibi akımsız kaplama elde etmek için uygun koşulların açıklandığı bir makale yayınlamışlardır. Yıllar sonra, süreç daha da araştırılmış ve birçok çalışmacı tarafından mevcut geleişim genişletilmiştir [1].

Akımsız kaplamalarda yüzey nikel fosfor gibi elementlerle kaplanırken, “metal cam” adı verilen amorf bir tabaka oluşturur. Mikroyapı incelendiğinde bu kaplamaların tane sınırlarının olmadığı ya da zayıf belli belirsiz sınırlar görülür ve bu da zaman içerisinde kaplama içerisinde boşlukların tetikleyeceği galvanik hücrelerin meydana gelmesine olanak vermez [2].

BÖLÜM 2. AKIMSIZ METAL KAPLAMALAR

Bir tuzun çözünmesi suretiyle metal iyonlarını içeren sulu bir çözeltiden metalin çöktürülmesi sırasında birbiri ile reaksiyona giren kimyasallar arasında hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonları olarak adlandırılan elektrokimyasal hadiseler gerçekleşir [3]. Akımsız kaplama olarak adlandırılan bu aktiviteler elektrik akımı kullanılmadan sulu nikel çözeltisinden bir altlık üzerine nikel çökeltmesini amaçlayan otokatalitik bir prosestir [4]. Birçok endüstriyel alanda kullanılan, altlık yüzeyini korozyondan korumak ya da mühendislik özelliklerini arttırmak amacıyla yapılan akımsız nikel kaplamalar farklı geometrideki parçaları homojen bir şekilde kaplamayı sağlar [5]. Bu kaplamalar kimyasal olarak gerçekleştiğinden kompleks parçalarda, iletken ve aktive edilmiş iletken olmayan tüm yüzeylerde tutarlı kalınlıklar oluşturur [6, 7]. Akımsız kaplamalarda homojen yüzey özellikleri dışında yağlayıcılık, süneklik, aşınma ve korozyon direnci, elektriksel ve manyetik özellikler gibi avantajlar sağlanmaktadır [8].

Akımsız kaplamalar genel olarak metal iyonları elde edilecek bir metal tuzu, indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirecek bir indirgeyici ajan, kaplama hızı ve pH kontrolünün sağlanması için kompleks yapıcı, stabilizör, tamponlayıcı ve ıslatıcı maddeler içerir. Tüm reaksiyonlar sıcaklık ve pH kontrolünde gerçekleşir [9]. Belirli oranlarla hazırlanan çözelti ısıtılır ve kaplanacak yüzey bu çözeltiliye daldırılır. Kaplama kalınlığı daldırma süresine bağlıdır. Reaksiyonu durdurmak için parça çözeltiliden alınır. Banyo tekrar kullanıma uygundur. Banyo bileşimlerinin tüketimine göre ilaveler yapılabilir [4].

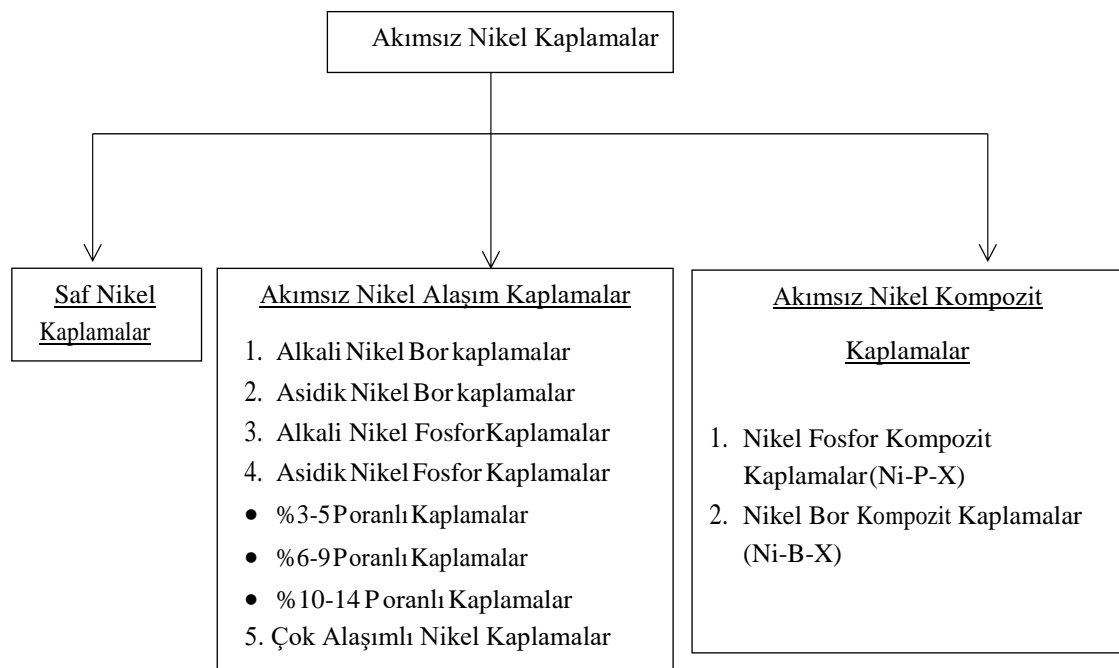
Akımsız metal kaplama metodu en basit örgü iğnelerinden güçlü havacılık uygulamalarına kadar pek çok alanda kullanılmaktadır [6]. Örneğin elektronik, petrol ve gaz, kimya, otomotiv endüstrisinde fonksiyonel bir kaplama olarak kullanılmaktadır.

İlk akımsız alaşım kaplama uygulamalarına nikel ve kobalt alaşımlarının kaplanmasıyla başlanmış olup, günümüzde bakır, altın, gümüş ve paladyum gibi metaller de biriktirilmektedir. Ancak en yaygın uygulanan akımsız kaplama metali nikelidir. Akımsız yöntemin lehimleme uygulamaları için de uygun olduğu görülmüştür [4, 10].

2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar

Akımsız nikel kaplama redüksiyonla (indirgeme ile) çözeltideki nikel iyonlarının nötr metalik nikelde indirgenmesini sağlayan kimyasal bir işlemdir [4]. Bu kaplamalar üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar nikel-fosfor, nikel-bor ve saf nikel kaplamalardır [11]. Kimyasal redüksiyonu sağlayan en yaygın indirgeyici sodyum hipofosfitir. Ayrıca sodyum borhidrür ve dimetilamino boran (DMAB) da sıklıkla kullanılan indirgeyiciler arasındadır [4]. Akımsız nikel kaplamalar indirgeyici ajana göre gruplandırıldığında nikel fosfor kaplamalar için hipofosfitler, nikel bor kaplamalar için amino boranlar ve borhidrürler, saf nikel kaplamalar için ise hidrazin indirgeyici ana katkı olarak kullanılır [11].

Akımsız nikel kaplamalar kaplama cinsine göre üç türde sınıflandırılmakta olup, aşağıda Şekil 2.1.'de verilmiştir [10].



Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kaplama türüne göre sınıflandırılması [10]

Akımsız nikel kaplama yönteminde ağırlıkça %88-95 oranında nikel kaplanırken beraberinde metal olmayan elementler de yüzeye bağlanabilmektedir. Nikel iyonları ile birlikte kaplama tabakasına giren fosfor gibi metalik olmayan maddeler kaplama içerisinde amorf bir yapı oluşturur. Tane sınırı içermeyen bu yapı daha az boşluk içerdiğinde galvanik hücrelerin oluşmasını engelleyerek korozyona dirençli bir yapı gösterir. Kaplama tabakası yüzeyi tam olarak izole eden bariyer oluşturur [5].

2.1.1. Akımsız nikel kaplamanın avantajları ve dezavantajları

Akımsız nikel kaplama yapmanın avantajı genel olarak diğer kaplama yöntemlerinin avantajlı yönlerini bir arada barındırmasından kaynaklanmaktadır. Akımsız nikel kaplamanın bahsedilen avantajları aşağıdaki gibi sıralanmıştır [12]:

- Redükleyici çözelti içinde homojen dağıldığından parça banyoya temas ettiği her yerde geometrik şekli farketmeksizin eşit kalınlıkta ve homejen kaplama yapılabilmesi,
- Kaplama kalınlıklarının daha iyi kontrol edilebilmesi,
- Kaplama sertliğinin ısı işlem uygulamaları ile daha da artırılabilmesi
- Yüksek elektrige karşı direnç
- Aşınma direncinin artırılabilmesi
- Lehimlenebilme özelliği kazandırılabilmesi,
- Yağlayıcılık özelliği kazandırılabilmesi,
- İyi manyetik özellikler,
- Düşük sıcaklıktaki uygulamalarda malzemeye herhangi bir zarar vermemesi,
- İşçilik maliyetinin ucuz olması,
- Birçok malzeme çeşidine kaplama yapılabilmesi.
- Akımsız nikel kaplamaların üstün özellikleri olduğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır [12]:
- Gevreklik
- Düşük kaynak kabiliyeti
- Kaplamalarda kullanılan kimyasalların yüksek maliyeti,
- Düşük kaplanma hızları,
- Bazı malzemelere yapılan ön işlem aşamalarının uzun olması.

2.1.2. Akımsız nikel kaplamaların uygulama alanları

Akımsız nikel kaplamalar sahip olduğu has özelliklerinden dolayı endüstride belirli alanlarda rakipsiz, pekçok alanda ise endüstride kullanılan diğer kaplama türlerine tercih edilir hale gelmiştir [12].

2.1.2.1. Otomotiv sektöründe kullanımı

Otomotiv sanayi de akımsız nikel kaplamanın avantajlarından en çok yararlanan sektörlerin başında gelmektedir. Kaplamanın her yerde eş kalınlıkta olması, korozyona karşı dirençli olması, kayganlık ve aşınmaya karşı direnci gibi özelliklere sahip olması otomotiv sektöründe kullanımını artırmıştır. Akımsız kaplama yöntemi ile otomotiv parçalarına fonksiyonellik kazandırılırken, pekçok dekoratif özellik de bununla birlikte kazandırılabilir. Kaplamanın korozyona karşı dirençli olması, hava valflerinde ve alüminyum yağ filtrelerinde kullanılmasına olanak sağlar. Contaların ve millerin akımsız nikel yöntemiyle kaplanması, kaplama aşınma, kayganlık ve parçalar arasında yapışmayı önleyerek pekçok uygun özellikler kazandırarak yaygın olarak kullanılmasının nedenleridir [12].

2.1.2.2. Elektrik-Elektronik sektöründe kullanımı

Elektrik-elektronik sektörü akımsız nikel kaplamanın uygulandığı ve pekçok farklı ürünü bünyesinde barındırdığı çok geniş kullanım alanına sahip olduğu bir gerçektir. Korozyon dayanımı, lehimlenebilirlik ve manyetik özellikler sahip olması yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bilgisayar depolama aygıt parçalarının hemen hemen hepsinde, alan hafıza disklerinin üretilmesinde akımsız nikel kaplamalardan faydalanılır. Son zamanlarda mikrodalga bileşenlerinin akımsız nikel kaplanması da uygulama da önem kazanmıştır [12].

2.1.2.3. Uçak-Uzay sektöründe kullanımı

Uçakların jet motorlarının kompresör kısmındaki parçalarda akımsız Ni kaplama yöntemi yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Uçak-uzay sektöründe akımsız nikel

kaplamanın avantaj olarak görülen özelliği sert krom kaplamanın aksine, basma gerilmeli yüksek fosfor içeren kaplamaların uçak-uzay endüstrisinde kullanılan kritik önemse sahip bileşenlerin yorulma gerilmeleri üzerine eksi yönde bir etki yapmamasıdır [12].

2.1.2.4. Gaz ve petrol sektöründe kullanımı

Isı dönüştürücüleri, pompalar, daha az maliyetli malzemelerden üretilen vanalar vb. in yüksek fosfor bileşimindeki akımsız nikel kaplanma yöntemiyle kaplanması yüzeyde istenilen özelliklere sahip malzeme kullnama imkanı sağlayıp, maliyetide düşürmüştür [12].

2.1.2.5. Kimyasal uygulamalar sektöründe kullanımı

Bu alanda homojen kalınlık, korozyon direnci ve ürün saflığı öne çıkmaktadır. Kimyasal prosesin kullanıldığı uygulamalarda kaplamanın fosfor bileşiminin, proses performansına etkisi önemli düzeydedir. Ortam şartlarının sert olduğu uygulamalarda flanşlar, vanalar pompalar çoğunlukla 50–100 µm'lik kalınlıklarda biriktirilirler [13].

2.1.2.6. Diğer uygulama alanları

Kalıp üretimi, besin işlenmesi, yalıtkan malzemelere kaplama yapılması, baskı endüstrisi ve döküm işlenmesi akımsız nikel kaplamanın kullanıldığı diğer sektörlerde örnek olarak gösterilebilir. Akımsız nikel kaplamanın tekstil uygulamaları için aşınmasının iyi olması ve kayganlık özelliğinin iyi olmasından faydalanır. Akımsız nikel-bornitür gibi kompozit kaplama uygulamaları daha dayanıklı ve uzun ömürlü olmasının istendiği uygulamalarda gittikçe yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır [13].

2.2. Akımsız Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri

Akımsız bir kaplamanın kimyasal ve fiziksel özellikleri banyo bileşimine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Akımsız nikel kaplamalarda kullanılan başlıca banyo bileşenleri şunlardır:

- Bir nikel iyon kaynağı
- Bir indirgeyici ajan
- Stabilizör/İnhibitör
- Kompleks yapıcı ajan
- Hızlandırıcı
- pH tamponlayıcı
- Sıcaklık

Farklı akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan bileşenler ve çalışma koşulları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan bileşenler ve çalışma koşulları [9]

Banyo Parametresi	Akımsız Banyo Türü		
	Saf Nikel	Asidik Ni-B/P	Alkali Ni-B/P
pH	10,5-11	4,5-6,5	8,5-14
Sıcaklık	85-90	75-95	25-95
Kaplama Kalınlığı	6-12	10-25	10-15
Metal İyon Kaynağı	Nikel Asetat	Nikel Sülfat, Nikel Klorür	Nikel Sülfat, Nikel Klorür
İndirgeyici Madde	Hidrazin	Sodyum Hipofosfit, Sodyum Borhidrür, Dimetilamine boran (DMAB)	Sodyum Hipofosfit, Sodyum Borhidrür, Dimetilamine boran (DMAB)
Kompleks Yapıcı	EDTA, Glikolik asit	Sitrik, Laktik, Glikolik, Propiyonik asit, Sodyum sitrat	Sitrik, Laktik, Glikolik, Propiyonik asit, Sodyum sitrat, Sodyum pirofosfat
Stabilizör		Tiyoüre, kurşun asetat, Ağır metal tuzları	Tiyoüre, kurşun asetat, Ağır metal tuzları, Talyum, Selenyum
pH Düzenleyici		Sodyum Hidroksit, Sülfürik Asit	Sodyum Hidroksit, Sülfürik Asit, Amonyum Hidroksit

2.2.1. Nikel kaynağı

En çok kullanılan nikel kaynakları nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetat olup bunlardan nikel sülfat kaplamacılık sektöründe en çok kullanılandır. Nikel klorür ve nikel asetat daha nadir uygulamalarda kullanılmaktadır [1]. Nikel kaynakları içerdikleri nikel miktarına göre sıralandığında nikel klorür %24,7 nikel içerirken nikel asetat %23,6 ve nikel sülfat %23 nikel içermektedir [12].

2.2.2. İndirgeyici ajan

Metal tuzlarının kaplama yüzeyinde biriktirilmesi için indirgeyici madde en önemli bileşenlerdendir. İndirgeyici konsantrasyonu akımsız bir kaplamada banyo stabilitesi açısından önemli rol oynamaktadır. İndirgeyici miktarının artması metal birikim hızında artışa neden olacaktır. Yüzeyde indirgenen metalin bileşimi ve mikroyapısı indirgeyici maddenin türü ve konsantrasyonuna göre değişimler gösterir [14]. Tablo 2.2.'de indirgeyici maddelerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Akımsız Kaplamalarda kullanılan indirgeyicilerin özellikleri [1]

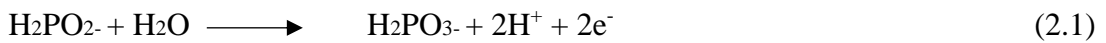
İndirgeyici Türü	Molekül Ağırlığı	Ekivalent Ağırlığı	pH Çalışma Aralığı	E0 Volt
Sodyum Hipofosfit	106	53	4-6	0.499
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O			7-10	1.57
Bor Hidrür NaBH ₄	38	4.75	12-14	1.24
Dimetilamino Boran (CH ₃) ₂ NHBH ₃	59	9.8	6-10	-
Hidrazin N ₂ H ₄ .H ₂ O	32	8.0	8-11	1.16

İndirgeyici maddenin gücü redoks potansiyel değeri ile belirlenir. Kimyasal indirgenmenin gerçekleşmesi için bu değer metal/metal iyon çiftinin redoks potansiyel değerinden daha negatif olmalıdır. Aynı zamanda indirgeyici ve indirgenecek metal iyonları arasında çok büyük potansiyel fark bulunmamalıdır. Örneğin E= -1,57 V potansiyel değerine sahip hipofosfitin, E= 0,34 V potansiyele sahip bakır yerine E= -0,25 V potansiyel değerine sahip nikeli indirgemesi daha idealdir [14].

2.2.2.1. Sodyum hipofosfit

Hipofosfit banyoları yüksek kaplama kabiliyeti, kararlı ve banyo kontrolü basit olmasından dolayı ticari olarak pek çok alanda tercih edilen bir akımsız kaplama türüdür.

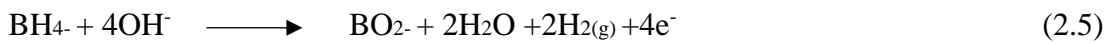
Akımsız nikel fosfor kaplama mekanizmaları hala iyi anlaşılmış durumda değildir. En yaygın olarak kabul gören mekanizmalar şu denklemlerle ifade edilir:



2.2.2.1. Sodyum borhidrür

Akımsız nikel kaplamalar için varolan en güçlü indirgeyicidir. İndirgenme verimi sodyum hipofosfit ve dimetilamino borana göre daha yüksektir. Verimliliğinin yanı sıra ekonomik olarak da tercih sebebi olan borhidrür iyonları asit veya nötr çözeltilerde kolayca hidrolize olur ve kaplama banyosunda nikel iyonlarının varlığında kendiliğinden nikel borür üretir. Bu nedenle çözeltiyi kontrol altında tutmak önemlidir. Belirli pH aralıklarında nikel borür oluşumu bastırılır. Genellikle alkali banyolar için uygun bir indirgeyicidir [13].

Akımsız kaplamalarda bor hidrürün indirgenmesi sırasında oluşan reaksiyonlar;

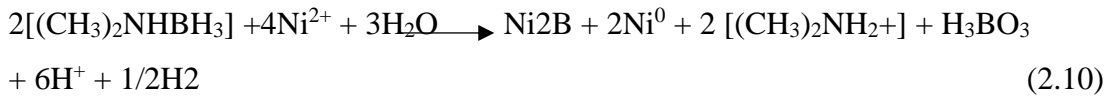
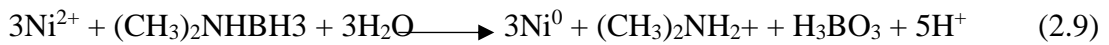


Kaplama banyosunda oluşan redüksiyon reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir [4]:



2.2.2.2. Dimetilamino boran

Akımsız nikel kaplamalarda amino borun ticari kullanımını genellikle dimetilen boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, (DMAB) ile sınırlıdır. DMAB, bor atomuyla bağlanmak için sadece üç aktif hidrojene sahiptir, böylece teorik olarak tüketilen her bir DMAB molekülü için üç nikel iyonu indirgenir (her bor hidrür teorik olarak dört nikel iyonunu indirger). Nikel iyonlarının DMAB ile indirgenmesi aşağıdaki denklemlere göre açıklanmaktadır:



Yukarıdaki reaksiyona ek olarak, DMAB hidroliz ile tüketilebilir: Asidik:



Alkalin:



Nikel redüksiyonunun teorik ifadeleri deneysel bulgularla desteklenmemektedir. Yapılan çalışmalar yaklaşık olarak bir molekül DMAB'ın bir molekül nikel iyonunu indirgediğini göstermektedir [1].

2.2.3. Kompleks yapıcılar

Kompleks yapıcılar, kendiliğinden galvanik bir hadiseyle gerçekleşen metal redüksiyonunun ve birikiminin kontrol altına alınabilmesi, metali kompleksleştirerek çökme tehlikesini ortadan kaldırmak amacıyla akımsız kaplama banyolarında kullanılır. Banyolara 0,2 molar konsantrasyonuna kadar kompleks yapıcılar eklenebilir. Kompleks yapıcılar serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltarak kararlı nikel kompleksleri oluşturur. Kompleks yapıcılar kaplamaları mekanik ve diğer

özellikleri açısından önemli ölçüde etkilediğinden kontrollü kullanım gerektirmektedir [14].

İlk zamanlarda kompleks oluşturucu olarak glikolik, sitrik ve asetik asit tuzları kullanılmıştır. Günümüzde daha çok dikarboksilatlar kullanılmaktadır. Süksinik, glutamik, laktik, propionik ve aminoasetik asit bunlar arasında sayılabilir. Genelde kompleks oluşturucuların varlığı, laktik asit dışında metalin indirgenme hızını düşürür [12].

2.2.4. Stabilizörler

Akımsız kaplamaların sürekli ve kendiliğinden gerçekleşmesi kaplamalarda sorunlara yol açar. Akımsız kaplamalar termodinamik olarak kararsızdır ve yüzey aktive edildiği sürece kaplama oluşturulabilir. Bu sorunları minimize etmek için stabilizör adı verilen maddeler kaplama banyosuna ilave edilir. Bu maddeler metal ya da metal olmayan yapılar olabilir [14].

Stabilizörler zayıf asit çözeltilerinde nikel iyonlarının hidroksitlerle bağlanıp çökme eğilimini engeller. Oluşabilecek bu nikel hidroksit vb katı parçacıklar çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket edebilir. Bu nedenle çekirdeklenme bölgelerinin önlenmesi amacıyla kadmiyum, kurşun, kalay, bizmut, molibdat, iyodat ve tiyoüre gibi stabilizörler kullanılmaktadır [12-14].

Kaplama banyosuna eklenecek stabilizör miktarı çok dikkatli ayarlanmalıdır. Çok az konsantrasyonlarda ilave edilen stabilizör herhangi bir etki oluşturmazken, çok yüksek konsantrasyonda ilave edilmesi durumunda da metal çökme işlemini başlatmayı zorlaştıracaktır. Stabilizör konsantrasyonu, nikel iyon konsantrasyonu ve çalışma yüzey alanının banyo hacmine oranına göre ayarlanmalıdır. Kaplama yapılan tankta herhangi bir çeperinin kaplanması durumunda stabilizör konsantrasyonu artırılmalıdır [14].

2.2.5. Hızlandırıcılar

Akımsız kaplama banyosuna ilave edilen kompleks oluşturuçuların kaplama hızını fazlaca düşüşünü dengelemek amacıyla çözeltiliye hızlandırıcı adı verilen organik kimyasallar ilave edilir. Akımsız kaplamalarda en yaygın kullanılan hızlandırıcılar süksinit asit, karbonik asitler, çözünebilir flüoritler ve bazı solventlerdir [12-15].

2.2.6. pH tamponlayıcıları

Akımsız kaplamalar dar pH aralıklarında çalışırlar ve bu özelliklerinden ödün verilmemesi gerekir. Bununla birlikte metal birikimi esnasında daima hidrojen çıkışı gözlemlenir. Hidrojenin sistemi yani çözeltiliyi terkedişiyile hidrojen iyonlarının azalmasından dolayı banyo alkalileşecektir. Bazı durumlarda metal iyonlarının kompleksleşmesiyle de pH değişimleri gözlenebilir ve bu durum süreci değiştirebilir. Bu etkilerin banyo formülizasyonundaki negatif etkilerini engellemek amacıyla sisteme pH tamponlayıcılar ilave edilir. Çözeltide pH tamponlayıcılar bulunduğu sürece belirgin, ani değişen pH değişimleri oluşmayacaktır [14].

2.2.7. Sıcaklık

Akımsız kaplamalarda sıcaklık kontrolü metal birikiminde en önemli kriterlerden biridir. Sıcaklık çökelme oranını ve banyo kararlılığını belirler. Çalışma koşullarında sıcaklık birkaç derece değişim gösterebilir.

Akımsız kaplamalarda sıcaklık artışıyla banyoda oluşan reaksiyonlar artış gösterir. Bu da reaksiyonların hızlanmasını ve çözeltideki bileşenlerin tüketim hızını arttıracaktır. [14].

BÖLÜM 3. AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMALAR

Akımsız kaplama uygulamalarında en yoğun şekilde uygulanan kaplama türüdür. Akımsız Ni-P kaplamalar yapısında ki fosfor bileşenine göre değişiklik gösterir. Bu Nikel fosfor (Ni-P) kaplamalar kendi içlerinde yüksek (%11-13), orta (%4-10) ve düşük (%1-3) fosforlu kaplamalar olarak sınıflandırılabilirler ve akımsız Ni-P kaplama özelliklerinin çoğu yapıdaki fosfor oranı ile doğrudan bağlantılıdır [16]. Akımsız Ni-P kaplama tekniği yüksek korozyon direnci, aşınma direnci, iyi yağlanabilirlik, yüksek sertlik ve kabul edilebilir süneklik gibi mükemmel kaplama özelliklerine sahip olduğu için birçok alanda kullanılmaktadır [17-20]. Düşük fosfor içerikli (1-3 % P) kaplama kristalindir ve iyi bir aşınma direnci fakat klorürlü ortamda düşük korozyon direnci sağlar. Orta derecede fosfor içeren kaplama (4-10 % P) daha küçük kristal boyutlara sahiptir ve yarı amorf olma eğilimi gösterir, halbuki yüksek fosfor içeren (% 11'den daha fazla) kaplamalar metalik cam gibi davranırlar. Yüksek P içeren kaplama en iyi korozyon direncini gösterir, fakat kaplama oranı oldukça yavaştır. Akımsız nikel kaplamalarda yoğunluk fosfor içeriğiyle ters orantılıdır. Düşük fosfor bileşimindeki akımsız Ni-P kaplamalarda yoğunluk 8,5 g/cm³ iken ağırlıkça %10-11 fosfor içeren kaplamalarda yoğunluk 7,75 g/cm³ civarına düşer. Elektrik ve termal özellikleri de kaplamanın fosfor bileşiminden etkilenir. Bakır gibi iletkenlere göre kaplamanın iletkenliği daha düşüktür. Fakat kaplamaların iletkenliği ısı işlemlerle 3-4 kat artırılabilir. Akımsız Ni-P kaplamalar yapışma göstermezler ve oldukça düşük sürtünme katsayısına sahiptirler. Kaplamaların sertlik değerleri ısı işlem öncesi oldukça yüksektir ve ısı işlem ile birlikte sertlik değerlerinde bir artış gözleme olasılığı yüksektir [21].

3.1. Nikel Fosfor Kaplamaların Yapısı

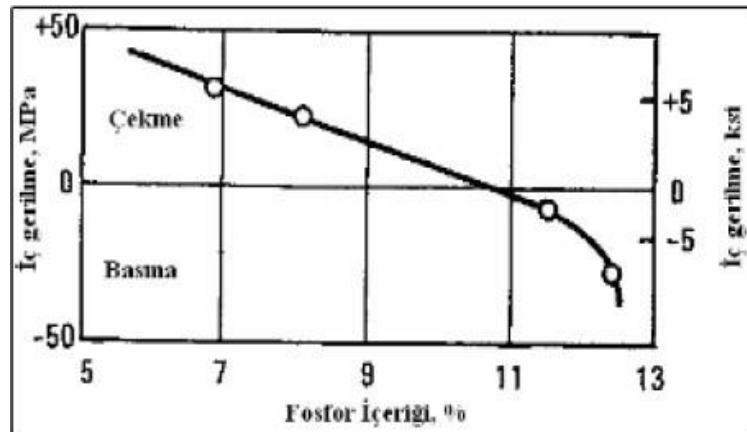
Düşük alaşımlı akımsız nikel fosfor kaplamaların mikro yapısı mikrokristal yapıdadır. Ağırlıkça %7'den daha az fosfor miktarı içeren akımsız Ni-P kaplamalarının tane

boyutunun 2 μm civarı olduğu saptanmıştır. Fosfor miktarı arttıkça, akımsız nikel-fosfor kaplamaların amorf yapıya döndüğü olduğu litatürde yer almaktadır [3].

Amorf yapıya sahip yüksek fosfor içeren akımsız nikel kaplamaların yapısında meydana gelen değişimler 300°C'nin üzerinde ısıtılma işleminin uygulanmasıyla başladığında görülmektedir. Amorf olan yapı faz dönüşümü geçirerek kristal hale gelmeye başlar, bunun ile birlikte kristalleşmenin meydana geldiği sıcaklık değişimi de gözlenir. Tane boyutu artar fakat oldukça küçük kalmaktadır. Bu değişiklikler ile birlikte kaplamada sertlik artar, süneklilik ve korozyon dayanımında bir azalma meydana gelmektedir [3].

3.2. Nikel Fosfor Kaplamalarda İç Gerilmeler

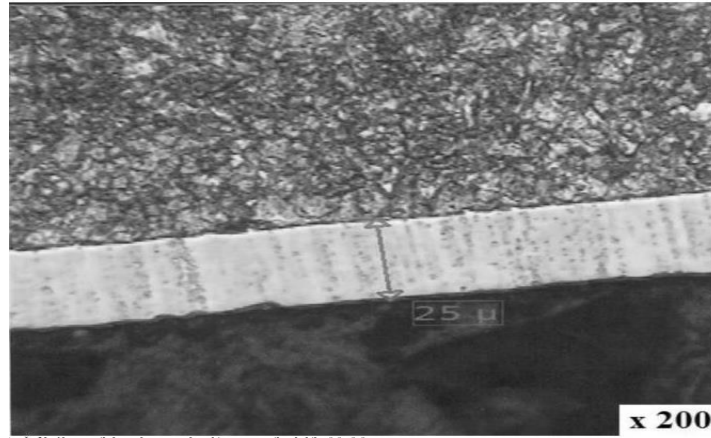
Akımsız nikel fosfor kaplamalarda iç gerilmeler iki özelliğin fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu özellikler heterojen kaplamadan doalyı meydana gelen yapısal gerilmeler ve kaplamayla numune arasındaki ısıtılma genleşme farkından oluşan ısıtılma gerilmelerdir. Bu durumlar kaplamanın kendi özellikleriyle meydana çıkacaktır. Şekil 3.2.'de fosfor içeriğiyle iç gerilmenin arasındaki değişim görülmektedir. Düşük fosfor içeren kaplamalarda yaklaşık olarak 15-45 MPa arasında çekme gerilmesi görülürken, yüksek fosfor içeren kaplamalarda ki gerilmeler sonucunda da ise poroziteler ve çatlamlar ortaya çıkmaktadır [21].



Şekil 3.1. Fosfor içeriğinin iç gerilmeye etkisi [21]

3.3. Nikel Fosfor Kaplamalarda Uniformluk

Akımsız kaplamanın ana avantajlarından biri de her yerinde aynı homojen kaplama kalınlığıdır. Akımlı kaplamalarda kalınlık 2 faktöre bağlıdır. Bunlar kaplamanın anoda yakınlığına ve parçanın duruşuna bağlıdır. Akımsız kaplamada böyle bir durumdan bahsedemeyiz. Akımsız kaplamalarda kalınlık ve birikme hızı banyoya daldırılan bütün yüzey alanlarında homojendir. Homojen kaplama özelliğinden dolayı oyuklar, delikler, kör noktalar olmak üzere bütün yüzeyler aynı ve uniform kalınlıkta kaplanacaktır. Akımlı kaplamaya göre, akımsız kaplamanın homojen kaplama avantajı sayesinde son yüzey işlemi gibi hiçbir işleme gerek kalmaz [3]. Aşağıda literatürden alınan Şekil 3.3.'de eşit miktarda kaplama kalınlığı açık bir şekilde görülmektedir [6].



Şekil 3.2. 25 μm kalınlığında uniform Ni-P kaplaması [3]

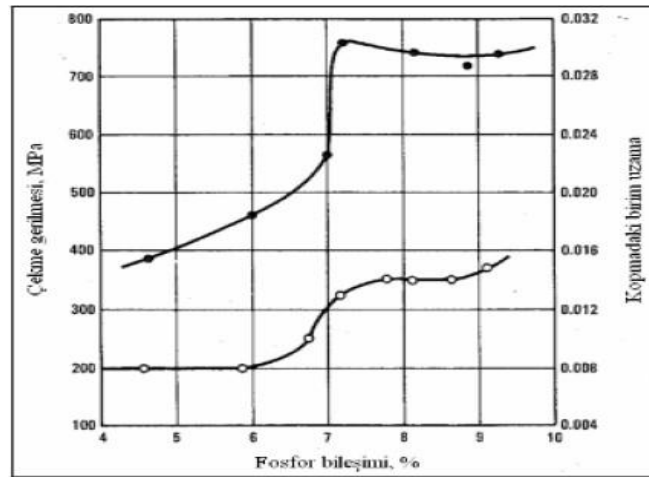
3.4. Nikel Fosfor Kaplamalarda Yapışma

Akımsız Ni-P kaplamanın yapışma özelliği pek çok metalde çok iyidir. İyi temizlenmiş metal bir yüzeyde gerçekleşen kaplama, parçaya mekanik ve metalik olarak kaplama yapışmaya başlar. Böyle kaplama yapılan bir parçanın bağ kuvveti 400 MPa civarındadır. Alüminyum ve alaşımlarının kaplanması durumunda da bağ mukavemeti 300 MPa'dan fazladır ve akımsız kaplama işleminde sonra 1-4 saat arası 130-230°C ısıtma işlemi yapmak yapışma mukavemetini artırır. Bu işlemle parçadaki hidrojen dışarı atılır ve bir miktar kaplamanın parçaya yayılması sağlanır. Pasif metallerde ve paslanmaz çelik vb katalitik olmayan parçalarda kaplama başlamaz ve iyi bir yapışma

olmaz. Belli ön işlemler yaparak kaplanan kaplamanın bağ mukavemeti en az 140 MPa'dır [3].

3.5. Nikel Fosfor Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Akımsız nikel kaplamaların mekanik özellikleri camların mekanik özelliklerine benzer özellik göstermektedir. Akımsız nikel kaplamalar düşük süneklilik yanında, yüksek elastisite modlu ve yüksek dayanım özelliğine sahiptir. Çekme gerilmesi yaklaşık 700 MPa'ın üzerindedir. Bu birçok çeliğin üzerinde bir değer gösteriri ve kaplamanın önemli hasarlara karşı dayanıklılığını göstermektedir. Fosfor miktarında mukavemet üzerindeki etkisi Şekil 3.4.'de verilmiştir [21].



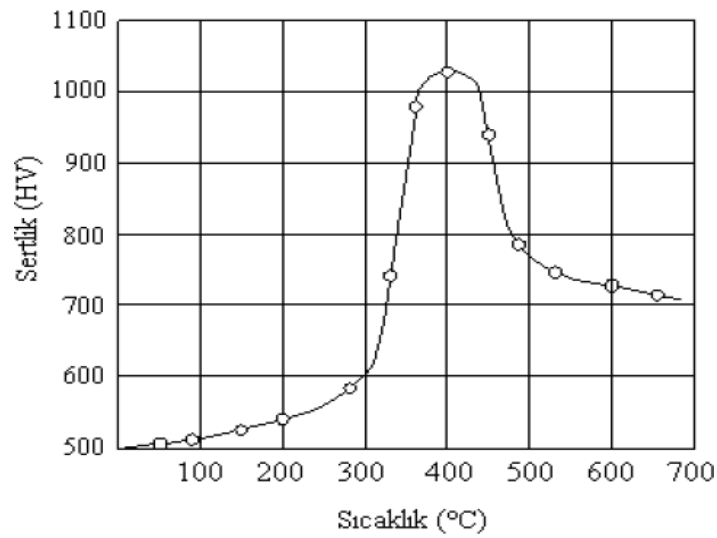
Şekil 3.3. Fosfor içeriğinin dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi [21]

Kaplamanın fosfor içeriği sünekliliğini etkiler. Uzama oranı %1-1,5 civarındadır. Kaplama çeşitleri arasında bu oran önemli olsa bile, bu pek çok metalde düşüktür. Körükler ve yaylarda tercih edilir. Sürekli eğilip bükülecek parçalarda akımsız kaplama tercih edilmemelidir. Çok fazla deformasyon sonucunda kaplmada çatlama meydana gelir ve aşınma ve korozyon direncinde düşüş meydana gelebilir. Şekil 3.4.'de görüldüğü gibi sertleştirmek amacıyla yapılan ısıl işlemler sonucunda mukavemeti ve sünekliliği azalmaktadır. 220°C'nin üzerinde yapılan ısıl işlemler sonucunda mukavemet değeri %80-90 arasında düşmekte ve bunun bir sonucu olarak

büyük bir ihtimalle süneklilik özelliği kaybolmaktadır. Düşük fosfor içeriğinde bu durum çok etkilidir [3].

3.5.1. Nikel Fosfor Kaplamaların Sertliği

Akımsız Ni-P kaplamanın sertliği ısıtılma öncesi 500-600 VHN100 civarındadır. Isıl işlemlerle birlikte kaplamanın sertliği 1100 VHN100 mertebelerine ulaşılabilir. Bu da hemen hemen sert krom kaplamaya yakın bir değerdir [23].



Şekil 3.4. Isıl işlemin sertliğe etkisi [3]

3.5.2. Nikel Fosfor Kaplamalarda Aşınma

Tablo 3.1. Kaplama çeşitlerinin aşınma değerleri [3]

Isıl İşlem 1 Saat İçin	Taber Aşınma Değerleri mg/1000		
	°C	0F	
Watts Nikel	Yok	Yok	25
Akımsız Ni-P %9	300	570	10
Akımsız Ni-P %9	500	930	6
Akımsız Ni-P %9	650	1200	4
Akımsız Ni-B %9	Yok	Yok	9
Akımsız Ni-B %9	400	750	3
Sert Krom	Yok	Yok	2

Akımsız Ni-P kaplamalar yüksek sertliğinden dolayı hem ısıl işlem yapmadan hem de ısıl işlem yapılmış haliyle üstün aşınma direncine sahiptir. Üstün aşınma direnci sayesinde akımsız nikel kaplamalar sert krom kaplama ve yüksek alaşımlı malzemeler yerine kullanılmaktadır. Yukarıda literatürden alınan Tablo 3.1.'de sert krom ve çeşitli oranlarda Nikel-fosfor içeren kaplamalar Taber aşınma deneyinde karşılaştırılmıştır [3].

3.6. Korozyon

Akımsız nikel kaplamanın avantajlarından biri kaplandığı yüzeyi dış etkilere karşı koruyan bir duvar gibidir. Amorf yapısının olması ve pasiflik özelliğinden dolayı iyidir ve birçok ortamda krom alaşımlarından veya saf nikelden daha iyi korozyon direnci sahiptir. Akımsız Ni-P kaplamalar tuzlu çözeltilere, alkalilere, petrolü ve kimyasal ortamlara, solventlere ve hidrokarbonlara karşı dayanıklıdır [6]. Korozyon genel olarak kaplamanın pasiflik özelliğinden kaynaklanır ve bu pasiflikte doğrudan fosfor içeriğinin oranından etkilenir %10 P ve daha fazla fosfor içeriğine sahip olan alaşımlar, bundan daha düşük fosfor içeriğine sahip olan alaşımlara göre korozyona daha dayanıklıdır [24].

BÖLÜM 4. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMALAR

İndirgeyici olarak aminoboran ya da borhidrür bileşikler içeren elektrolitler ile oluşturulan kaplamalar nikel bor (Ni-B) kaplamalar olarak anılırlar. Ni-B kaplamalar, Cr kaplamalara alternatif olarak üretilir. Krom kaplamalar yüksek sertlik, korozyon direnci ve estetik görünüşünden dolayı uzun sürelerdir yaygın olarak tercih edilen bir kaplama türüdür. Bununla beraber krom kaplama çözeltileri kanserojen ve toksiktir. Çevreye zarar veren bu tür kaplamalara alternatif kaplamalar aranmaktadır. Krom kaplama özelliklerine denk olacak kaplamalar hem çevreye duyarlı hem de krom kaplamaların yerini tutabilecek kadar yüksek mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdır [25].

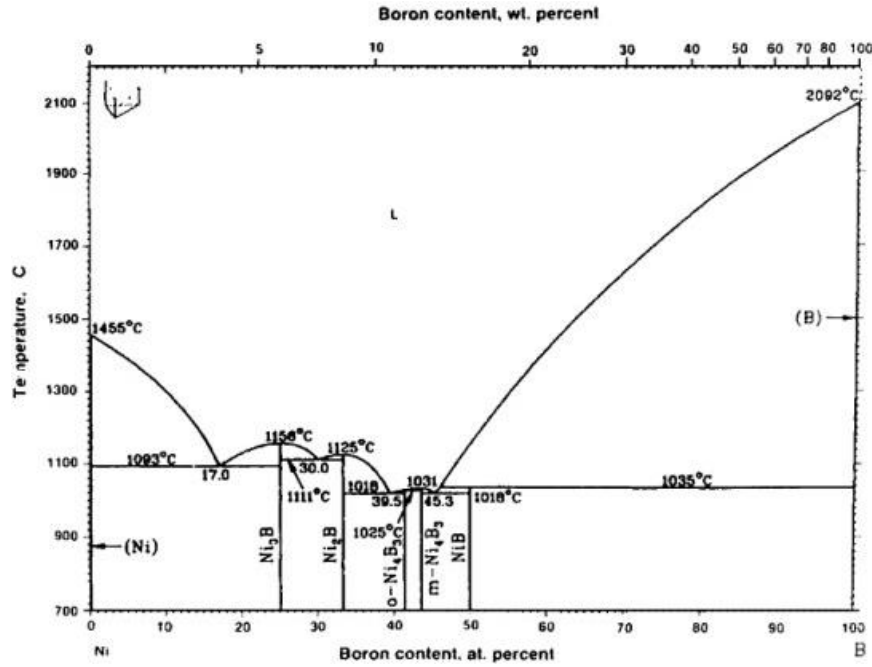
Akimsız nikel bor kaplamalar gelişmiş sertlik ve aşınma davranışları gibi özellikleriyle ilgi çekici ve gelişime açıktır. Isıl işlem uygulanmış nikel bor kaplamalar 1200 HV'ye kadar sertliğe ulaşabilir. Bu sonuç Ni-B kaplamaların krom kaplamalara alternatif olabileceği konusunda çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur [26]. Nikel bor kaplamalar ısıl işlem uygulanmadığında mikro kristal nikel ve amorf durumdaki nikel bor fazlarından oluşmaktadır. Nikel bor kaplamalardaki bor miktarı arttıkça amorflaşmada artış görülür [27].

Akimsız nikel bor kaplama mükemmel aşınma direnci ve yüksek sertlik, lehimlenebilirlik özelliği ve iyi kayganlık özelliklerinden ötürü elektrik, otomotiv kimya ve havacılık sanayiyinde kullanılmaktadır [26].

4.1. Nikel-Bor Kaplamaların Yapısı

Amorf elementler içinde bor önemli bir yere sahip olduğu için kaplamacılık sektöründe de ilgi çekici element olmuştur. Likit bor çözeltilerinin oluşturulmasındaki zorluklar nikel bor kaplama banyolarının oluşturulmasıyla aşılabilmektedir. Akimsız

Ni-B kaplamalarda sodyum borhidrür ve aminoboran gibi bor içeren redükleyiciler tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürün indirgeme oranı sodyum hipfosfitten aminoborandan daha yüksek olduğu için maliyeti düşürür [28].



Şekil 4.1. Nikel Bor Faz Diyagramı

Kaplama yapılmış haliyle akımsız nikel bor, aşırı doymuş bir alaşım ve yarı dengeli bir alaşımdır. Ni-B faz diyagramı incelendiğinde nikel bor alaşımlarının oda sıcaklığında katı çözelti durumu yoktur. Ni-B akımsız kaplamaların mikro yapısı heterojendir. Akımsız Ni-B kaplama düzlemine dik inklüzyonlar ve çatlaklar içermektedir [28].

Akımsız nikel bor kaplamalar, kolonsal yapısı sayesinde kazandığı yağlayıcılık özelliğiyle daha iyi aşınma direncine sahip olur [26]. Oluşturulan kolonsal yapının temel amacı yüzeyde oluşan pürüzlü ve sert yapı sayesinde aşınma ve sürtünmeyi azaltmaktır. Kolonsal yapılar karnabahar denen bir morfolojiyle ifade edilmektedir [23, 29, 30].

Akımsız nikel bor kaplamaların en büyük dezavantajlardan biri yüksek masraflı ve nikel fosfor kaplamalara göre korozyon direncinin daha düşük oluşudur [26].

4.2. Akımsız Nikel Bor Banyo Türleri

4.2.1. Asidik nikel bor banyoları

Asidik nikel bor banyolarında indirgeyici olarak genelde dimetil amino boran kullanılmaktadır. Bu banyolarda DMAB indirgeyici içerikleri %0,1 ile %4 arasındadır. Asidik nikel bor banyolarının temel avantajı bu banyoların kararlı oluşu ve oluşan kaplamanın 1350 °C'lik ergime derecesine sahip olmasıdır [10].

%1 bor içeriğine sahip nikel bor kaplamalar iyi derecede lehimlenme özelliklerine sahiptir. Asidik akımsız nikel bor banyolarında çalışma koşulları genellikle 5-6 pH'ında, 50-60° C sıcaklığında olup, saatte 15-20 µm civarında kaplama kalınlığı elde edilmektedir [10].

4.2.2. Alkali nikel bor banyoları

Alkali nikel bor banyolarında indirgeyici olarak amino boranlar ve bor hidrürler kullanılabilir. Bu indirgeyicilerden amino boranlar ağırlıkça %0,2 ile %4, bor hidrür ise ağırlıkça %4 ile %7 arasında bor ihtiva ederler. 20-90 °C arasında geniş bir çalışma sıcaklığına sahiptirler. Daha yüksek sıcaklıklarda banyo kararsızlaştığından çoğunlukla soğuk banyolar tercih edilmektedir.

Alkali banyolarda amino boranların kaplama hızları oldukça düşüktürolup nikel hidroksit çökeltilerinin oluşumunu kontrol edebilmek için etilen diamin gibi kompleks yapıcı maddeler kullanılır.

Alkali nikel bor banyolarında çalışma koşulları çoğunlukla yüksek pH'larda, 25-35° C sıcaklıklarında, saatte 7-12 µm kaplama kalınlığı oluşacak şekilde olmaktadır [10].

4.3. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri

Akımsız nikel kaplama yöntemi nikel bor kaplamaların üretimi için oldukça verimli bir yöntemdir. Banyo formülüne bağlı olarak bor oranı ağırlıkça %0,1 ila 10 arasında değişebilir. Akımsız olarak kaplanmış nikel bor kaplamalar üniform, sert, nispeten kırılğan, yağlı ve kolay lehimlenebilir. Isıl işlem görmüş Ni-B kaplamaların sertliği sert kroma kıyasla çok yüksektir. Aşınmaya karşı mükemmel dirençlidir. Nikel bor kaplamalar Nikel fosfor kaplamalara göre daha pahalı, ancak korozyon dirençleri daha düşüktür.

Nikel Bor kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir [10].

Tablo 4.1. Akımsız nikel bor kaplamaların tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri [10]

	%0,5-1 B	%3-5 B
Mikro Yapı	Kristalin	Mikro kristalin ve Amorf
İç Gerilim (MPa)	+500	+110
Ergime Sıcaklığı (°C)	1440	1170
Yoğunluk (gm/cm ³)	8,6	8,25
Termal Genleşme katsayısı (mm/m°C)	-	12,1
Elektrik direnci (ohm-cm)	10	89
Termal İletkenlik (W/cm-K)	-	-
Özısı (J/kg-K)	-	-
Gerilme Mukavemeti (MPa)	-	110
Süneklik (Uzama) (%)	-	0,2
Elastik Modülü (GPa)	-	120

4.4. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Fiziksel Özellikleri

Isıl işlem, kaplamanın mikro yapısını dolayısı ile kaplamanın mekanik özelliklerini değiştirmektedir. 250°C'nin üzerindeki yapılan ısıl işlemlerde kaplama yapısında Ni-B fazı teşekkül etmeye başlamaktadır. 380°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemde ise kaplama tamamen kristal hale gelmektedir. Kaplamaya ısıl işlem yaparak

yapısında görülen bu tür değişimlerin kaplama bileşimindeki bor içeriğinden önemli etkilendiği belirtilmiştir [1, 25-28, 32].

Kaplama sertliğinin ısıtıl işlem sonrası artmasının nedeni ısıtıl işlem sırasında Ni_2B , Ni_3B gibi seramik özellik gösteren intermetalik fazların oluşmasıdır. Aynı zamanda ısıtıl işlem sonrası yapıda oluşan mikro çatlakların sertliği artırıcı etkisi de vardır [28, 30]. Isıtıl işlem kaplamalarda sürtünme katsayısını da düşürmekte, aşınma özelliklerini geliştirmektedir [2, 33].

Akımsız nikel bor kaplanmış malzemelerin ergime noktası saf nikel kaplanmış numunenin ergime noktasından daha düşüktür. Nikel bor kaplamaların ergime noktası bor oranı ve indirgeyici türüne göre değişmektedir. %5 Sodyum bor hidrür ile indirgenmiş nikel bor kaplamaların ergime noktası 1080 °C iken DMAB ile indirgenmiş banyolardan elde edilen kaplamaların ergime sıcaklığı yaklaşık 1350-1360 °C arasındadır [10].

4.4.1. Akımsız nikel bor kaplamaların mekanik özellikleri

Ni-B kaplamaları, yüksek sıcaklıklarda aşınmaya daha dayanıklılık eğilimindedir ve bu nedenle bu koşullar altında daha yaygın şekilde kullanılır. Aynı zamanda ısıtıl işlem uygulanmış nikel bor kaplamalar daha yüksek sertliğe sahiptir. Isıtıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir [10].

Tablo 4.1. Akımsız nikel bor kaplamalarda ısıtıl işlemin sertliğe etkisi

Ağ. % B içeriği	Isıtıl İşlem Öncesi (HV0,1)	Isıtıl İşlem Sonrası (HV0,1)
% 1-5 B	700	1280
% 5-10 B	570	1120

Akımsız nikel bor kaplamalar lehimlenebilirlik özelliğine sahiptir. Özellikle elektronik uygulamalarda kullanılan alüminyum gibi hafif metaller üzerinde kullanılabilirler [10].

4.4.2. Akımsız nikel bor kaplamalarda aşınma direnci

Akımsız nikel kaplamalar yüksek mekanik özellikleri dolayısıyla aşınma uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kaplamalar yüksek sertlik ve aşınma direnci ile tanımlanırlar. Özellikle ısıtılmış işlem uygulanmış nikel ve nikel alaşım kaplamalar sert krom kaplamalarla karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir.

Vitry ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada alüminyum altlık üzerine yapılan akımsız nikel bor kaplamaların yüzeye iyi tutunduklarını keşfetmiştir. Yapılan aşınma uygulamaları sonucunda benzer şekilde kaplanmış bir çelik parça yerine akımsız nikel bor kaplanmış alüminyumun da kullanılabileceği keşfedilmiştir. Akımsız nikel bor kaplanmış bir numunenin aşınma mekanizması mikro yapısında görülen kolonsal yapılar ile adhezif aşınma olarak ifade edilmiştir. Kolonsal yapıların varlığı nikel bor kaplamaların yağlayıcı özelliğinin ortaya çıkmasını ve aşınma davranışlarının iyi olmasını sağlamıştır. Kolonsal yapılarla oluşan pürüzlülük aşınma direncini artırıcı etki gösterir. Akımsız nikel kaplamaların aşınma mekanizması hem adhesif hem abrazyon aşınma olarak tanımlansa da akımsız nikel bor kaplamalarda bu durum karşı yüzeyden aşındırmalar yapılmasından dolayı adhezif olarak adlandırılmıştır. Isıtılmış işlem sonrası nikel bor kaplama yüzeyi daha fazla sertleşmekte ve aşındırıcı etkisi de artmaktadır [23, 29, 30, 34].

4.4.3. Akımsız nikel bor kaplamalarda korozyon direnci

Akımsız nikel kaplamaların popüler bir uygulama olmasının nedeni korozyon ortamlarında olan üstünlüğünden kaynaklanmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar çelik ve alüminyumdan daha soy yapıya sahiptir. Gözeneksiz oluşu nedeniyle korozyona karşı bariyer bir kaplama oluşturur. Akımsız nikel ve nikel bor kaplamalar amorf yapıları nedeniyle korozyona karşı dirençlidirler. Tablo 4.2.'de Ni-B kaplamaların farklı ortamlarda korozyon dirençlerini göstermektedir [10].

Isıtılmış işlem öncesi ve sonrası XRD fazları incelendiğinde ısıtılmış işlem öncesi amorf halde bulunan nikel bor fazlarının ısıtılmış işlem sonrasında kristaline dönüştüğü

gözlemlenmiştir. Oluşan bu kristalin fazlar tane sınırlarını arttırdığından ısıtma işlemi uygulanmış nikel bor kaplamaların korozyon direnci düşer. Tablo da ısıtma işlemi öncesi ve sonrası akımsız nikel bor kaplamaların potansiyel değerleri verilmiştir [23]. Isıtma işlemleri halinde çoğunlukla amorf yapıya sahip akımsız nikel bor kaplamalar 450°C’de 1 saat bekletildiğinde Ni₃B ile Ni₂B fazlarının oluşumuyla yapıda kristalleşme görülmektedir. Bu kristalleşme ile yapısal hatalar da ortaya çıkmakta ve bu nedenle de korozyon direnci düşmektedir [27].

Tablo 4.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların bazı ortamlardaki korozyon direnci [10]

Ortam	Ni-B (%4-5 B)
Asetik Asit	84
Aseton	Korozyona uğramaz
Amonyak %25	40
Amonyum Nitrat % 20	Çok hızlı
Amonyum Sülfat	3,5
Sitrik Asit	42
Etilen Glikol	0,2
Formik Asit % 88	90
Fenol % 90	Korozyona uğramaz
Fosforik Asit % 85	Çok hızlı
Sodyum Karbonat	Korozyona uğramaz
Sodyum Sülfat %10	11

Tablo 4.3. Isıtma işlemi öncesi ve sonrası akımsız Ni-B kaplama korozyon karakteristiği

Isıtma İşlem Durumu	E _{corr} (mV)
Isıtma işlemi Öncesi Akımsız Ni-B Kaplama	-568,4
Isıtma işlemi Sonrası Akımsız Ni-B Kaplama	-576,1

BÖLÜM 5. AKIMSIZ ÇOK ALAŞIMLI KAPLAMALAR

Akımsız kaplama metodu, alaşımlı kaplamaların üretilmesi için de çok kullanılır. Üçlü ve dördü alaşımlar literatürde çoklu alaşımlar olarak geçmektedir [35]. Bazı Ni-Co-P, Ni-Fe-P ve Ni-Co- Fe-P gibi çoklu alaşımlar üstün manyetik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Molibden içeren üçlü alaşım (Ni-Mo-B) sistemleri iyi lehmlenebilirliğe sahiptir (%17 Mo, %0,3 B). Ferromanyetik özelliğinden dolayı da elektronik endüstrisinde kullanılabilir. Tungsten (%10 W) içeren üçlü alaşımlar, kaplamanın sertlik ve korozyon direncinde bir artış sağlamaktadırlar. Ağırlıkça %40'a kadar kalay (Sn) içeren alaşımlar ise iyi korozyon direncine sahip malzemeler olarak kabul edilir. Genellikle çok alaşımlı kaplamalar, eşsiz kimyasal ve yüksek sıcaklık direnci veya elektriksel, manyetik veya manyetik olmayan özelliklerin gerekli olduğu uygulama alanlarında kullanılırlar. İstenilen fiziksel ve mekanik uygulamalar için farklı alaşımlar kaplanır ve alaşımın seçimi, uygulamalara ve ekonomik hususlara bağlıdır. Akımsız çok alaşımlı kaplamaların özellikleri Tablo 5.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 5.1. Akımsız metalik alaşım kaplamaların özellikleri ve türleri.

Korozyondan Direnci	Ni-P, Ni-P-Mo, Ni-Sn-P, Co-P, Co-P-Mo, Ni-Cu-P
Aşınma Direnci	Ni-B, Ni-B-Tl, Ni-B-Mo, Ni-B-Sn, Co-P, Co-P-W, Co-B, Ni-P-SiC, Ni-P-WC (dispersion)
Manyetik Özellik	Au-Ni, Au-Co; Ni-Co-P, Ni-Co-B, Ni-Fe-P
Lehmlenebilirlik	Sn-Pb, Ni-P
Yüksek sıcaklık	Co-W-B, Ni-Re-P

Yüksek fosfor içeren (ağ. %10 P) kaplamalara Sn (ağ. %1-2) veya Cu(ağ. %3-4) ilavesi, amorf akımsız Ni-P çökeltilerinin kristalleşme sıcaklığını artırmaktadır. Bunlara ek olarak; Ni-P kaplamaya tungsten ilavesi, termal kararlılığı ve mekanik özellikleri etkili bir şekilde geliştirmektedir. Akımsız Ni-W-P banyolarına bakır veya kalayın ilavesi, kristalitesi artmış dördü Ni-W-Cu-P ve Ni-W-Sn-P çökeltileri ile

sonuçlanmaktadır [10, 36, 37]. Akımsız Ni-W- P kaplamalar, biyodizel depolarını korozyon saldırılarından koruyan potansiyel bir malzeme olarak kullanılabilir [38].

Duhin ve arkadaşları paladyum sitrat ile aktive olan aminopropiltrioksolan (APTS) kullanarak p-tipi Si (100) üzerinde Ni alaşımlarının (Ni-P, Ni-W-P, Ni-W-B) akımsız kaplaması ile NiSi tabakalarını geliştirmek için yeni bir yöntem önermişlerdir. Akımsız Ni kaplama, NiSi ince katmanlarının geliştirilmesi için uygun bir kaplama yöntemidir. APTS aktivasyon işlemleri ile akımsız kaplama ve ilişkili silanizasyon sıvı fazdan yapılabilir. Bu işlem nispeten basittir ve vakum biriktirme sistemi gerektirmez. Buharlaştırma ve püskürtme tekniği ile karşılaştırıldığında daha basit ve daha düşük maliyetli bir süreç sunar [39].

5.1. Akımsız Ni-W-P Kaplamalar

Akımsız nikel-fosfor kaplamalar bugüne kadar akımsız kaplama alanından hem ticari olarak hem de akademik araştırma bakımından en fazla üstünde durulan kaplama konusudur. Ni-W-P üçlü alaşım akımsız kaplama sistemi ise 1963 yılında Pearlstein ve Weightman tarafından ilk olarak öne sürülmüştür. O tarihten itibaren, akımsız Ni-W-P kaplamalar hakkında pek çok araştırma yapılmıştır. Akımsız kaplamanın fosfor içeriği ve tungsten içeriği, banyodaki sodyum sitrat ve sodyum tungstat miktarlarına göre ve banyonun pH değerine göre farklılık gösterir. Akımsız Ni-W-P kaplamaların yapısı akımsız Ni-P kaplamalarının yapıyla karşılaştırdığımızda daha düşük fosfor içeren amorf bir yapı sergiler. Akımsız Ni-P kaplamalarda fosfor miktarının az olması yapının mikro kristalin olarak görünmesini sağlar. Akımsız Ni-P kaplamalara Wolfram eklenmesi kaplamaya aşınma, termal kararlılığı, elektrik direnci gibi özellikleri üzerine etkileri literatürde yer almaktadır.

Tsai ve arkadaşları 420 paslanmaz çelik üzerine akımsız Ni-W-P çoklu alaşım kaplama uygulayarak kaplamanın mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlamıştır. Akımsız Ni-P kaplamaya tungsten ilavesinin termal özelliklerini pozitif yönde etkilediği ortaya çıkmıştır. Akımsız Ni-P kaplamaya tungsten ilavesinin aynı zamanda kaplama yapısında çatlak oluşumunu engellediği sonucuna da varılmıştır

[40]. Diğer bir çalışmada Ni-P kaplamaya W ilavesinin amorf özellik ve paramanyetik özellik kazandırdığı belirlenmiştir [41].

Balaraju ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise tungsten katkısı ile kaplamanın tane boyutunun arttığı ve fosfor içeriğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ni-W-P kaplamanın korozyon direncinin de önemli bir oranda arttığı görülmüştür [37].

Akımsız Ni-P ve Ni-W-P alaşım kaplamaların faz dönüşümleri ve mikro yapısının incelendiği bir çalışmada wolfram eklentisinin kaplamanın fosfor içeriğinde azalma, azalan fosfor içeriği ise kaplama yapısının kristalin bir hale dönüşmesini sağlamıştır. Ayrıca tungsten katkısının kristalizasyon sıcaklığını arttırdığı da gözlemlenmiştir. Akımsız Ni-P ve Ni-W-P kaplamalara yapılan ısıl işlemler ile iki kaplamada da kristallenme ve tane büyümesine yol açmıştır [42].

Bazik sitrat banyosu kullanılarak yapılan bir çalışmada Ni-W-P kaplamalar elde edilmiş, wolfram ve nikel kaynağı olarak sodyum tungstant ve nikel klorür, redükleyici olarak ise sodyum hipofosfit kullanılmıştır. SEM görüntüleri alaşım kaplamanın nodüler bir yapı sergilediğini göstermiştir. Alınan sertlik ölçümlerinde de wolfram katkısı bariz bir şekilde görülmüştür [43].

Alüminyum üzerine Ni-W-P akımsız kaplama yapılan başka bir çalışmada wolfram katkısı ile kaplamanın bölgesel deformasyona karşı atomik bağlanma kuvvetlerinin ve termal kararlılığının iyileştirildiği görülmüştür. Ayrıca Ni-P kaplamalara oranla sertlik değerleri artmıştır. Böylece wolfram katkısı ile akımsız Ni-P kaplamaların özelliklerinde değişim gerçekleştiği görülmüştür [44].

Zhang ve arkadaşları bazik sitrat banyosu kullanarak AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uyguladıkları Ni-W-P alaşımında yapıda kaba tanelerin olduğunu ve kaplamada %4,5 W bulmuşlardır. Yapılan testler ışığında akımsız üçlü alaşım kaplamanın magnezyum alaşımını korumada korozyon dayanımı bakımından güzel sonuçlar verdiği ortaya çıkmaktadır [45].

Akımsız Ni-P kaplamalara ısıl işlem yaparak sertliğinin artması yaygın bir uygulamadır. Ancak yapıya ısıl işlem uygulamanın gereğinden fazla yapılması durumunda sertliğin düşmesi ve buna bağlı olarak tane büyümesi gerçekleştiği görülmektedir. Bu noktada kaplamaya üçüncü element eklemek ısıl işleme alternatif olarak gerçekleşmektedir. Palaniappa ve Seshadri yapmış olduğu çalışmada akımsız Ni-P kaplamalara wolfram eklemenin sağlayacağı avantajları incelemiştir. Farklı miktarda sodyum tungstanat eklenerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda wolframın kaplama içindeki fosfor miktarını düşürdüğü, bunun yanında aşınma direnci arttırdığı gözlemlenmiştir [46].

Bir çalışmada akımsız Ni-P kaplamalara tungsten eklenmesinin kaplamanın aşınma direnci ni iyileştirdiği gösterilmiş olup, genelin aksine ise wolfram etkisinin sertlikte herhangi bir değişim meydana getirmesi gözlemlenmemiştir [47].

Yong-Jun ve arkadaşları alüminyum altlıklar üzerine akımsız Ni-W-P kaplamalar yapmış ve kaplamaların morfolojik ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen verilere bakacak olursak, Ni-W-P kaplamanın alüminyum altlık ile uyum içerisinde olduğu ve çatlak sıkıntısının oluşmadığı gösterilmiştir. W'ın kaplamanın P içeriğini düşürdüğü ve daha amorf bir yapıya sergilediği, kaplamaların yüksek termal kararlılığın yanında yüksek sertlik değerleri, çok iyi aşınma dayanımı ve korozyon direnci gösterdiği ifade edilmiştir [48].

5.2. Akımsız Ni-W-B Kaplamalar

Akımsız Ni-B kaplamalar, akımsız Ni-P kaplamalara göre çok daha yeni olduğu için bu alanda yapılan çalışmalar karşımıza çok fazla çıkmamaktadır. İkili alaşımlara üçüncü bir alaşım elementi katılması konusunda Ni- B sistemleri içinde Ni-P sistemleri ile aynı durum söz konusudur. Bundan dolayı akımsız Ni-P kaplamalara göre akımsız Ni-W-B kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar daha azdır.

Drovosekov ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Ni-W-B alaşım kaplamaların bileşiminde banyo ve sıcaklık bileşenlerinin gösterdiği etki

incelenmiştir. Çözeltiye wolfram ilavesi ile kaplamanın bor içeriğinin azaldığı ve kaplama yapısının amorf olarak kaldığı gözlemlenmiştir. Wolfram içermeyen aynı banyo ile gerçekleştirilen kaplamanın yapısı ise kristalin olarak karşımıza çıkmaktadır. Isıl işlem ile birlikte akımsız Ni-W-B kaplamanın yapısında nikel borür fazlarının oluştuğu görülmüştür. Isıl işlem öncesi ve sonrasında kaplama manyetik olmayan karakter göstermektedir [49].

Osaka vd bir çalışmada ise bakır bağlantı teknolojisinde kullanarak Si wafer üzerinde Cu (100 nm) / Ta (30 nm) / SiO₂ (500 nm) katman bulunan malzemeler üzerine akımsız çok alaşımlı Ni-W- B kaplama yapmışlardır. Bu çalışmalar doğrultusunda banyoya sodyum tungstenat katkısının akımsız Ni-B kaplamanın termal kararlılığı kötü etkilediği sonucuna varılmıştır [50].

Bir çalışmada NiSi bağlantıları oluşturmak için yeni bir metot geliştirilmiştir. Ni-W-B kaplamalarda wolfram ve bor kaynağı olarak tungstenik asit ve DMAB kullanılmış olup, oldukça yüksek oranda (% 19-21) wolfram içeriğine ulaşılmıştır. Bu kadar yüksek wolfram konsantrasyonu yapıda yüksek iç gerilmeye neden olmuştur. [39].

2010 yılında yayınlanan bir yüksek lisans tezinde Akımsız Ni-W-B kaplamaların kaplama kalınlığı Ni-B kaplamalara göre daha fazla çıkmıştır. Ancak aynı paralellikte W katkısının sertliğe olan etkisinde akımsız Ni-B kaplamaya göre beklenen artış gerçekleşmemiştir. Farklı sıcaklık ve pH değerleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda iki kaplamanında artan sıcaklık ve pH ile kaplama kalınlığının arttığı sonucun varılmıştır. Fakat kaplamaların sertlik değerlerinde bir değişim meydana gelmemiştir. Akımsız Ni-B-W ve akımsız Ni--B kaplamalara 300°C', 400°C' ve 450 °C'de ısıl işlem yapılmış olup, kaplamaların faz dönüşümleri incelenmiştir. Isıl işlem öncesi kaplamalar amorf haldedir. 300 °C' de yapılan ısıl işlem sonucunda akımsız Ni-B kaplamaların amorf yapıyı koruduğunu, Ni (111) düzlem pikinin şiddetini arttığı ve diğer Nikel pikleride daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir. 400°C' ve 450 °C' yapılan ısıl işlem sonucunda ise nikel tamamı kristalin bir fazdadır ve Ni₃B ve Ni₂B fazlarının da oluşumları gözlemlenmiştir. Akımsız Ni-B-W kaplamalara yapılan ısıl işlem uygulamaları neticesinde akımsız Ni-B sistemine temel olarak benzer olmakla birlikte borürlerin çökeltme sıcaklığı konusunda farklılık göstermektedir.

Oluşan Ni₃B ve Ni₂B fazları akımsız Ni-B kaplamalarda 400 °C sonrasında oluşsada, akımsız Ni-B-W kaplamada ancak 450 °C' de görülmektedir. Bu bakımdan kaplamalardaki tungsten ilavesinin ısı işlem esnasındaki faz dönüşümü esnasında borür bileşiklerinin çökmesini geciktirdiği savunulmuştur. Eraslan akımsız Ni-B kaplamalara tungsten eklenmesinin aşınma özellikleri üzerinde pozitif bir katkısı olduğunu savunmuştur [51].

5.3. Akımsız Ni-Cu-P Kaplamalar

Ni-Cu-P, standart Ni-P alaşımına kıyasla yüksek korozyon direncine ve yüksek süneklığe sahiptir [52, 53]. Üç bileşenli akımsız Ni-P kaplamada birlikte çökme, kaplama özelliklerini etkiler. Akımsız Ni-P kaplamaya Cu ve Sn'ın dahil edilmesi amorf halin termal stabilitesini artırır, paramanyetik bir davranışın korunmasını sağlar ve korozyon direncini artırır [54]. Kaplamadaki Cu içeriği % 17,2 olduğunda, Ni-Cu-P çökeltilerinin anti korozyon performansı en iyi düzeydedir [55]. Ni-Cu-P sistemine Cu ilavesi, nikelin seçici çözünmesini hızlandırmakta ve böylece kaplamanın yüzey tabakasında P ve Cu elementlerinin zenginleşmesine neden olmaktadır. Pasivasyon tabakası nikelin çözünmesini ve yığın çözeltiye doğru Ni²⁺'nin difüzyonunu engeller. Böylece Ni-Cu-P kaplamanın korozyon direnci artar. Bu kaplama pratik baca gazı yoğunlaşması ve ısı esanjöründeki potansiyel uygulamalar için kullanılır [56].

Yumuşak çelik üzerindeki melez çok tabakalı Ni-Cu-P/Ti/TiN çökelti, üzerinde sadece Ni-Cu- P olan ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayısı ve nano sertlik bakımından geliştirilmiş mekanik davranışa sahiptir. Bu nedenle, hibrit çok tabakalı kaplamaların bu türü, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerin aynı anda iyileştirilmesi özelliğine sahip olabilir [57].

5.4. Akımsız Ni-Fe-P Kaplamalar

Wang kompleks yapıcı bir madde olarak sodyum sitrat ve bir tampon madde olarak borik asit kullanarak Ni-Fe-P alaşımlarıyla kaplamıştır [58]. Dmir sülfatlı bileşik alaşımın çökmesi üzerinde engelleyici bir etki yapmış ve demir yüzdesi yüksek değere ulaşamamaktadır. Nitekim Fe yüzdesinin ağırlıkça %15,6'dan az olduğu

gözlemlendi. Kaplamanın Fe içeriği arttıkça ve P miktarı azaldığında mekanik özelliklerine artı yönde katkı sağlamaktadır.

5.5. Akımsız Ni-Zn-P Kaplamalar

Üçlü akımsız Ni-Zn-P alaşım kaplaması, yeni bir tip kurşunsuz lehim ve Ni-8Zn-8P kaplama filmi ile reaksiyona giren alt katman metalleştirme (UBM) ile Ni-P kaplamadan daha iyi termal kararlılık sergilemektedir. Bu üçlü Ni-Zn-P filmi, UBM uygulaması için geleneksel olarak kullanılan Ni-P veya Au/NiP kaplama için bir alternatif olabilir [59].

5.6. Akımsız Ni-Co-P Kaplamalar

Pang ve arkadaşları c-aminopropyltriethoxy silane (APTES) kullanarak uçucu kül cenosferleri (FAC'ler) üzerindeki akımsız Ni-Co-P kaplama için bir ön-muamele işlemi hazırlanmış ve bu da alaşım kaplamaların sürekliliğini ve homojenliğini önemli ölçüde arttırmıştır. Birikme oranı NiSO₄/CoSO₄, sodyum hipofosfit konsantrasyonu ve kaplama banyosunun pH'ına bağlıdır ve Ni²⁺/Co²⁺'nin mol oranı arttıkça, akımsız Ni-Co-P birikimlerinin kaplama hızının arttığı saptanmıştır. Banyodaki NaH₂PO₂ konsantrasyonunun ve banyonun pH'nın artması da kaplama hızını artırmaktadır. Biriken Ni-Co-P kaplamalar amorf olarak birikmekte ve kobalt etkisi ile kristalin fazın oluşum sıcaklığı artmaktadır. Ek olarak, çok alaşımlı kaplamanın yumuşak manyetik özellikleri kaplamanın kobalt içeriği ve kalsinasyon sıcaklığının artması nedeniyle daha iyi hale gelmektedir [60]. Ticari Fe-% 3Si elektrik çeliğinin kullanım ömrünü artırmak için yüzey Ni-Co-P ile kaplanmıştır. Kaplamanın mikroyapısı amorf ve % 56-59 Ni, % 32-35 Co ve % 8-10 P dan oluşmakta olup çeliğin kullanım ömrünü artırdığı gözlemlenmiştir [61].

5.7. Akımsız Ni-B-P Kaplamalar

Hipofosfit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplama prosesi, düşük maliyeti, kontrol kolaylığı ve iyi korozyon direnci sunma özelliği nedeniyle tercih edilmektedir. Akımsız Ni-B kaplamaların tribolojik özellikleri, sodyum hipofosfit ile indirgenmiş

çökeltilerinkinden genellikle daha üstündür. Akımsız Ni-B kaplamalar takım çeliği ve sert krom kaplamalara kıyasla aşınmaya daha dirençlidir ve elektronik endüstrilerde altının yerini de alabilir özelliktedir. Ni-B kaplamaların sütunsal mikroyapısı, yapışkan kaplama özelliği, yağlayıcıların yüzey katmanında iyi tutulması nedenleri ile yıpratıcı/aşındırıcı koşullar altında oldukça yararlıdır.

Akımsız Ni-B çökeltileri, çeşitli uygulamalar için tatmin edici performans verirken, performanslarını farklı son kullanımlara göre arttırmak, Ni-B matrisinde ilave alaşım elementleri eklenerek elde edilebilir.

Ticari olarak, indirgeyici aminoboran banyoları N-dimetil amino boran (DMAB) ve N-dietilalminoboran (DEAB) dır. Borhidrürlere kıyasla daha geniş bir pH aralığında etkili indirgeyici ajanlardır. Amino boranların indirgeyi olarak kullanıldığı nikel banyoları hem asit hem de alkali banyolarında çalışabilirler [62-65]. Akımsız Ni-P/Ni-B kaplamalarının tipik fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 5.2.'de özetlenmiştir [2]

Tablo 5.2. Akımsız Ni-P/B kaplamaların fiziksel ve mekanik

Özellikler	% 3-4 P	% 6-9 P	% 11-12 P	% 0,5-1 B	% 3-5 B
Yapı	Mikro kristalin	Mikrokristalin ve amorf karışımı	Amorf	Kristalin	Mikrokristalin ve amorf karışımı
İç Gerilme (MPa)	-10	+40	-20	+500	+110
Yoğunluk (g/cm ³)	8,6	8,1	7,8	8,6	8,25
Termal Genleşme Katsayısı (mm/0C)	12,4	13	12	-	12,1
Elektriksel direnç (ohm cm)	30	75	100	10	89
Termal iletkenlik (W / cm K)	0,6	0.05	0.08	-	-
Özgül ısı (J / kg K)	1000	-	460	-	-
Manyetik parazitlik (A / m)	10000	110	0	-	-
Çekme mukavemeti (MPa)	300	900	800	-	110
Süneklik (uzama) (%)	0.7	0.7	1.5	-	0.2
Esneklik modülü (GPa)	130	100-120	170	-	120

P ve B'un aynı anda kaplama tabakasında biriktirildiği üçlü alaşım kaplamalar konusunda maalesef literatürde yeterli çalışma bulunmamaktadır.

BÖLÜM 6. AKIMSIZ KOMPOZİT KAPLAMALAR

Kompozit malzemelerin (metalik ve metalik olmayan bileşenlerin) akımsız yöntemle birlikte biriktirilmesi, akımsız kompozit kaplamalar olarak adlandırılır. Aşınmaya dirençli kompozit kaplamalar, ince/küçük ve sert/yağlayıcı parçacıklı maddelerin biriktirilmesi ile üretilebilir. Elmas, silisyum karbür, alüminyum oksit, titanyum nitrid gibi sert parçacıklar ve politetrafloroetilen (PTFE) parçacıkları katı yağlayıcılar ile birlikte akımsız kompozit kaplamalar üretilebilir. Diğer küçük parçacıklar arası metalik bileşikler ve florokarbonlar akımsız nikel-fosfor/bor matrisinde dağılabilir.

Akımsız kompozit kaplama çalışmaları ilk çalışmalarda başarılı olamamış ve çoğu kez banyo ayrışması ile sonuçlanmıştır. Bunun nedeni, ince parçacıkların dağılımı, normal akımsız kaplama banyosunun yüzey alanı yükünü yaklaşık 700-800 kat artırır ve bu da banyoda dengesizliğe yol açar. Bununla birlikte, uygun dengeleyiciler yardımı ile akımsız nikel kompozit kaplama yapılabilmektedir [2, 6, 66]. Akımsız kompozit kaplamada genel olarak parçacıkların süspansiyonuyla beraber geleneksel indirgeme reaksiyonu kullanılır. Çözünmeyen parçacıkların kaplama sırasında beraber birikmek üzere çözeltiye katılmasıyla elektrolit elde edilir. Banyo termodinamiksel olarak homojen ayrışmalara (bozunmalara) meyilli olmasına ve kararsız olmasına rağmen, küçük parçalara ayrılmış katı parçacık halindeki malzeme akımsız kaplama banyosuna eklenir ve dağıtılır. Bu dağıtılmış parçacıklar filtre edilmez. Bu parçacıkların banyoya ilavesi banyo kararlılığını etkileyecektir. Bu dağıtılmış parçacıkların banyoya eklenmesi eklenen partikül miktarı ve boyutuna bağlı olarak yaklaşık 100000 cm²/L'lik ilave bir yüzey alanı yüklenmesi demektir. Geleneksel akımsız nikel kaplamada kullanılan yükün hemen hemen 800 katına karşılık gelir [3]. Bu patentlerde ifade edilen yöntemler kullanılan tozların zeta potansiyellerini değiştirerek kompozit akımsız nikel kaplamalarını ticari olarak geçerli hale getirebilmiştir. Zeta potansiyelleri elektrostatik yük ile ilgili bir etkidir [65].

Kompozit tabakada biriktirelebilen malzemeler ya Cr, Mo, Al, Ta, Si, Ti, Ca, W, gibi metallerin nitrürleri, oksitleri, borürleri, karbürleri, gibi sert maddeler ya da elmaslardır. Seçenek olarak, MoS₂ ve PTFE ve gibi kuru yağlayıcılar da kullanılır. Genel olarak en çok kullanılanlar Al₂O₃, SiC, elmas, B₄C, PTFE, TiC, BN CrC, veya WC' dir.

Nikel alaşım kaplamalar akımsız nikel kompozit kaplamalar göre daha düşük aşınma direncine sahiptir [2, 6, 66]. Ancak yapının karmaşıklığı yükleme şartlarının, aşınma aparatlarının, aşınma testi sırasında çevre şartlarının, numune ve karşı parçanın yüzeyinde kullanılan malzemelerin çeşitliliği ve akımsız kaplamanın aşınmasındaki pek çok bilgiyi birleştirmek oldukça zordur ve yine de zor olmasına rağmen bu konu halen araştırmacılar tarafından ilgi çekmektedir[3]. Kullanılan toz malzemeler kaplama içinde hacimce hacimce %20–30 arasında yoğunluğa sahip olurlar ve çoğunlukla 1–6 µm boyutlarında kullanılırlar. Bu kaplamalar çoğunlukla 20-25 µm kalınlığa sahiptir. Yüksek aşınma istenen uygulamalar için 50 µm' lik kaplama yapılması avantajlı sonuçlar vermiştir [66]. Çeşitli Ni-B esaslı kaplamalar için aşınma hızları Tablo 6.1.'de verilmiştir. Aşınma testi olarak genellikle tekstil makinalarında bulunan tipik durumları (iplik besleme) modellemede kullanılan özel aşınma testi uygulaması (Accelerated Yarnline) da kullanılmıştır [3].

Tablo 6.1. Accelerated Yarnline Aşınma Test Sonuçları [3]

Test	Malzeme	Test zamanı, dak	Aşınma hızı, µm/saat
1	Akımsız Ni-B/9-µm elmas "A" kompozit kaplama (polikristal)	85	5.1
2	Akımsız Ni-B/9-µm doğal elmas kompozit kaplama	85	10.2
3	Akımsız Ni-B/9-µm elmas "B" kompozit kaplama (sentetik)	85	13.1
4	Akımsız Ni-B/8-µm Al ₂ O ₃ kompozit kaplama	9	109
5	Akımsız Ni-B/~10-µm SiC kompozit kaplama	5	278
6	Akımsız Ni-B kaplama (parçacık olmadan)	1/30	23000

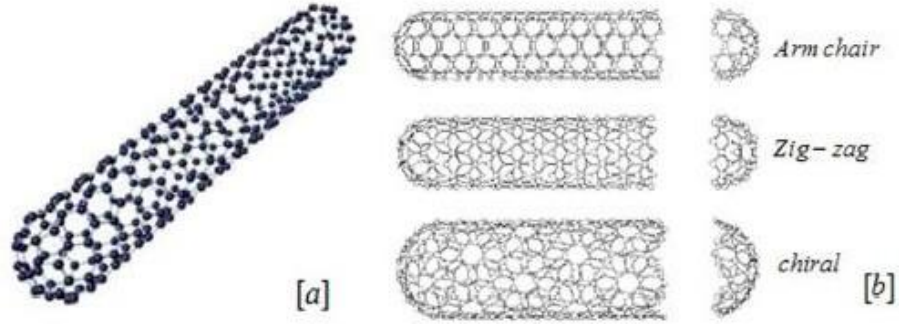
Elmas parçacığı üç farklı tipte test edilmiştir. Bunun dışında Test 4 ve 5' de SiC ve Al₂O₃ takviyesi; test 6' ile karşılaştırma amaçlı diğer tüm deneylerde kullanılan matrisle aynı bileşime sahip parçacık içermeyen kaplamayı test amaçlı test yapılmıştır. Diğer parçacıklara göre Polikristal elmas en iyi aşınma direncine sahiptir. Test 4 ve 5 (SiC ve Al₂O₃) karşılaştırılırsa alüminyum oksidin test zamanının uzun olmasına (9 dak-5 dak) rağmen alüminyum oksitteki inklüzyonlar aşınmaya direnç göstermesini sağlamaktadır. Alüminyum oksitin sertliği Silisyum karbürün sertliğinden düşüktür. Bunun nedeni parçacığın matrisle uyumu, parçacıkların metal matris içinde gerilmesi, aşınma koşullarında parçacıkların matristen ayrılmaya karşı direnciyle açıklanabilir. Akımsız kompozit kaplamalar maksimum aşınma direnci, düşük yüzey sürtünme katsayısı ve yüksek sertlik gerektiren işleme ve bitirme aletleri için de önerilir.

Grosjean ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, akımsız kaplama metodu ile Ni-SiC kompozit malzeme üretmişlerdir. Üretilen Ni kaplamaların sertliğinin SiC ilavesiyle 520 HV den 875 HV e arttığını bulmuşlardır [67]. Akımsız Ni-P-SiC kompozit kaplama uygulaması da yapılmış olup, yaklaşık 50 mikron kalınlıktaki kaplama tabakası plastik, kauçuk gibi malzemelerin ömrünü 15 kat artırmıştır. Krom kaplamaya göre bu tür kaplama aşınmalı korozyona karşı malzemeyi daha iyi korumaktadır. Bu tür destekli plastik uygulaması otomobillerin ön ve arka kısımlarındaki parçalarda kullanılabilir. Ni-P-C kaplamalar oldukça yüksek aşınmalı alüminyum parçaları, tekstil makinalarında kullanılan kısımlar için uygulanmaktadır [68]. Novakovic ve arkadaşları akımsız olarak kaplanmış Ni-P-TiO₂ kaplamaların vakum ortamında yapılan ısıtma işlemi tekniği ile 1433 HV yüzey mikro sertliğine ulaşmışlardır. Ayrıca Ni-P-TiO₂ kaplamaların korozyon direncinin Ni-P kaplamalara göre daha iyi olduğunu söylemişlerdir [69]. Akımsız Ni-P-SiC, plastikler, kauçuk vb. kalıpların ömrünü 15 kat artırır [3]. Nano elmas partükülleri ile birleştirilmiş akımsız Ni-P kompozit kaplamaların mekanizması Reddy tarafından açıklanmıştır [70]. Akımsız Ni-P matrisindeki nanoboyuttaki elmas partüküllerinin konsantrasyonuna (ağırlıkça %0,52-2,21) bağlı olarak yüzey görüntüsünün parlak ve pürüzsüz yüzeyden, sisli ve pürüzlü nodüler yüzeye kadar değiştiğini bildirmişlerdir.

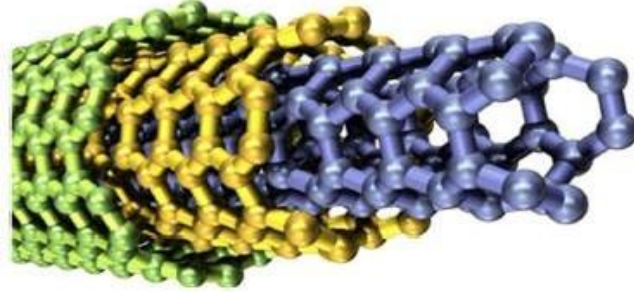
Başka bir çalışmada, Ni-P kompozit kaplamalar hem partikül türünün hem de birlikte çökelme işleminin kaplama özellikleri üzerine etkisini analiz etmek için iki tür parçacık (SiC ve Si₃N₄) ilavesiyle elde edildi. Metalik matriksin büyüme mekanizmasının nano parçacıklar tarafından mikron boyutlu parçacıklara göre daha fazla modifiye edildiği gözlemlenmiştir [67]. Ni-P-ZrO₂/Al₂O₃ /Al₃Zr akımsız kaplamaları, ticari alüminyum, düşük karbonlu çelik ve karbon kumaş olmak üzere üç farklı yüzey materyali üzerine yerleştirmek için birlikte çöktürme reaksiyonu olan bir alkali banyosu başarıyla hazırlanmıştır [71]. Ni-P matrisine dahil edilen ikinci faz Al₂O₃ parçacıkları nano boyutlu (80 nm) hazırlanmış ve etkisi incelenmiştir [72].

Başka bir çalışmada, 50 nm, 0,3 µm ve 1 µm boyutlarındaki partikül boyutunun akımsız Ni-P-Al₂O₃ kompozit kaplamaların mikroyapı, sertlik ve korozyon dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Agarwala, baryum hekzaferritin, kalıcı mıknatıslık ve mikrodalga emicilik gibi özelliklerinden dolayı manyetik malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından nano baryum hekzaferriti (BaZn₂yyCoyFe₁₆O₂₇) akımsız Ni-P matrisine dahil etmiş, akımsız Ni-P nanokompozit kaplamanın iyi mikrodalga emme özelliklerine sahip olduğu sonucuna varmıştır [73]. Dong ve arkadaşları SiO₂ nano parçacıklarının, mikro sertlik derecesini ve aşınma direncini arttırarak, akımsız Ni-P kaplamanın mekanik özelliklerini önemli derecede geliştirdiğini bildirmiştir [76, 77]. Ağırlıkça %2 nano SiO₂ parçacıklarının Ni-P banyosuna ilavesiyle (ağ. %8 P) kaplamaların korozyon direncinin geliştiği görülmüştür [76]. Mikro, nano boyutlu parçacıklar üzerinde boşluksuz ve gözeneksiz akımsız kaplamaların üretiminde akımsız biriktirme nanoteknolojide yeni bir alandır. Bu teknoloji nanoyapı kompozit malzemelerin ve belirtilen özelliklere sahip kaplamaların elde edilmesine olanak tanır. Akımsız Ni-P kaplamalara takviye elemanı olarak SiC, TiN, TiO₂, SiO₂, WC, Al₂O₃, B₄C ün katıldığı birçok çalışma literatürde yer almaktadır [79-86]. Ayrıca karbon veya karbon bazlı takviye elemanları da kompozit ilavesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda grafitin yanı sıra üstün mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı karbon nanotüp (KNT), grafen ve grafen oksit ilaveleri akademik alanda geniş bir yer bulmaktadır. 1991'de keşfedildiğinden beri KNT'ler benzersiz özelliklerinden dolayı bilim camiasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mekanik olarak KNT'ler 1.0 TPa'ya kadar yüksek Young modülü ve çevresindeki yüksek gerilme mukavemeti 60

GPa kadardır [77]. Bükülme mukavemeti 14,2 GPa, çekme gücü 11- 63 GPa arasında ve sertlik 10-100 kat daha çelikten daha yüksektir. KNT'lerin yoğunluğu çok düşük (2 gcm^{-3}), ısı iletkenliği çok yüksek (3000 W(mk)^{-1}) tir. Buna ek olarak, karmaşık geometriye sahip parçalar için mükemmel bir seçenektir çünkü mükemmel kalınlık tekdüzeliği sağlar [78]. Şekil 6.1. ve 6.2. de KNT lerin çeşidi ve yapısı gözükmektedir.



Şekil 6.1. a) KNT'lerin duvar yapısı. (b) KNT'lerin üç tipi yapı [79].



Şekil 6.2. KNT'lerin yapısı [79].

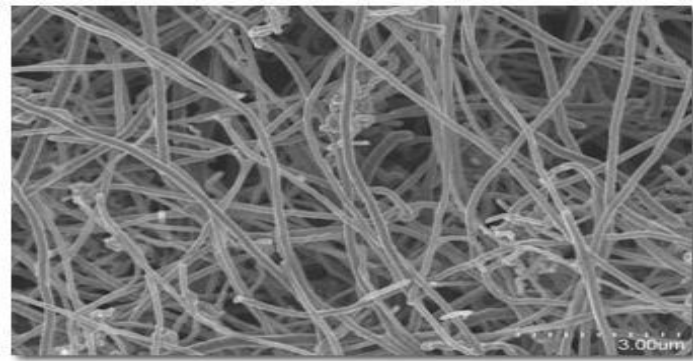
KNT'ler üstün yağlama özelliğine sahiptir. KNT'deki C-C kovalent bağı kimyasal kararlılığa sahip olup, bu sayede KNT, korozyon direnci vaat eden kompozit kaplamalar için önemli bir takviye olarak kullanılabilir. Yang ve arkadaşları Ni-P-KNT kompozit kaplamaların korozyon davranışını incelemiş ve KNT'lerin elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir [80].

Wang ve arkadaşları Ni-P-KNT kaplamaların ısı işlem sıcaklığı üzerine çalışmış (50, 350, 400, 450 ve 500 0C) ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Tavlama

sıcaklığının artmasıyla nikelin kristallliği, artmış ve bir Ni₃P fazı oluşumunu tetiklemiştir ve tavlanmış numunelerde sert Ni₃P fazının bulunması nedeniyle daha yüksek bir sertlik (7.0-8.2 GPa) elde edilmiştir. Bununla birlikte 400 °C'de en düşük sürtünme katsayısı bulunmuş, bu da H₃PO₄'ün tribokimyasal reaksiyonundan, daha pürüzsüz olmasından ve aşınma izi üzerinde daha az oksit oluşmasından olabileceği savunulmuştur. 3500C de en iyi aşınma direnci bulunmuştur [81].

Korozyon direnci için yapılan bir araştırmada KNT'lerin, kaplama yüzeyindeki boşluklar ve mikro delikler nedeniyle NaCl çözeltisiyle temas halinde olduğunda, korozyonu fiziksel olarak engellediği (fiziksel bir bariyer olmadığı), bunun KNT'lerin iyi süspansiyon vazifesi yapması ve homojen dağılımından kaynaklandığı söylenmiştir. Ayrıca KNT lerin kimyasal pasifliği sonucu Ni-P-KNT kaplamannın korozyon hızı Ni-P dan daha düşük olduğu anlaşılmıştır [82].

KNT'lerden farklı olarak, "omurga yapısı" olarak bilinen karbon nanofiber(KNF)lerin kompozitlerin mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için indüklenebilir. Karbon nanofiberlerin pratik uygulamaları yenilikçi işlevleri nedeniyle umut verici malzemeler olmaktadır. Ayrıca yüksek çekme mukavemetinden dolayı kompozit kaplamalar için faydalı takviye elemanı olmuştur. Aşınma direnci ve yüksek sıcaklık kullanımı nedeniyle karbon elyaf takviyeli kompozitler kullanılır. KNF kompozit takviye yüksek yüzey pürüzlülüğünden dolayı genellikle polimer esaslı kompozit malzemelerde kullanılır. Subramania ve arkadaşları KNF takviyeli bakır kompozit kaplamaları incelemiş, sürtünme katsayısının, karbon birikintilerinden dolayı saf bakırdan 8 kat daha az olduğunu bulmuştur [83].



Şekil 6.3. KNF'lerin TEM görüntüsü [83]

KNT ve KNF dışında kullanılan karbon kompozit takviye elemanları başlıca; elmas, krom karbür (CrC), silisyum karbür (SiC), bor karbür (B₄C), titanyum karbür (TiC) veya wolfram karbürdür (WC). Feldstein'nin araştırmalarına göre en iyi aşınma direnci diğerlerine göre elmas içeren kaplamalarda görülmüştür [66].

Mallory ve arkadaşlarına göre elmas takviyeli akımsız kompozit kaplama Taber Testine tabi tutulmuştur. Bu yöntemde kayma sürtünmesi yapan iki yağlama yapılmamış aşındırıcı tekerleğe karşı dönen numune (disk) tarafından oluşturulan abrasif sürtünmeye karşı yüzeylerin direnci değerlendirilmektedir. Aşınan malzeme miktarı hacimce ölçülmüştür. Elektrolitik sert krom kaplama, elmas takviyeli kompozit kaplama elektrolit kaplamaya göre yaklaşık 4 kat daha yavaş aşınmıştır [3]. Kaya'nın çalışmalarına göre elmas takviyeli Ni-B nano kompozit kaplamanın ısıtılma işlem sonrası sertliği 1250 HV bulunurken, Liu ve arkadaşları akımsız Ni-P kaplamasına WC takviyesiyle ısıtılma işlem sonrasında 1150 HV sertlik değeri elde etmişlerdir [84]. Ayrıca Sarret ve arkadaşları ise akımsız Ni-P kaplamasına SiC takviyesini incelemişlerdir. Burada ise ısıtılma işlem sonrası maksimum 1075 HV sertlik elde etmişlerdir [85].

Reddy ve arkadaşları akımsız Ni-P-C kaplamasında ince boyutta elmas partiküllerinin, kaba boyutta elmas partiküllerine kıyasla daha aşınmaya dirençli olduğu gözlemlendi. Ayrıca fosfor içeriğinin de artması aşınma direncini arttırdığı gözlenmiştir [70].

Akımsız Ni-P-WC kaplamasının aşınma ve sertlik özellikleri incelenmiş, WC ilavesi ile daha yüksek mikro sertlik, daha düşük sürtünme katsayısı ve daha yüksek aşınma direnci elde etmiştir. Ni₃P fazının oluşması ve WC nanopartiküllerin olması nedeniyle, 1150 HV'lık en düşük mikro sertlik ve 0.13'lük en düşük sabit sürtünme katsayısı bulunmuştur [84].

Dehghanian ve arkadaşları Ni-P/TiC takviyesini incelemişlerdir. Burada TiC konsantrasyonunun artmasıyla korozyon direncinin geliştiği ve fosfor oranının azaldığı gözlenmektedir [86].

Wu ve arkadaşları akımsız Ni-P üzerinde PTFE ve SiC takviye partiküllerinin aşınma üzerinde etkisini incelemiştir. Burada Ni-P-SiC, Ni-P-PTFE' ye göre düşük aşınma oranına sahiptir. İki takviyenin karışımı ise hepsine göre daha olumlu bir sonuç doğurmaktadır [87].

Han ve arkadaşları akımsız Ni-P-SiC kaplama çalışmışlardır. Sertliği, kaplamadaki SiC içeriğinin artmasıyla birlikte artmakta ve sertlik 809 HV 'a kadar yükselmektedir. SiC içeriği ve kompozit kaplamaların sertliği arasında yaklaşık olarak lineer bir ilişki vardır. SiC parçacıklarının yüksek sertlik ve takviye etkisinden dolayı, akımsız Ni-P-SiC kompozit kaplamaların aşınma direnci, akımsız olmayan Ni-P kaplamalardan daha iyi performans gösterir. Korozyon incelenmesinde ise, korozyon çözelti olarak kullanılan NaCl çözeltisinde iki çeşit kaplamanın korozyon direnci iyi olmakla birlikte, akımsız Ni-P-SiC kompozit kaplamanın korozyon direnci Ni-P kaplamanın korozyon direncinden daha düşüktür. Kaplamalarda SiC içeriğinin artmasıyla birlikte, akımsız Ni-P-SiC kompozit kaplamaların korozyon direnci kademeli olarak azalmaktadır. Korozyon çözeltisi olarak H₂SO₄ kullanıldığında, kaplamaların korozyon direnci başlangıçta artar ve SiC içeriğinin sürekli artmasıyla daha sonra azalır [88].

Wu ve arkadaşları akımsız Ni-P-GO kaplamaların aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Burada en GO katkısının aşınma direncine iyileştirdiğini ve aşınma hızı ve sürtünme katsayılarının Ni- P kaplamalarına göre daha olumlu olduğunu bulmuşlardır [89].

Bir başka takviye elemanı olarak kullanılan PTFE kimyasal olarak çok inert ve diğer polimerlere nispeten yüksek ergime noktasına (325 0C) sahiptir. Ayrıca sürtünme katsayısı da diğer polimerlerden daha düşüktür. Düşük yüzey enerjisi sayesinde mükemmel yapışma özelliklerine sahiptir. Akımsız nikel kaplamalara ilave edilen PTFE düşük sürtünme, yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, yağlayıcı özellikleri nedeniyle birçok sektör tarafından başarıyla kullanılmaktadır. Polimer takviye edilen akımsız Ni kaplamada sertliğin düştüğü bilinmektedir. İlave edilen polimer partikül oranı arttıkça sertlikteki düşüşte artmaktadır [90, 91].

Akımsız nikel kaplamalarda PTFE takviyesiyle kaplama yapmak oldukça zordur. Çünkü PTFE su geçirmez bir malzemedir ve kolayca pıhtılaşp çökeler. Bu aglomerasyondan dolayı kaplama banyosunda PTFE partiküllerinin dağılımı oldukça zordur. İyi dağılmayan iri boyutlardaki PTFE partikülleri kaplamadaki PTFE içeriğini arttırmakla kalmaz yüzey pürüzlülüğünü artırır. En iyi sonuçları elde edebilmek için PTFE partikülleri homojen bir şekilde dağıtılmalıdır [91].

Rossi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre akımsız nikel fosfor kaplamalara ilave edilen PTFE partiküller i kaplamaya yağlayıcılık özelliği kazandırdığı öne sürmüşlerdir. Akımsız nikel fosfor PTFE kompozit kaplamalar yüksek korozyon direnci gerektiren uygulamalar için uygun olduğu görülmüştür [92]. Ming-Der Ger ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre akımsız nikel fosfor kaplamasıyla birlikte biriktirilen PTFE katmanı, kaplama banyosundaki PTFE konsantrasyonunun artmasıyla hidrofobikliği ve kayganlığının arttığını savunmaktadırlar. Ayrıca büyük partiküllerinde kaplamaya dahil olmasında yüzey aktif malzemenin önemi büyüktür. Partiküllerin banyo içerisinde çökmemesi için uygun miktarda yüzey aktif madde sisteme dahil edilmelidir [93]. Zhao ve arkadaşlarının akımsız Ag-PTFE kompozit kaplamalarla ilgili yaptığı çalışmanın sonucunda bu kaplamaların mükemmel anti mikrobik özellikler sergilediği ve anti koroziv özellikler gösterdiği görülmüştür. Akımsız Ag-PTFE kaplanmış numuneler 316 L paslanmaz çeliklerden daha yüksek korozyon direnci göstermektedir. PTFE ile ilgili yapılan ön çalışmada katyonik yüzey aktif malzemelerin yüksüz yüzey aktif malzemelerden daha etkili olduğu ve daha iyi dağılım sağlandığı görülmüştür [94].

Zhao ve Liu'nun yaptığı bir başka çalışmadaysa akımsız olarak biriktirilen Ni-P-PTFE kaplamalarda PTFE konsantrasyonunun artışı kaplama hızının düşmesine neden olur. Ancak çözelti pH ve sıcaklığının artmasıyla artar. Yüksek PTFE içeriğine sahip akımsız Ni-P-PTFE kaplamalar 304 paslanmaz çelikten daha yüksek performans sergilemektedir [95]. Wu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalara göre düşük sürtünme katsayısına sahip, inert ve yapışkan olmayan PTFE ilavesiyle şiddetli bir adhesif aşınma ve oksidasyon aşınmasının olmasını engeller [87]. Mohammadi ve Ghorbani'nin yaptığı PTFE takviyeli çalışmalarda akımsız nikel kaplamalara gömülü

PTFE partikülleriyle yapılan kaplamaların tuzlu ve asidik çözeltilerdeki korozyon davranışları incelenmiştir. PTFE partiküllerinin korozyonu olumlu yönDe etkilediği görülmüştür [96].

Omidvar ve arkadaşlarının otokatalitik olarak gerçekleştirdikleri Ni-B-P-PTFE kompozit kaplama çalışmalarında 5,5 $\mu\text{m/h}$ lik bir kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Bu film tabakasının sürtünme katsayısı 0,3 olarak bulunmuştur. Kompozit kaplamanın bileşimi %4 B, %4 P ve %21 PTFE içermektedir. %21 maksimum PTFE içeren kaplama yoğunluğu 6,2 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Dinamik kimyasal kaplama tekniğiyle üretilen PTFE takviyeli kaplamalar aşınmaya dirençli düşük sürtünme katsayılı olarak üretilmektedir [97]. Sharma ve Singh'ın akımsız NiP ve Ni-P, PTFE kompozit kaplamalar ile yaptıkları bir çalışmada Ni-P, PTFE ile oluşturulan yüzeylerin NiP kaplanmış yüzeylere göre daha pürüzsüz olduğu bulunmuştur. Her iki kaplamadan PTFE takviyeli kompozit kaplamanın korozyon direncinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kaplama yapılmış yüzeylerin 20 gün süre ile koroziye çalışmalara maruz kaldığında bile kaplamasız yumuşak çeliklerden daha üstün özellikler sergilediği görülmüştür. Fakat Ni-P-PTFE kompozit kaplamaların aşınma direnci Ni-P'a göre daha düşüktür [98].

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Akımsız nikel çok farklı bileşim ve özelliklere sahip çok sayıdaki metalik ve metalik olmayan altlıkların üzerine kaplanabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, yüzey hazırlığı için tek bir genel yaklaşım seçmek olanaksızdır. Her bir yüzey türü için özel prosedür'ler gerekebilmektedir.

7.1. Malzeme Seçimi

Bu yüksek lisans tezi kapsamında yapılan akımsız nikel kaplamalar için 6XXX serisi alüminyum altlıklar kullanılmıştır. Alüminyum altlıklar 50 mm×30 mm×2 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Akımsız nikel kaplama yapılmadan önce altlıklar sırasıyla 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük SiC zımparalarla zımparalandıktan sonra yüzeyleri parlatılmıştır.

7.2. Yüzey Hazırlama

Metallerin kaplanması önemli bir özellik, ana metal ile kaplama arasında oluşabilecek bağın dayanıklılığıdır. Yüksek yapışma değerlerine sahip metal-metal bağlar oluşturmak, yabancı metalik kirleticileri (toprak, kir, korozyon ürünleri, oksitler, lekeler ve diğerleri) ana metal yüzeyinden çıkarmak ve mekanik olarak bozulmuş yüzey katmanlarını ortadan kaldırıp kaplanmaya hazır yüzey oluşturmak için kapsamlı etkin bir yüzey hazırlığı gerekir [99, 100].

Yüzey oksidasyonunun ve istenmeyen metalik kirliliklerin giderilmesi kimyasal yöntem ile gerçekleştirilir. Elektrolitik kaplamada kullanılanlara benzer asit çözeltileri ve alkalın deoksidasyon maddeleri, akımsız nikel kaplama için de etkilidir.

Çelik ve alüminyum akımsız nikel banyosuna daldırıldığında nikel kaplamanın oluşmasıyla yüzey katalitik hale gelirken nikel gibi metallerin bazıları, bir akımsız

kaplama çözeltilisine batırıldığında katalitik etki gösterirler. Bakır metali pasiftir ve akımsız nikel kaplama işlemini başlatmak için etkileştirici basamaklar gerektirir. Aktif olan yüzeyler bile yabancı artıklar veya oksit tabakalar tarafından kirletildiğinde yüzey pasif hale gelebilir. Bu nedenle, akımsız nikel kaplama için yüzey hazırlığı, tüm metal işleme prosedürlerinin en üst düzeyde dikkat ve kontrolünü gerektirir.

Hazırlama işleminin çok dikkatli seçilmesine ihtiyaç duyulmasının bir diğer nedeni, metal kaplamanın gözenekliliğini önemli ölçüde etkileyebilmesidir. Bu, akımsız nikel kaplama için özellikle geçerlidir. Temizleyicilerden ve oksit gidericilerden gelen kalıntılar, akımsız nikelin gözenekliliğini artırabilir, böylece akımsız kaplamaya engel olacak pasif noktalar meydana gelir [101].

Alüminyum ve alaşımlarının kaplamaya hazırlanması oldukça özeldir. Çünkü havaya maruz kalan alüminyum daima yoğun bir oksit tabaka ile kaplanır ve bu oksit tabakası kaplamadan önce giderilmelidir. Aynı zamanda, kaplama sırasında oksit tabakası giderilmeli, oldukça aktif olan alüminyum yüzeyinin yeniden oksitlenmesi önlenmelidir.

Alüminyumun diğer özelliği de akımsız nikel çözeltileri ile tepkinir (reaktif) olmasıdır. Birçok nikel fosfor banyosu asidik olup daldırma ile nikel kaplanır. Alüminyum altlıkta kimyasal çözünme meydana gelir ve akımsız nikel kaplamanın iyi yapışmasına engel olur. Kaplama işlemi sırasında alüminyum yüzeyini korumak için, çinko daldırma kaplamaları (zinkatlar) kullanılır. Bu çinko tabakası atmosferik etkilerden oluşan alüminyumun yeniden oksitlenmesine karşı korur ve yüzeye sıkı tutunan kaplamalar oluştuğu için alt tabakanın oksitsiz alüminyum şeklinde kalmasını sağlayarak, akımsız nikel çözeltileri içinde yeniden çözünürler. Daldırma kaplamaları veya oksit filmlere dayanan diğer yöntemler de [7-9] bu uygulama için önerilmiştir, ancak nadiren akımsız nikel kaplamada kullanılmaktadır. Alüminyum parçalar kaplamaya ön hazırlık aşamaları çerçevesinde genelde alkalın temizleme, asidik veya alkalın aşındırma, deoksidanlaştırma (şartlandırma) ve zinkatlama işlemlerine tabi tutularak hazırlanır. Temizlik, yüzeysel organik kirleticileri temizlerken alüminyum yüzeyine etki etmeyen (veya hafifçe etki eden) hafif alkalın temizleyicilerle yapılır.

Güçlü alkalın temizleyiciler agresif olarak alüminyuma etki eder ve akımsız nikel kaplamaların yapışmasını engeller.

Yüzeyden alayım elementlerini uzaklaştırmak ve üniform zinkatlamaya yüzeyi hazırlamak için şartlandırma gereklidir. Bu aşama genellikle kuvvetli nitrik asit esaslı çözeltilere daldırılarak yapılır. Nitrik asit, alüminyum üzerinde hafif, düzgün bir oksit film oluşturur ve bu daha sonraki saldırılardan yüzeyi korur. şartlandırma çözeltilisinin bileşimi, muamele edilecek alayımın türüne bağlıdır. Basit ticari alüminyum ve alüminyum-magnezyum işlenmiş alayımlar için basit nitrik asit çözeltileri (hacimce % 50) kullanılabilir. Yüksek yüzdeli metalik bileşenler içeren alayımlara yüzey işlemini yapmak için, iki aşamalı şartlandırma prosesleri kullanılır. İlk aşamada, engelleyici bileşenlerin mineral asitlerle (sülfürik veya fosforik asit karışımı gibi) veya alkalın aşındırıcılarla uzaklaştırılması ve ardından altlığın %50 nitrik asit ile muamele edilmesidir. Yüksek oranda silisyum içeren döküm alayımlarında nitrik asit, hidroklorik asit veya hidroflorik asit ilave edilerek silisyum çözündürülür.

Tez kapsamında alüminyum yüzeyler yukarıdaki izah edilen işlemler de göz önünde bulundurularak ihtiyaca göre gerçekleştirilmiştir. Nihai adım olarak asidik bir banyo ile yüzeyde bulunabilecek yağ, kir ve oksit tabakası giderilmiştir. Son adımda kullanılan asit çözeltilisi, 10ml/L sülfürik asit, 12,5ml/L hidroflorik asit, 25ml/L nitrik asit karışımı şeklindedir. Daha sonra saf su ile durulama gerçekleştirilmiştir.

7.3. Zinkatlama İşlemi

Zinkatlama işleminin özellikle alüminyum altlıkların akımsız ya da akımlı kaplanması (elektrolitik kaplanması) için yüzeyin ön hazırlanması için geliştirilmiş ve geniş bir şekilde teknik ve patent literatürün'de yer almaktadır [102]. Prosesin prensibi, alkalın zinkat çözeltilisinde bulunan çinkonun alüminyum ile yer değiştirerek yüzeyde çinko tabakası oluşturmasıdır. Bir zinkat banyosunun temel formülasyonu çinko oksit (50 ila 100 g/L) ve sodyum hidroksit (250 ila 500 h/L) içerir. Bu tip malzemeler için birçok banyo formülasyonu patent literatürün'de yer almıştır [13, 14]. Seyreltilmiş zinkat çözeltileri için karakteristik formülasyonlar 5-10 g/L çinko oksit ve 50-120 g/L

arasında sodyum hidroksit içerir. Bu tür banyo formülasyonları içinde çinko sülfat (720 g/L) ve hidroflorik asit (17,5 mL/L) kullanılan asidik zinkatlama sistemleri de bildirilmiştir [103].

Zinkatlama işleminin mekanizması ve akımsız kaplama banyosunda kullanılan çinko tabakası oluşturma reaksiyonu birçok makalede bildirilmiştir [102]. Zinkat işleminin temel mekanizması, çinkonun bir alkalın zinkat çözeltisinden alüminyum ile yer değiştirmesi reaksiyonudur:



Bu reaksiyonun hızı, zinkat çözeltisinin bileşimi ve alüminyum alaşım türü tarafından belirlenir. Çinko filmin yapısı, düzgünlüğü ve kalınlığı ile akımsız nikel kaplamanın yapışkanlığı ve koruyucu değeri arasında kuvvetli bir ilişki vardır. Genel olarak, ince taneli, ince kesitli ve sıkı çinko filmler en iyi sonuçları verir. Dolayısıyla, çinko kaplama banyosunun bileşimi, sıcaklığı ve daldırma süreleri, işleme sokulacak olan alüminyum alaşımının niteliğine göre kontrol edilmeli ve ayarlanmalıdır. Bir alüminyum alaşımı türü için iyi performans gösteren bir çinko kaplama işlemi, altlık alaşımı değiştirildiğinde etkili olmayabilir [104].

Çinko kaplama işleminin önemli bir özelliği, çinko kaplı alüminyum yüzeylerde akımsız nikel kaplamanın başlama ve ilerleme mekanizmasına sebep olmasıdır. Çinko tabakası, akımsız nikel kaplama adımı sırasında elektrolit içerisinde çözünürken, bu sırada alüminyum yüzeyi Ni ile kaplanarak otokatalitik kaplama prosesi başlar. Yine de bu çözünme işlemi tam değildir ve genel olarak, kalıntı çinko, nikel tabaka altında bulunur. Bu çinko bakımından zengin tabakanın etkisi Mallory tarafından araştırılmış ve varlığı, akımsız nikel kaplamanın performansı açısından faydalı olarak değerlendirilmiştir [3].

Döküm ve dövme alüminyum alaşımları için yaygın olarak kullanılan bir yaklaşım, çift zinkatlama prosedürüdür. Bu işlemde, kaplanan çinko tabakası % 50 nitrik asit içinde bir süre tutularak uzaklaştırılır. İkinci kez çinko tabakası zinkat çözeltisine kısa

sürelı daldırma yoluyla kaplanır. Bu işlemin faydası, altlığın oksijensizleştirilmesi ve alaşım inklüzyonlarının giderilmesi için daha az kritik bir ilk çinko kaplama aşamasının kullanılmasından gelirken; ikinci zinkat işlemi, uniform şartlardaki yüzey üzerinde ince, sıkı bir çinko kaplaması üretmektedir [104].

Tez çalışmalarında zinkatlama işlemi yukarıdaki bilgiler ışığında gerçekleştirilmiştir. Yüzey temizliği yapılmış alüminyum altlıklar bekletilmeksizin hızla bir zinkat banyosuna daldırılmıştır. Tüm altlıklar kaplama öncesi ticari zinkat çözeltisine (Eser Kimya'dan tedarik edilmiştir) daldırma yöntemi ile iki adımlı zinkatlama işlemine tabi tutulmuştur.

7.4. Akımsız Nikel-B-P Kaplama

Akımsız nikel kaplama işlemi sırasında kaplanma işlemi ayrı bölgelerde başlar ve yüzey bu alanların yanal büyümesi ile tamamen kaplanır. Kısa kaplama süreleri gözenekli kaplamaya neden olur ve altlık maddenin tam olarak kaplanmasına izin vermez.

Çelik ve demir alaşımlarından sonra, akımsız nikel kaplama için en çok kullanılan altlık malzemesi alüminyum ve alüminyum alaşımlarıdır. Bu tür alaşımların akımsız nikel kaplanması zinkat işleminden sonra yapılmıştır. Kaplama çalışmalarında farklı içerikte banyo türleri incelenmiş olup, banyo içerikleri ve katkıların neler oldukları sonuçları ile birlikte Tablo 7.1.'de etraflıca verilmiştir. Kaplama adımını da içeren deneysel çalışmalar şematik olarak Şekil 7.1.'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Akımsız Ni-B-P kaplama işlemleri akım şeması.

Akımsız nikel kaplama çalışmalarında gerçekleştirilmeye çalışılan yüzey kaplama adımlarının ana hatları aşağıdaki gibidir:

- Asidik temizleme (10ml/l sülfürik asit,12.5ml/l hidroflorik asit,25ml/l nitrik asit)
- Durulama (saf su ile)
- Zinkatlama işlemi (ticari zinkat kullanılmıştır)
- Akımsız nikel kaplama (Ni-B-P)

Tablo 7.1.'de akımsız Ni-B-P kaplamalar için kaplama banyosu bileşenleri ve çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 7.1. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları

Banyo Bileşenleri ve Çalışma Koşulları	G1	G2	G3	G4
NiSO ₄ .6H ₂ O	33 g/L	33 g/L	33g/L	33 g/L
NaPO ₂ H ₂	15 g/L	20 g/L	25 g/L	30 g/L
C ₂ H ₃ NaO ₂	16 g/L	16 g/L	16 g/L	16 g/L
C ₄ H ₁₂ BBrN ₂	2 g/L	2 g/L	2 g/L	2 g/L
C ₁₂ H ₂₅ O ₄ S.Na	0,1 g/L	0,1 g/L	0,1 g/L	0,1 g/L
CH ₄ N ₂ S	0.001g/L	0.001g/L	0.001g/L	0.001g/L
C ₃ H ₆ O ₃	28 mL/L	28 mL/L	28 mL/L	28 mL/L
pH	5-6	5-6	5-6	5-6
Süre (dk)	60	60	60	60
Sıcaklık (°C)	85	85	85	85

Akımsız Ni-B-P kaplamalar için redükleyiciler arasında en çok kullanılan dimetilaminoboran(DMAB), suda çözünürlüğü diğer indirgeyicilere göre de daha iyi olduğundan bor kaynağı olarak kullanılmış olup fosfor kaynağı ve indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılmıştır. DMAB ve sodyum hipofosfit kullanılmasından dolayı pH değeri buna göre ayarlanmış ve 5-6 arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır. Banyoda nikel kaynağı olarak nikel sülfat, kompleks yapıcı olarak sodyum asetat ve laktik asit ve dengeleyici (stabilizatör) olarak ise tıyoüre kullanılmıştır.

7.5. Isıl İşlem Çalışmaları

Akımsız Ni kaplama çalışmaları sonrası elde edilen kaplama katmanları amorf yapılar içerdiğinden, bu katmanların mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi hale gelmesi kaplamalara ısıl işlem uygulanarak kristalin yapıların oluşmasına çalışılmıştır. Bu amaçla kaplama gerçekleştirilmiş numuneler 400°C sıcaklıkta Ar-%5 H₂ gazı atmosferinde bir tüp fırında 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numuneler oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar bekletilmiştir.

7.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu yardımıyla kaplama tabakasının yüzey görüntüleri alınarak ısıl işlem öncesi ve sonrası numunelerde kaplama tabakasında meydana gelen değişimler tespit edilmiştir. Kaplanmış numunelerin SEM yardımı ile yüzey görüntüleri alınarak morfolojideki değişimler ve mekanik özelliklere etkileri, sebep sonuç ilişkisi içinde anlaşılmaya çalışılmıştır. EDS ile kaplamalarda elementel analiz yapılarak kaplama tabakasında yer alan elementlerin morfolojideki dağılımı da tespit edilmiştir.

Kaplama tabakasının bileşimini ve ısıl işlem sonucu kaplama tabakasında meydana gelen faz değişimlerini tespit etmek için Rigaku D/MAX 2000 marka XRD cihazı ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$ Å) kullanılarak X-ışınları taraması 10°-90° arasında 2°/dk'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem görmemiş numunelerle ısıl işlem görmüş numunelerin XRD paternleri alınarak yapıdaki değişimler incelenmiş, ısıl işlem sonrası yapıda Ni₃P vb intermetalik bileşiklerin oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir.

7.7. Mikrosertlik Çalışmaları

Akımsız kaplama sonrası farklı numuneler için mikrosertlik değerleri Leica VMHT marka cihazla ölçülmüştür. 25 gr'lık yükler uygulanarak bir numuneye en az 5 ölçüm yapılmış ve ortalamaları Vickers sertlik değeri olarak alınmıştır. Isıl işlem görmüş

numuneler ile ısıtıl işlem görmemiş numunelerin sertlik değerlerindeki farklılıklar tespit edilmiştir. Mikrosertlik çalışmalarının sağlıklı olabilmesi için ölçümler kesitten alınmıştır.

7.8. Korozyon Çalışmaları

Korozyon prosesinin kinetik parametrelerini hesaplamak için Tafel polarizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik ölçümleri oda sıcaklığında NaCl kullanılarak potansiyelin 1 mV s^{-1} tarama hızında, açık gerilim potansiyeli değerinin $\pm 0,250 \text{ V}$ altı ve üstü aralığında taranmasıyla gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

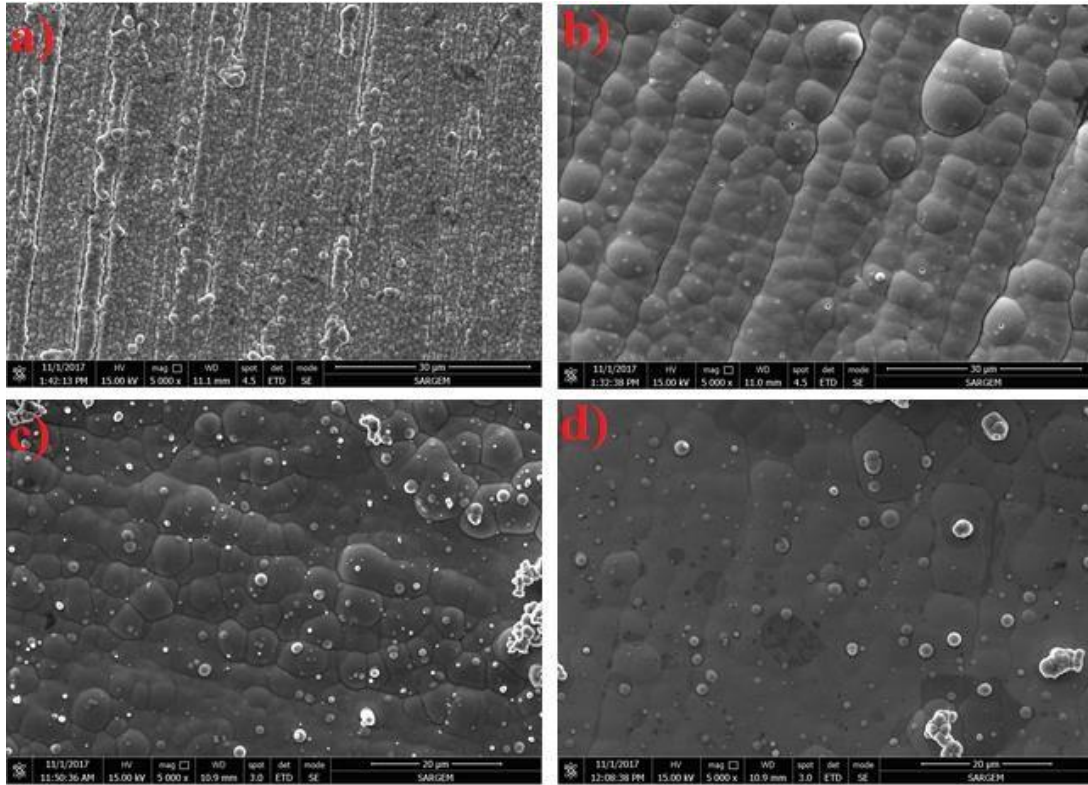
8.1. Akımsız Ni-B-P Kaplamaları Gerçekleştirilmesi

Akımsız Ni-B-P kaplamalar Tablo 7.1.'de belirtilen içeriklere sahip banyolarda Yöntem 7.4.' te ifade edildiği şekilde gerçekleştirilmiş olup, elde edilen kaplamaların SEM, X-ray, sertlik ve korozyon özellikleri Yöntem 7.6, 7.7 ve 7.8.'de belirtildiği şekilde incelenmiştir. Karakterizasyon, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerin tespitine dair yapılan çalışma sonuçları ve irdelemeleri aşağıda detayınca açıklanmıştır.

8.2. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri

Akımsız Ni-B-P kaplamalarının yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 8.1.'de, farklı oranlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalara ait mikroyapılar verilmiştir. Şekil 8.1.a.'da bulunan kaplama en düşük sodyum hipofosfit miktarı (15 g/L) kullanılarak elde edilen numuneye ait iken, Şekil 8.1.'de ise en yüksek sodyum hipofosfit kullanılarak oluşturulan kaplamaya ait yüzey görüntüleridir. Sırasıyla Ni-B ve Ni-P yüzey morfolojilerinin karışımına tekabül eden karnabahar benzeri ve granül yapısının karışımını içeren bir karakteristik karışım (Ni-P granül karakteristiği daha baskın) şeklinde nispeten üniform bir Ni-B-P birikimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçları literatür ile karşılaştırdığımız zaman, ağırlıkça %1-5 fosfor içeren (düşük fosforlu) akımsız nikel fosfor kaplamalarının mikro yapıları kristalin yapıdadır. Ağırlıkça %6-9'u fosfor içeren (orta fosfor) kaplamalar ise karışık kristalimsi ve amorf yapıdadır. Buna karşın ağırlıkça %10-13 fosfor (yüksek fosfor) içeren kaplamalar amorf yapıyı oluştururlar [28]. Czagány ve arkadaşları P içeriğinin artmasıyla kaplamanın amorf yapıda oluşacağını savunmuşlardır [28]. İndirgeyici olarak kullanılan sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla birlikte kaplamaların içinde indirgenen elementel P miktarının artması

beklenilmektedir. Şekil 8.1.'den de açıkça görülebileceği üzere kaplama banyosunda kullanılan sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla tane sınırların azaldığı ve kaplamaların daha amorf bir görünüm kazandığı ifade edilebilir. Kaplama banyosunun içinde bulunan sodyum hipofosfit miktarı arttıkça kaplama bünyesi içinde bulunan fosfor oranında da bir artışın pratikte gerçekleştiği Şekil 8.1.'de tane sınırlarının büyük oranda kaybolduğu amorf yapısından da anlaşılmaktadır.

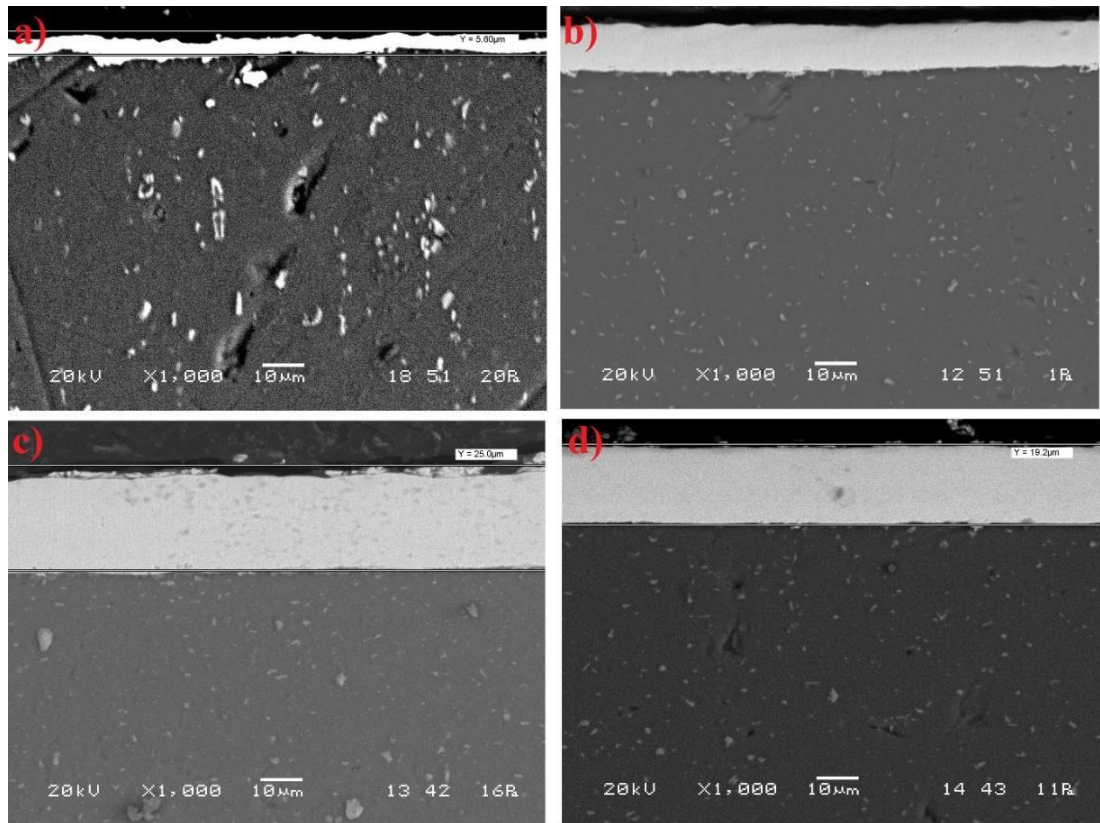


Şekil 8.1. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarının yüzey morfolojisi üzerine etkisi; a) G1 (15 g/L NaPO₂H₂), b) G2 (20 g/L NaPO₂H₂), c) G3 (25 g/L NaPO₂H₂) ve d) G4 (30 g/L NaPO₂H₂)

8.3. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Kesit Görüntüleri

Şekil 8.2.'de farklı miktarlarda sodyum hipofosfit kullanılan akımsız kaplama banyolarından elde edilen kaplamalara ait kesit görüntüleri verilmiştir. G1 numunesi 15 g/L sodyum hipofosfit indirgeyici kullanılarak hazırlanmış ve yaklaşık olarak 5 µm'lik bir kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Fakat sodyum hipofosfit oranının artmasıyla kaplama kalınlığı önemli bir ölçüde artış göstermektedir. G3 numunesinde

sodyum hipofosfit miktarı 25 g/L kullanıldığında en yüksek kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Sodyum hipofosfit miktarı G4 numunesinde 30 g/L sodyum hipofosfit kullanıldığında kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 5 μ m'luk bir azalma görülmüştür. İndirgeyici miktarı artıkça birikme hızının arttığını ve daha fazla bir kaplama olduğunu ancak 30 g/L sodyum hipofosfit miktarında ise banyodaki başlangıçtaki reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini, bunun belli bir süre sonra banyonun dengesinin bozulmasına sebep olduğunu ve bu nedenle kaplama kalınlığının kısmen azaldığını ifade etmek mümkündür. S. Karthikeyan ve arkadaşları sodyum hipofosfit miktarı artıkça kaplama kalınlığının artacağı görüşünü savunmuştur [105]. Genel olarak çalışma sonuçlarımız da bu görüşü destekler niteliktedir. Artan indirgeyici miktarına bağlı olarak oluşan reaksiyonun da hızının da artmasının ve buna bağlı olarak birikecek kaplama tabakasının et kalınlığının da artacağı gayet açıktır.



Şekil 8.2. Akımsız Ni-P-B kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarları kullanılarak elde edilen numunelere ait kesit görüntüleri; a) G1 (15 g/L NaPO₂H₂), b) G2 (20 g/L NaPO₂H₂), c) G3 (25 g/L NaPO₂H₂) ve d) G4 (30 g/L NaPO₂H₂).

Şekil 8.2.'den görüldüğü gibi G1 numunesi hariç olmak üzere kaplamaların gayet homojen olarak meydana geldiği görülmektedir. Son iki numune (G3 ve G4) hem daha homojen hem de numune ile kaplama ara yüzeyi de gayet düzgün ve yapışkan bir özellik göstermektedir. Altlık ve kaplama ara tabakasında kalkma, boşluk vb hata görülmediği gibi, kaplama yüzeyinden altlık yüzeyine kadar herhangi bir çatlak, ayrılma gibi kaplama kalitesini bozacak herhangi bir hata da belirgin olarak gözükmemektedir. Bu durum son derece pozitif bir durum olarak ifade edilebilir.

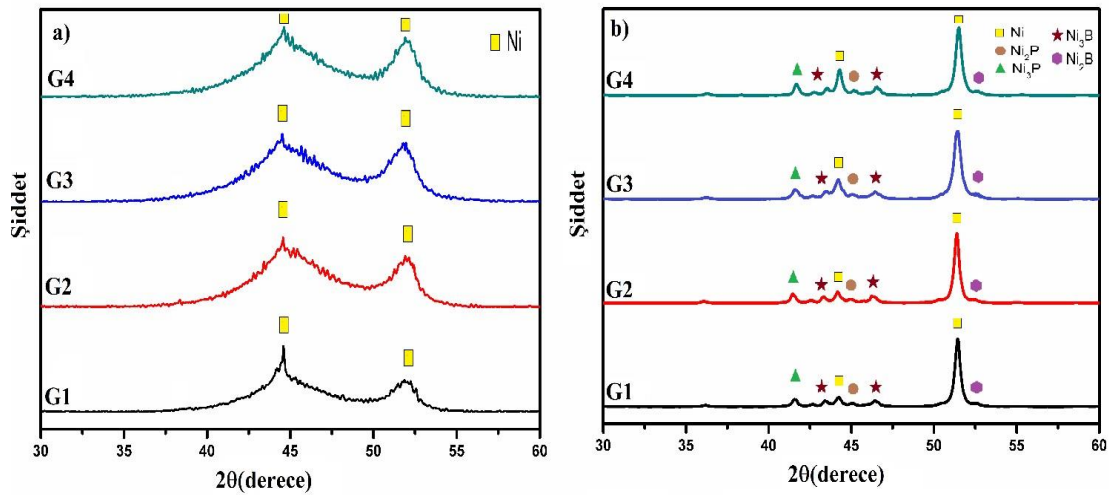
8.4. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait XRD Grafikleri

Akımsız Ni-B-P kaplama banyolarında farklı miktarlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen numunelere ait ısıtılma işlem öncesi ve sonrası XRD verileri Şekil 8.3.'te verilmiştir. Şekil 8.3.a.'ya baktığımız zaman ısıtılma işlem öncesi kaplamaların genel olarak amorf bir yapıda olduğu görülmektedir. Sodyum hipofosfit miktarı arttıkça kaplamanın fosfor içeriğinin yükseldiğini söylemek literatüre'de bakıldığında gayet doğaldır. Bunun sonucu olarak kaplama banyosunda sodyum hipofosfit miktarı arttıkça elde edilen kaplamaların amorflik eğiliminin arttığı gözlemlenmiştir. Akımsız kaplamalarda ısıtılma işlem öncesi XRD piklerinde kaplama bünyesinde indirgenen ağırlıkça elementel %P miktarı arttıkça pik genişliğinde (full width at half maximum, FWHM) bir artış meydana gelirken, genellikle piklerin şiddetleri düşmektedir. [106]. Akımsız Ni-P üzerine M. Yan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada kaplama bünyesindeki fosfor içeriğinin azalmasıyla yapı önce yarı amorf-yarı kristalin bir hal alır, daha sonra P oranının iyice artmasıyla beraber yapı amorf bir göbüm arz ederek değişmektedir [12]. Bu durum yapılan çalışmamızda da benzer bir davranış sergilemektedir. Şekil 8.3.a.'ya baktığımız zaman nikel için ait piklerin (111) yönünde ve (200) yönünde olduğu görülmektedir. Isıtılma işlem yapılmamış yapılar bakıldığında, kaplama yapısının amorf olması ve bu kaplama yapısındaki yüksek şiddetli olarak yer alan (111) yönündeki Ni piki, kaplamadaki ana yöneliminin [111] doğrultusunda meydana geldiğini göstermektedir. Bu da sıkı paket yapıdaki kaplama içersindeki (111) düzlemlerinin kaplamadan numune yüzeyine paralel şekilde yer aldığı anlamı taşımaktadır. Kaplama banyosunda sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla; kaplama bünyesindeki fosfor içeriği artması büyümenin (111) yönünde oluşmasını tetiklediği

ve (111) düzlemindeki büyümenin diğer düzlemlere göre daha düşük bir gerilmeye neden olduğu belirtilmiştir [3]. Bu sonuç literatürde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile paraleldir [28].

Akımsız kaplamaların kristalin bir yapıya dönüşebilmesi için belli sıcaklık ve sürede isteğe bağlı olarak ısıtım uygulamaları gerçekleştirilir. Kaplamalara 400°C de iki saat süreyle %5 H %95Ar ortamında ısıtım uygulanmıştır. Bunun amacı yapının sıcaklıkla değişimini incelemektir. Bu ısıtım sayesinde yapının kristalin bir faza dönüşmesi, aynı zamanda oluşabilecek Ni₂B, Ni₃B, Ni₂P ve Ni₃P gibi seramik özellik gösteren intermetalik fazlar sayesinde sertlik değerlerinde artış göstermesi beklenir [107, 117].

Kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamaların ısıtım sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 8.3.b.'de verilmiştir. 400 °C'de gerçekleştirilen ısıtım işlem sonucu ortaya çıkan piklerde ise, ısıtım işlemsiz koşulda amorf halde bulunan nikel katmanı, tamamen kristalin bir fazda karşımıza çıkarken, nikel fazının yanısıra Ni₃P, Ni₂P, Ni₂B ve Ni₃B gibi intermetalik fazların da oluştuğu görülmektedir. Isıtım işlem öncesi 440 deki pik, geniş-yayvan ve alçak boyutta amorf şekilde gözükürken, ısıtım işlem sonrası birçok kristalin bileşiğin ortaya çıktığını gösterir dar-ince kristalin pikler ortaya çıkmakta, bu da Ni-B-P kaplamalarda bor ve fosforun aynı anda kaplama bünyesinde oluştuğunu ve ısıtım sonrasında farklı intermetalik fazlar olarak nikel matrisi içinde çökeltiler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 8.3.b.'ye baktığımızda ısıtım uygulandıktan sonra fosfor oranının artmasıyla birlikte sırasıyla 44.0 C° ve 52.0 C° de görülen (111) ve (200) düzlemlerindeki piklerin genişliklerinin azaldığı ve şiddetinin arttığı görülmektedir. Taheri ve arkadaşları ısıtım işlem sonrası fosfor oranının artmasıyla pik genişliklerinin (full width at half maximum, FWHM) azaldığını ve pik şiddetlerinin ise arttığını savunmuşlardır [112]. Akımsız Ni-B-P kaplama banyolarında farklı miktarlarda kullanılan sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla özellikle 52.0 C°'de oluşan [200] yönündeki nikel pikinin pik genişliğinin giderek daralmakta ve şiddetleri ise artmaktadır. Bu durum aynı zamanda oluşan nikel tanelerinin boyutunun küçüldüğüne de yorumlanabilir.



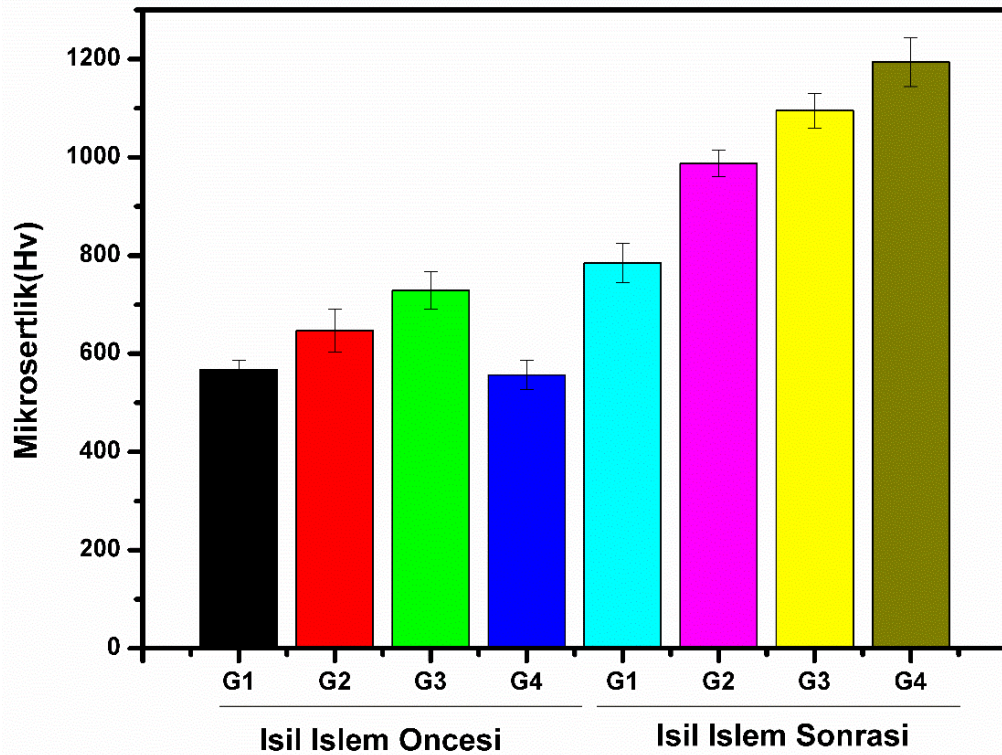
Şekil 8.3. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit oranının incelendiği numunelere ait XRD verileri; a) ısıtılma işlem öncesi ve b) ısıtılma işlem sonrası

8.5. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Sertlik Grafikleri

Isıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrası Vickers mikrosertlik değerleri ve sertlik değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 8.4’de gösterilmektedir. Isıl işlem öncesi sertlik değeri G3 şartlarında gerçekleştirilen kaplamada en yüksek değere ulaşırken, kaplama banyosunda kullanılan sodyum hipofosfit miktarı 30 g/L’ye ulaştığında sertlik değerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla kaplama içindeki fosfor içeriğinin arttığı, az miktardaki fosforun içeriğinin ikincil faz etkisi etkisi yaparak sertlikte kısmi bir artışa sebep olduğu, ancak yüksek miktarların söz konusu olması durumunda kendi mekanik özelliği daha kötü olduğundan ana matrisin özelliğinin de zayıflamasına sebep olduğu, bu durumun amorflaşmayla da tezahür etmesi nedeni ile amorflaşmanın fazlaca artmasıyla sertliğin de buna bağlı olarak düştüğü söylenebilir. Myan ve arkadaşları da ısıl işlem öncesi sertliğin kaplama banyosunda sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla kaplama bünyesinde ağırlıkça elementel %P miktarının artması ile belli bir yere kadar arttığını, ancak belli bir fosfor oranından sonra sertliğin düştüğünü savunmuştur [2].

Kaplama banyosunda sodyum hipofosfit miktarının akımsız Ni-B-P kaplamaların sertliği üzerinde ısıl işlem prosesinin etkisini incelemek adına kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalara 400 0 C°’de

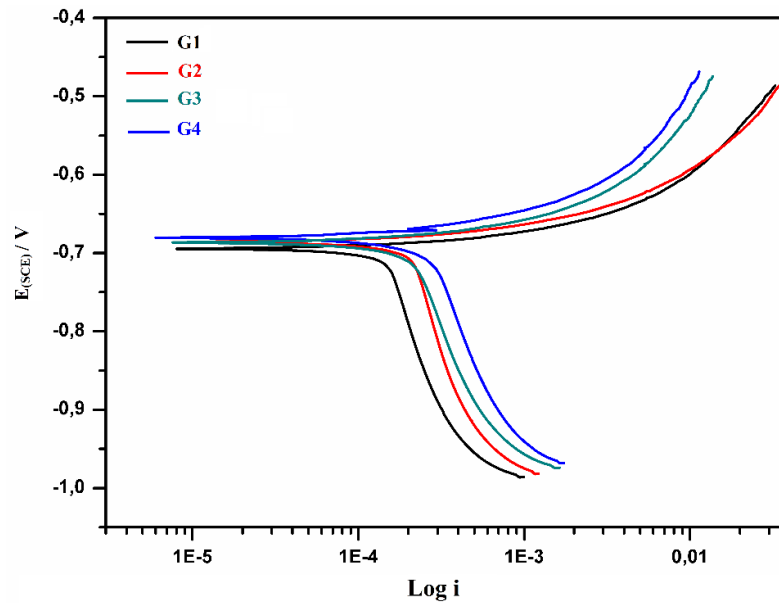
2 saat boyunca ısıtım işlem uygulanmıştır. Yapılan çeşitli çalışmalarda ısıtım işlem yapmanın akımsız kaplamaların sertliğini arttırdığı birçok çalışmada da izah edilmiştir [107, 117]. Isıtım işlem ile kaplama sertliğinin artmasının şekil 8.4.b.'de gördüğümüz XRD piklerinden hareketle yapıda Ni_3P , Ni_2P , Ni_3B ve Ni_2B intermetalik çökelti fazlarının oluşması ile meydana geldiğini söyleyebiliriz. M. Czagány ve arkadaşları da kaplama bünyesinde artan fosfor içeriğiyle beraber ısıtım işlem sonrası kaplamaların sertliğinin artacağı görüşünü savunmuşlardır [28]. Bizim alışmamızda da sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla ağırlıkça fosfor miktarının artacağı öngörölmüştür. Isıtım işlemden sonra, daha yumuşak Ni matrisi içindeki sert çökelti fazlarının hacimsel olarak P içeriğinin artmasıyla sertliğin artmış olduğu bulunmuştur [28]. Isıtım işlem sonrası sertlikte en fazla artış G4 numunesinde meydana gelmiştir. Isıtım işlem sonrası sertlik ısıtım işlemsiz numuneye göre 2 katından daha fazladır. Bu da mikroyapıda ısıtım işlem sırasında oluşmuş Ni_3P , Ni_2P , Ni_3B ve Ni_2B intermetalik çökelti fazları nedeniyledir.



şekil 8.4. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı sodyum hipofosfit miktarları kullanılarak elde edilen numunelere ait Vickers mikrosertlik değerleri; a) G1 (15 g/L $NaPO_2H_2$), b) G2 (20 g/L $NaPO_2H_2$), c) G3 (25 g/L $NaPO_2H_2$) ve d) G4 (30 g/L $NaPO_2H_2$).

8.6. Akımsız Ni-B-P Kaplamalara ait Korozyon Grafikleri

Şekil 8.5.'de akımsız Ni-B-P kaplamaların pH 5-6 aralığında, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren bir çözelti içerisinde hazırlanmıştır. Şekildende anlaşıldığı gibi, korozyona gerçekleştiği çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde olup, katodik reaksiyonun meydana geldiği potansiyel ise negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre geçtikten sonra bu iki elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değeri (E_{kor}) (korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşılık gelen akıma ise korozyon akımı (I_{kor}) denir.



Şekil 8.5. Akımsız Ni-B-P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri

Tablo 8.1.'de korozyon potansiyelleri ve akımları görülmektedir.

Tablo 8.1. Farklı konsantrasyonlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen numunelere ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

NUMUNE KODU	E_{kor} (mv)	I_{kor} (μ A)
G1 (15 g/L NaPO ₂ H ₂)	-736	40,35
G2 (20 g/L NaPO ₂ H ₂)	-721	92,25
G3 (25 g/L NaPO ₂ H ₂)	-686	72,3
G4 (30 g/L NaPO ₂ H ₂)	-680	85

Burada kaplama içindeki ağırlıkça elementel fosfor oranı arttıkça NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere doğru artmaktadır. Korozyon direnci ile ilgili yorumlamada voltaj değerlerinin yanısıra amper değerlerine de bakılır. Arzulanan akım değerlerinin de düşmesidir. Tablodaki değerlere bakıldığında amper değerlerinin önce biraz arttığı sonra azaldığı görülmektedir. G1 numunesinde akım değeri düşük, voltaj değeri yüksek çıkmıştır. Sonra amperajda bir miktar artış meydana gelmesine rağmen devamında azalma yönünde devam etmiştir. Bu durum, artan hipofosfit ilavesinde kaplama yapısının yarıkristalin halden amorf yapıya dönüşmesinin getirisi olarak artan korozyon direnci gösterdiğine delalet edilebilir. Çözeltideki hipofosfit oranı arttıkça kaplamadaki elementel P oranı da artmakta, artan fosfor oranıyla yarıkristalin bir yapıdan daha amorf bir yapıya doğru bir oluşum söz konusu olduğundan, bu amorf yapının tane sınırlarının daha da azalması nedeni ile korozyon direncinde artış meydana gelmektedir [109].

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Akımsız kaplama yöntemi ile tek katman içinde Ni-B-P kaplamalar başarı ile üretilmiştir.

Kaplama çözeltisinde artan sodyum hipofosfit konsantrasyonunun kaplamanın mekanik özellikleri ve mikroyapısını etkilediği görülmüştür.

Sodyum hipofosfit konsantrasyonunun 15g/L'den 30g/L konsantrasyona kadar farklı konsantrasyonlar çalışılmış ve artan indirgeyici konsantrasyonları ile birlikte kaplama tabakasının kalınlıklarında artış gözlenmiştir.

Kaplama banyosuna ilave edilen sodyum hipofosfit miktarının artışıyla sertlik değerlerinin 450Hv den ısıl işlem sonrası 1200Hv değerlerine artış göstermiştir.

400 C de 2 saat ısıl işlem yapıldığında kaplama tabakasında Ni₂B, Ni₃B, Ni₂P ve Ni₃P gibi intermetalik fazların oluşumunun hipofosfit oranının artışıyla arttığı XRD çalışmalarıyla ortaya konmuştur.

Çalışmalarda elde edilen mekanik ve diğer sonuçlar uygun hipofosfit konsantrasyonunun 25g/L olduğu ifade edilebilir.

Korozyon çalışmalarının daha iyi aydınlatılabilmesi tüm bu kaplama çalışmalarının empedans verilerinin de detayınca yapılması korozyon verilerinin daha iyi anlaşılmasına imkan sağlayabilir.

Kaplamaların mekanik özelliklerini daha iyi aydınlatılabilmesi için tüm kaplamalara detaylı bir şekilde aşınma testlerinin yapılması daha iyi anlaşılmasına imkan verebilir.

KAYNAKLAR

- [1] A. Brenner and G. E. Riddell, "Nickel plating on steel by chemical reduction," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 37, no. 1, p. 31, 1946.
- [2] R. C. Agarwala and V. Agarwala, "Electroless alloy / composite coatings : A review," *Sadhana*, vol. 28, no. August, pp. 475–493, 2003.
- [3] J. B. Mallory, Gleen o.; Hajdu, '*Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, 1st editio. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [4] R. Parkinson, "Properties and Applications of Electroless Nickel," *Nickel Dev. Inst. Publ.*, p. 33, 1997.
- [5] E. Çam, "Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi," Yıldız Teknik Üniversitesi, 2009.
- [6] P. Sahoo and S. K. Das, "Tribology of electroless nickel coatings - A review," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 4, pp. 1760–1775, 2011.
- [7] N. Kanani, *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*. Elsevier, 2004.
- [8] A. Yli-Pentti, "Electroplating and Electroless Plating," in *Comprehensive Materials Processing*, 2014.
- [9] Ş. Macit, "Investigating and Development of Electroless Plating Catalyst and Activation Solution in Electroplating Industry," Ege Üniversitesi, 2017.
- [10] J. Sudagar, J. Lian, and W. Sha, "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571. pp. 183–204, 2013.
- [11] V. Vitry and L. Bonin, "Formation and characterization of multilayers borohydride and hypophosphite reduced electroless nickel deposits," *Electrochim. Acta*, 2017.
- [12] M. Yan, H. G. Ying, and T. Y. Ma, "Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 24, pp. 5909–5913, 2008.

- [13] R. M. Allen and J. B. Vandersande, "The structure of electroless Ni P films as a function of composition," *Scr. Metall.*, vol. 16, pp. 1161–1164, 1982.
- [14] D. Barker, "Electroless Deposition of Metals and Alloys," *Trans. IMF*, vol. 71, no. 3, pp. 121–124, 1993.
- [15] G. Gutzeit, "Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV," *Plat. Surf. Finish.*, p. 1158, 1959.
- [16] R. M. Bozorth, "The Orientations of Crystals In Electrodeposited Metals," *Phys. Rev.*, vol. 26, no. 3, pp. 390–400, 1925.
- [17] C. Feller and O. F. Marshfield, "Corrosion Reduction," *United States Pat. Off...*, pp. 1924–1925, 1925.
- [18] R. E. Carbajal, Jose L.; White, "Electrochemical Production and Corrosion Testing of Amorphous Ni-P," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 12, pp. 2952–2957, 1988.
- [19] X. M. Chen, G. Y. Li, and J. S. Lian, "Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 2008.
- [20] J. A. Chitty, A. Pertuz, H. Hintermann, and E. S. Puchi, "Influence of electroless nickel-phosphorus deposits on the corrosion-fatigue life of notched and unnotched samples of an AISI 1045 steel," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 8, no. 1, pp. 83–86, 1999.
- [21] R. Gao, M. Du, X. Sun, and Y. Pu, "Study of the corrosion resistance of electroless Ni- P deposits in a sodium chloride medium," *J. Ocean Univ. China*, vol. 6, no. 4, pp. 349– 354, 2007.
- [22] T. S. N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, and S. Parthiban, "Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3438–3445, 2006.
- [23] K. N. Srinivasan, R. Meenakshi, A. Santhi, P. R. Thangavelu, and S. John, "Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 3, pp. 153–158, 2010.
- [24] R. Sun *et al.*, "Influence of hypophosphite on efficiency and coating qualities of electroless Ni-P deposits on magnesium alloy AZ91D," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 7893–7904, 2015.
- [25] G. Graef, K. Anderson, J. Groza, and A. Palazoglu, "Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 41, no. 2, pp. 253–257, 1996.

- [26] A. I. Aydeniz, A. Göksenli, G. Dil, F. Muhaffel, C. Calli, and B. Yüksel, “Electroless ni-b-w coatings for improving hardness, wear and corrosion resistance,” *Mater. Tehnol.*, vol. 47, no. 6, pp. 803–806, 2013.
- [27] M. Anik and E. Körpe, “Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4702–4710, 2007.
- [28] D. Gökçe, “Akımsız Nikel Fosfor/nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon Ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi,” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012.
- [29] S. K. Das and S. Prasamta, “A parametric investigation of the friction performance of electroless Ni-B coatings,” *Lubr. Sci.*, vol. 23, pp. 81–97, 2011.
- [30] V. Vitry, A. F. Kanta, and F. Delaunois, “Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 7, pp. 1879–1885, 2011.
- [31] V. Vitry and L. Bonin, “Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions,” *Surf. Coatings Technol.*, 2017.
- [32] A. Sarpün, “Akımsız nikel kaplama tekniğinde banyo tiplerinin etkisinin araştırılması,” Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2009.
- [33] X. Shu, Y. Wang, X. Lu, C. Liu, and W. Gao, “Parameter optimization for electroless Ni-W-P coating,” *Surf. Coatings Technol.*, 2015.
- [34] S. K. Das and P. Sahoo, “Wear Performance Optimization of Electroless Ni-B Coating Using Taguchi Design of Experiments Wear Performance Optimization of Electroless Ni-B Coating Using Taguchi Design of Experiments,” *Tribol. Ind.*, vol. 32, pp. 17–27, 2010.
- [35] Y. Wang, C. Xiao, and Z. Deng, “Structure and corrosion resistance of electroless Ni- Cu-P,” *Plat. Surf. Finish.*, vol. 79, no. 3, pp. 57–59, 1992.
- [36] S. K. Tien, J. G. Duh, and Y. I. Chen, “Structure, thermal stability and mechanical properties of electroless Ni-P-W alloy coatings during cycle test,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 532–536, 2004.
- [37] J. N. Balaraju and K. S. Rajam, “Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W- Cu-P alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 195, no. 2–3, pp. 154–161, 2005.
- [38] S. Sukkasi, U. Sahapatsombut, C. Sukjamsri, S. Saenapitak, and Y. Boonyongmaneerat, “Electroless Ni-based coatings for biodiesel containers,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 141–147, 2011.

- [39] A. Duhin, Y. Sverdlov, Y. Feldman, and Y. Shacham-Diamand, "Electroless deposition of NiWB alloy on p-type Si(1 0 0) for NiSi contact metallization," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 25, pp. 6036–6041, 2009.
- [40] Y.-Y. Tsai, F.-B. Wu, Y.-I. Chen, P.-J. Peng, J.-G. Duh, and S.-Y. Tsai, "Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 146, no. 147, pp. 502–507, 2001.
- [41] E. Valova, S. Armyanov, a Franquet, a Hubin, O. Steenhaut, and J. Delplancke, "Electroless deposited Ni – Re – P, Ni – W – P and Ni – Re – W – P alloys," *J. Appl. Electrochem.*, no. Table 1, pp. 1367–1372, 2001.
- [42] M. Palaniappa and S. K. Seshadri, "Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni-P and Ni-W-P deposits," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 638–644, 2007.
- [43] J. N. Balaraju, S. Millath Jahan, C. Anandan, and K. S. Rajam, "Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath," *Surf. Coatings Technol.*, 2006.
- [44] Y. jun Hu, T. xu Wang, J. long Meng, and Q. yang Rao, "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-W-P on aluminium alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 988–992, 2006.
- [45] W. X. Zhang, N. Huang, J. G. He, Z. H. Jiang, Q. Jiang, and J. S. Lian, "Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 11, pp. 5116–5121, 2007.
- [46] M. Palaniappa and S. K. Seshadri, "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings," *Wear*, 2008.
- [47] B. Szczygieł, A. Turkiewicz, and J. Serafińczuk, "Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 9, pp. 1904–1910, 2008.
- [48] Y. jun Hu, L. Xiong, and J. long Meng, "Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni-W-P plating on aluminium alloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 11, pp. 5029–5034, 2007.
- [49] A. B. Drovosekov, M. V. Ivanov, V. M. Krutskikh, E. N. Lubnin, and Y. M. Polukarov, "Chemically deposited Ni-W-B coatings: Composition, structure, and properties1," *Prot. Met.*, vol. 41, no. 1, pp. 55–62, 2005.
- [50] T. Osaka, N. Takano, T. Kurokawa, T. Kaneko, and K. Ueno, "Characterization of chemically-deposited NiB and NiWB thin films as a capping layer for ULSI application," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 169–170, pp. 124–127, 2003.

- [51] Sinem Eraslan, "Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi," İstanbul Teknik Üniversitesi, 2010.
- [52] G. A. S. K.M. Gorbunova, A.A. Nikiforoca, *Electromemistry*. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1966.
- [53] L. Wang *et al.*, "Crystallization study of electroless Fe-Sn-B amorphous alloy deposits," *J. Alloys Compd.*, vol. 287, no. 1–2, pp. 234–238, 1999.
- [54] J. Georgieva and S. Armyanov, "Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 7, pp. 869–876, 2007.
- [55] Y. Liu and Q. Zhao, "Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 228, no. 1–4, pp. 57–62, 2004.
- [56] H. Liu, F. Viejo, R. X. Guo, S. Glenday, and Z. Liu, "Microstructure and corrosion performance of laser-annealed electroless Ni-W-P coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1549–1555, 2010.
- [57] E. Valova *et al.*, "Corrosion behavior of hybrid coatings: Electroless Ni-Cu-P and sputtered TiN," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2775–2781, 2010.
- [58] S. L. Wang, "Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 186, no. 3, pp. 372–376, 2004.
- [59] F. C. Tai, K. J. Wang, and J. G. Duh, "Application of electroless Ni-Zn-P film for under-bump metallization on solder joint," *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 748–751, 2009.
- [60] J. Pang, Q. Li, W. Wang, X. Xu, and J. Zhai, "Preparation and characterization of electroless Ni-Co-P ternary alloy on fly ash cenospheres," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 17–18, pp. 4237–4242, 2011.
- [61] P. Chivavibul, M. Enoki, S. Konda, Y. Inada, T. Tomizawa, and A. Toda, "Reduction of core loss in non-oriented (NO) electrical steel by electroless-plated magnetic coating," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 3–4, pp. 306–310, 2011.
- [62] D. Vitkavage; M. Paunovic, "Maximum rate of the cathodic reaction in electroless copper deposition," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 70, no. 4, pp. 48–50, 1983.
- [63] R. M. Lukes, "The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion," *Plating*, vol. 51, pp. 969–972, 1964.

- [64] J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, and S. K. Seshadri, "Electroless Ni-P composite coatings," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 9, pp. 807–816, 2003.
- [65] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, and J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 434, no. 1–2, pp. 319–325, 2006.
- [66] M. D. Feldstein, "Surpassing Chrome Plating with Composite Electroless Nickel Coatings," in *Chrome and Cadmium Alternatives Conference*, 2000.
- [67] A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoum, and P. Berçot, "Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 137, no. 1, pp. 92–96, 2001.
- [68] Y. T. Wu, L. Lei, B. Shen, and W. B. Hu, "Investigation in electroless Ni-P-Cg(graphite)-SiC composite coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 441–445, 2006.
- [69] J. Novakovic and P. Vassiliou, "Vacuum thermal treated electroless NiP-TiO₂ composite coatings," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 9, pp. 2499–2503, 2009.
- [70] V. V. Reddy, B. Ramamoorthy, and P. K. Nair, "A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings," *Wear*, vol. 239, no. 1, pp. 111–116, 2000.
- [71] Y.W. Xiang, J.Y. Zhang, C.H. Jin, "Study of electroless Ni-P-Nanometer diamond composite coatings," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 88, no. 4, pp. 64–67, 2001.
- [72] R. C. Agarwala and R. Sharma, "Electroless Ni-P nano coating technology," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 38, no. 2 PART 1, pp. 229–236, 2008.
- [73] R. Agarwala, V. Agarwala, and R. Sharma, "Electroless Ni-P based nanocoating technology - A review," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 36, no. 6, pp. 493–515, 2006.
- [74] R. C. Agarwala, "Electroless Ni – P – ferrite composite coatings for microwave applications," vol. 65, no. 5, pp. 959–965, 2005.
- [75] D. Dong, X. H. Chen, W. T. Xiao, G. B. Yang, and P. Y. Zhang, "Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 15, pp. 7051–7055, 2009.

- [76] T. Rabizadeh and S. R. Allahkaram, "Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 1, pp. 133–138, 2011.
- [77] R. Sudhakar and V. T. Venkatesha, "Electrodeposition of Zn-Ni multiwalled carbon nanotube nanocomposites and their properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 19, pp. 6422–6429, 2013.
- [78] M. Jagannatham, S. Sankaran, and H. Prathap, "Electroless nickel plating of arc discharge synthesized carbon nanotubes for metal matrix composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 475–481, 2015.
- [79] S. Aman, I. Khan, Z. Ismail, M. Z. Salleh, and Q. M. Al-Mdallal, "Heat transfer enhancement in free convection flow of CNTs Maxwell nanofluids with four different types of molecular liquids," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [80] Z. Yang, H. Xu, Y. L. Shi, M. K. Li, Y. Huang, and H. L. Li, "The fabrication and corrosion behavior of electroless Ni-P-carbon nanotube composite coatings," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 6, pp. 1001–1009, 2005.
- [81] Q. Wang *et al.*, "Evolution of structural, mechanical and tribological properties of Ni- P/MWCNT coatings as a function of annealing temperature," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 302, pp. 195–201, 2016.
- [82] M. Alishahi, S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi, and S. M. Hosseini, "The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 2439–2446, 2012.
- [83] S. Ramalingam, K. Balakrishnan, S. Shanmugasamy, and A. Subramania, "Electrodeposition and characterisation of Cu-MWCNTs nanocomposite coatings," *Surf. Eng.*, vol. 33, no. 5, pp. 369–374, 2017.
- [84] Y. Y. Liu *et al.*, "Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7246–7251, 2007.
- [85] M. Sarret, C. Müller, and A. Amell, "Electroless NiP micro- and nano-composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 389–395, 2006.
- [86] S. Afroukhteh, C. Dehghanian, and M. Emamy, "Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 2597–2601, 2012.
- [87] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, and W. Hu, "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite," *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 553–559, 2006.

- [88] S. Zhang, K. Han, and L. Cheng, "The effect of SiC particles added in electroless Ni-P plating solution on the properties of composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2807–2812, 2008.
- [89] H. Wu *et al.*, "Preparation of Ni-P-GO composite coatings and its mechanical properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 272, pp. 25–32, 2015.
- [90] O. R. M. Khalifa and E. Sakr, "Electroless Nickel-Phosphorus-Polymer Composite Coatings," *Open Corros. J.*, vol. 2, no. 1, pp. 211–215, 2009.
- [91] Q. Zhao, Y. Liu, and G. Liu, "Graded Ni – P – PTFE coatings and their potential applications," vol. 155, pp. 279–284, 2002.
- [92] S. Rossi, F. Chini, G. Straffelini, P. L. Bonora, R. Moschini, and A. Stampali, "Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 173, no. 2–3, pp. 235–242, 2003.
- [93] M. Der Ger, K. H. Hou, and B. J. Hwang, "Transient phenomena of the codeposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 102–108, 2004.
- [94] Q. Zhao, Y. Liu, and C. Wang, "Development and evaluation of electroless Ag-PTFE composite coatings with anti-microbial and anti-corrosion properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1620–1627, 2005.
- [95] Q. Zhao and Y. Liu, "Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion," *J. Food Eng.*, vol. 72, no. 3, pp. 266–272, 2006.
- [96] M. Mohammadi and M. Ghorbani, "Wear and corrosion properties of electroless nickel composite coatings with PTFE and/or MoS₂ particles," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 527–533, 2011.
- [97] H. Omidvar, M. Sajjadnejad, G. Stremmsdoerfer, Y. Meas, and A. Mozafari, "Manufacturing Ternary Alloy NiBP-PTFE Composite Coatings by Dynamic Chemical Plating Process," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 31, no. 1, pp. 31–36, 2016.
- [98] A. Sharma and A. K. Singh, "Corrosion and wear resistance study of Ni-P and Ni-P- PTFE nanocomposite coatings," *Cent. Eur. J. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 234–243, 2011.
- [99] H. F. Lowenheim, *Modern Electroplating*, 3. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [100] L. J. Durney, *Electroplating Engineering Handbook*, 4. New York: Springer US, 1984.

- [101] J.-P. Randin and H. E. Hintermann, "Evidence of Nickel Phosphide NLP in As-plated Electroless Nickel," *J. Electrochem. Soc.*, 1968.
- [102] D. S. Lashmore and M. P. Dariel, "Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices," *Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 5, pp. 1218–1221, 1988.
- [103] G. J. Declerck, T. Hattori, G. A. May, J. Beaudouin, and J. D. Meindl, "Some Effects of Trichloroethylene Oxidation" on the Characteristics of MOS Devices," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 3, pp. 436–439, 1975.
- [104] S. Heiman, "Deposition of Metals on Aluminum by Immersion from Solutions Containing Fluorides," no. 95, pp. 205–225, 1949.
- [105] S. Karthikeyan and B. Ramamoorthy, "Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 654–660, 2014.
- [106] R. Taheri, "Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings," *PhD Thesis*, no. August 2002, p. 229, 2003.
- [107] M. Czagány, P. Baumli, and G. Kaptay, "The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 423, pp. 160–169, 2017.
- [108] R. C. Özden, "Sıcak Haddelenmiş AZ91 Magnezyum Alaşımı Üzerine Uygulanan Akımsız Ni-P-W Kaplamanın Korozyon ve Aşınma Özellikleri," Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2015.
- [109] M. Anik, E. Körpe, and E. Şen, "Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 9, pp. 1718–1727, 2008.
- [110] H. Ashassi-Sorkhabi and S. H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 176, pp. 318–326, 2004.
- [111] M. Anik and G. Celikten, "Analysis of the electrochemical reaction behavior of alloy AZ91 by EIS technique in H₃PO₄/KOH buffered K₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1878–1894, 2007.
- [112] A. Zarebidaki and S. R. Allahkaram, "Effect of surfactant on the fabrication and characterization of Ni-P-CNT composite coatings," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1836–1840, 2011.
- [113] F. Bulbul, "The effects of deposition parameters on surface morphology and crystallographic orientation of electroless Ni-B coatings," *Met. Mater. Int.*, vol. 17, no. 1, pp. 67–75, 2011.

- [114] P. Sampath Kumar and P. Kesavan Nair, "Studies on crystallization of electroless Ni P deposits," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 511–520, 1996.
- [115] L. Bonin, N. Bains, V. Vitry, and A. J. Cobley, "Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings," *Ultrasonics*, 2017.
- [116] H. Li, H. Li, W. Dai, and M. Qiao, "Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 238, no. 1, pp. 119–130, 2002.
- [117] H. Ogihara, K. Udagawa, and T. Saji, "Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 11–12, pp. 2933–2940, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Oğuzhan Bilaç, 12.04.1992'de Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2010 yılında Gürsü İMKB Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2018 yılında Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Akabinde yüksek lisans eğitimine Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü devam etti. Halen Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.