

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

**TiN PARTİKÜL TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL BOR  
KOMPOZİT KAPLAMALAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Erhan DÜRU**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Serdar ASLAN**

**Haziran 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

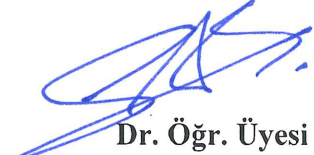
TiN PARTİKÜL TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL BOR  
KOMPOZİT KAPLAMALAR


YÜKSEK LİSANS TEZİ

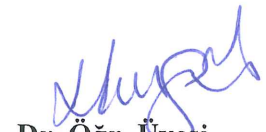
Erhan DÜRU

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 13.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Dr. Öğr. Üyesi  
Serdar ASLAN  
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.

Erhan DÜRU

07.05.2019

## TEŞEKKÜR

Beni yetiştiren, bugünlere gelmem de çok büyük katkıları ailemin tüm fertlerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana yol gösteren çok değerli büyüğüm, danışmanım Sayın Dr. Öğretim Üyesi Serdar ASLAN hocama sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Akademik çalışmalarımda bana yol gösteren, imkanlar oluşturan Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT hocama teşekkür ederim.

Bu tez çalışmam boyunca, maddi manevi hiçbir yardımını esirgemeyen, fiili olarak çalışmalarımda bana destek olan değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Mehmet UYSAL'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden hiçbir yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Hasan ALGÜL, Arş. Gör. Mahmut TOKUR ve Arş. Gör. Abdülkadir KIZILASLAN hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana yardımcı olan Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN, Öğr. Gör. Fuat KAYIŐ ve Murat KAZANCI' ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca deneysel çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen Abdülkadir AKYOL ve Őeyma ÜRDEM arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çok değerli arkadaşlarım Mücahit Doğan, Mustafa Mahmut SİNGİL, Engin ALKAN ve SARGEM'de bulunan diğerk arkadaşlarıma teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
YÜZEY KAPLAMA YÖTEMLERİ .....	6
2.1. Termal Sprey Kaplamalar .....	6
2.1.1. Elektrik ark spreyi .....	6
2.1.2. Alev sprej .....	7
2.1.3. Plazma sprej .....	8
2.1.4. HVOF .....	8
2.1.5. Detonasyon tabancası .....	9
2.2. Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD) .....	10
2.3. Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD) .....	12
2.3.1. Buharlaştırma yöntemi .....	14
2.3.1.1. Rezistanlı buharlaştırma .....	15
2.3.1.2. Endüktif buharlaştırma .....	16
2.3.1.3. Lazer demeti ile buharlaştırma .....	17

2.3.1.4. Elektron bombardmanı ile buharlaştırma .....	17
2.3.1.5. Katodik ark buharlaştırma .....	18
2.3.1.6. Elektron ışmalı buharlaştırma .....	19
2.3.2. Püskürtme (sıçratma) yöntemi .....	19
2.3.2.1. Diyot sıçratma .....	21
2.3.2.2. Triyot sıçratma .....	22
2.3.2.3. Manyetik alanda sıçratma .....	22
2.4. Elektrolitik Kaplamalar .....	24
2.4.1. Elektrolitik kaplamaların yararları .....	25
2.5. Akımsız Kaplamalar .....	27
2.5.1. Akımsız kaplamanın avantajları ve uygulamaları .....	29
2.5.2. Akımsız kaplama banyolarının içeriği .....	30
2.5.3. Akımsız kaplama türleri .....	30
2.6. Akımlı ve Akımsız kaplamaların Karşılaştırılması .....	30
2.7. Akımsız Nikel Kaplamalar .....	31
2.7.1. Akımsız nikel banyolarının bileşenleri .....	32
2.7.1.1. Nikel kaynağı .....	32
2.7.1.2. İndirgeyici madde .....	33
2.7.1.3. Kompleks oluşturucu .....	34
2.7.1.4. Dengeleyiciler (stabilizörler) .....	35
2.7.1.5. Hızlandırıcılar .....	36
2.7.1.6. Enerji .....	36
2.7.2. Akımsız nikel kaplamaların avantajları .....	37
2.7.3. Akımsız nikel kaplamaların dezavantajları .....	37
2.7.4. Akımsız nikel banyolarının bileşenleri .....	37
2.8. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar .....	39
2.8.1. Akımsız nikel bor banyosunun bileşenleri ve rolleri .....	42
2.8.2. Asidik Ni-B banyosu .....	43
2.8.3. Alkali Ni-B banyosu .....	44
2.8.4. Akımsız Ni-B kaplamaların morfolojisi ve yapısı .....	44
2.8.5. Akımsız Ni-B kaplamaların sertlik ve aşınma dayanımı .....	46
2.8.6. Akımsız Ni-B kaplamalarının korozyon direnci .....	46

2.9. Akımsız Kompozit Kaplamalar .....	47
2.9.1. Akımsız kompozit kaplamaların uygulama alanları .....	48
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	49
3.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar .....	49
3.1.1. Altlığın hazırlanması .....	49
3.1.2. Akımsız Ni-B kaplamaları .....	50
3.2. Akımsız Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalar .....	53
3.3. Isıl işlem .....	54
3.4. Metalografik İşlemler .....	54
3.5. Karakterizasyon İşlemler .....	54
3.6. Nano Sertlik Ölçüm İşlemleri .....	54
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....	56
4.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar .....	56
4.1.1. Akımsız Ni-B kaplamalarında sıcaklık ve indirgeyicinin etkisi .....	56
4.1.2. Akımsız Ni-B kaplamalarında tiyoüre miktarının etkisi .....	60
4.1.3. Akımsız Ni-B kaplamalarına karıştırma hızının etkisi .....	61
4.2. Akımsız Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalar .....	62
4.3. XRD Karakterizasyonu .....	65
4.4. Nano Sertlik Değerleri .....	66
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	69
5.1. Sonuçlar .....	69
5.2. Öneriler .....	70
KAYNAKÇA.....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$Al_2O_3$	: Alümina
B	: Bor
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DMAB	: Dimetilamino Boran
HV	: Vickers Sertlik
HVOF	: Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme
mN	: Mili Newton
$NaBH_4$	: Sodyum Borohidrit
$NiCl_2$	: Nikel Klorür
$NiSO_4$	: Nikel Sülfat
$\mu m$	: Mikrometre
$PbNO_3$	: Kurşun Nitrat
PTFE	: Teflon
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SiC	: Silisyum Karbür
TiN	: Titanyum Nitrür
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Verniklenen bir ahşap [1].....	1
Şekil 1.2. Ashoka sütunu [2].....	2
Şekil 2.1. Termal sprej kaplama.....	6
Şekil 2.2. Elektrik ark spreji.....	7
Şekil 2.3. Alev sprej.....	7
Şekil 2.4. Plazma sprej.....	8
Şekil 2.5. HVOF yöntemi.....	9
Şekil 2.6. Detonasyon tabancası ile püskürtme.....	10
Şekil 2.7. CVD kaplama çalışma prensibi.....	10
Şekil 2.8. Basit bir CVD operasyon şeması.....	11
Şekil 2.9. CVD yönteminde kaplama oluşumu.....	11
Şekil 2.10. PVD şeması.....	12
Şekil 2.11. PVD yöntemleri.....	13
Şekil 2.12. Çeşitli tel ve levha rezistans şekilleri: a) Tel bükümlü rezistans, b) Helis bükümlü rezistans, c) Sepet sarılmış rezistans, d) Çukurlaştırılmış levha, e) Alümina kaplı çukurlaştırılmış levha, f) Kano tipi levha.....	16
Şekil 2.13. Endüktif buharlaştırma tekniği kullanan PVD sistemi.....	16
Şekil 2.14. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma tekniği kullanılan PVD sistemi.....	17
Şekil 2.15. Katodik ark ile buharlaşma tekniğinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.16. İki katodlu ark PVD sistemi.....	18
Şekil 2.17. Elektron ışın kaynaklı buharlaştırma.....	19
Şekil 2.18. Sıçratma tekniği mekanizması.....	19

Şekil 2.19. PVD'nin sıçratma tekniği.....	20
Şekil 2.20. Diyot sıçratma tekniği.....	21
Şekil 2.21. Triyot sıçratma yöntemi.....	22
Şekil 2.22. Dairesel düzenli manyetik alan.....	23
Şekil 2.23. Düzlemsel manyetik alanda sıçratma kaynağının kesit görünümü.....	23
Şekil 2.24. Akımsız nikel kaplamaların uygulama alanları.....	28
Şekil 2.25. Akımlı ve akımsız kaplama uygulamasında kaplama farkı.....	28
Şekil 2.26. Akımsız nikel banyolarında kullanılan indirgeyiciler.....	33
Şekil 2.27. Sıcaklığın kaplama oranına etkisi.....	36
Şekil 2.28. Ni-B faz diyagramı [34].....	40
Şekil 2.29. Ni-B ve Ni-P kaplamalarının karşılaştırılması [34].....	41
Şekil 2.30. Akımsız nikel bor kaplamalarında karnabahar benzeri yüzey.....	45
Şekil 2.31. Akımsız nikel bor kaplamalarında kolonsal yapı.....	45
Şekil 3.1. Berkovich uç.....	55
Şekil 3.2. Sertlik alma yöntemlerinde uç çeşitleri.....	55
Şekil 4.1. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış. 2g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM' den alınmış yüzey görüntüleri.....	56
Şekil 4.2. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış. 3g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM' den alınmış yüzey görüntüleri.....	57
Şekil 4.3. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış. 4g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM' den alınmış yüzey görüntüleri.....	57
Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve indirgeyici miktarı kullanılarak yapılan kaplamaların SEM yüzey görüntüleri. a) 2 g/L DMAB ve 65 °C, b) 2 g/L DMAB ve 70 °C, c) 2 g/L DMAB ve 75 °C, d) 3 g/L DMAB ve 65 °C, e) 3g/L DMAB ve 70 °C, f) 3 g/L DMAB ve 75 °C, g) 4 g/L DMAB ve 65 °C, h) 4 g/L DMAB ve 70 °C, ı) 4 g/L DMAB ve 75 °C.....	58

Şekil 4.5. Farklı sıcaklık ve indirgeyici miktarı kullanılarak yapılan kaplamaların SEM kesit görüntüleri. a) 2 g/L DMAB ve 65 °C, b) 2 g/L DMAB ve 70 °C, c) 2 g/L DMAB ve 75 °C, d) 3 g/L DMAB ve 65 °C, e) 3 g/L DMAB ve 70 °C, f) 3 g/L DMAB ve 75 °C, g) 4 g/L DMAB ve 65 °C, h) 4 g/L DMAB ve 70 °C, ı) 4 g/L DMAB ve 75 °C.....	59
Şekil 4.6. Üç farklı dengeleyici kullanılarak elde edilen kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri. a) 0,0005 g/L tiyoüre, b) 0,001 g/L tiyoüre, c) 0,002 g/L tiyoüre.....	60
Şekil 4.7. Üç farklı dengeleyici kullanılarak elde edilen kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri. a) 0,0005 g/L tiyoüre, b) 0,001 g/L tiyoüre, c) 0,002 g/L tiyoüre.....	60
Şekil 4.8. Üç farklı karıştırma hızı çalışılarak elde edilen kaplamaların SEM yüzey görüntüleri. a) 250 rpm, b) 300 rpm, c) 350 rpm.....	61
Şekil 4.9. Üç farklı karıştırma hızı çalışılarak elde edilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri. a) 250 rpm, b) 300 rpm, c) 350 rpm.....	61
Şekil 4.10. Şekil 4.10. Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplamaya ait bir görüntü...	62
Şekil 4.11. Kompozit kaplamaya ait yüzey görüntüsü ve kesit görüntüsü.....	63
Şekil 4.12. 15 g/L TiN tozu ilave edilen Ni-B-TiN kaplamaya ait yüzey görüntüsü ve EDS sonucu.....	63
Şekil 4.13. 15 g/L TiN tozu ilave edilen Ni-B-TiN kaplamaya ait noktasal haritalama görüntüleri.....	64
Şekil 4.14. Dört farklı TiN toz miktarı çalışılarak elde edilen kompozit kaplamalar. a) 5 g/L TiN, b) 10 g/L TiN, c) 15 g/L TiN, d) 20 g/L TiN.....	65
Şekil 4.15 Isıl işlem öncesi ve sonrası Ni-B kaplamanın XRD analizi.....	65
Şekil 4.16 Dört farklı TiN konsantrasyonuna ait Ni-B-TiN kaplamaların XRD analizleri.....	66
Şekil 4.17 Ni-B ve Ni-B-TiN kaplamalarının ısıtılma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	67
Şekil 4.18 Ni-B kaplamalarından sertlik alımı.....	67
Şekil 4.19 Ni-B-TiN kaplamalarından sertlik alımı.....	68

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	İndirgeyici miktarı 2 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri .....	50
Tablo 3.2.	İndirgeyici miktarı 3 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri .....	51
Tablo 3.3.	İndirgeyici miktarı 4 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri .....	51
Tablo 3.4.	Farklı dengeleyici miktarlarının çalışıldığı kaplama banyolarının reçeteleri .....	52
Tablo 3.5.	Akımsız Ni-B kaplama banyolarında karıştırma hızı etkisinin çalışıldığı kaplamaların reçeteleri .....	52
Tablo 3.6.	Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplama banyo bileşenleri .....	53

## ÖZET

Sert krom kaplama, endüstriyel parçaların aşınma ve korozyon direncini iyileştirmek için kullanılan oldukça yaygın bir teknolojidir. Sert krom kaplama, metal yüzeyine çok yüksek bir sertlik kazandırarak, kaplamaların aşınma ve korozyon direncini artırır ve sürtünmeyi büyük ölçüde azaltır. Ancak, krom zehirli bir yapıya sahip olması ve insan sağlığı üzerinde kanserojen etkisi yapması nedeniyle bu kaplalar yavaş yavaş sınırlandırılmaktadır.

Bu tez çalışmasında sert ve aşınmaya karşı dayanıklı, aynı zamanda korozyona karşı dirençli yüzey uygulamaları için sert krom kaplamaya alternatif olan Ni-B ve Ni-B esaslı kompozit malzemelerin akımsız kaplama yöntemi ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında, çelik altlıklar üzerinde Ni-B alaşımı ve Ni-B-seramik TiN nano partikül nanokompozit kaplamaların spesifik uygulamalar için geliştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece mükemmel üniformluk, düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her bölgede kaplanabilme, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı özelliklerine sahip kaplamalar elde edilerek sert krom kaplamaya alternatif ekonomik insan ve çevre dostu bir yöntem geliştirmek hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında, akımsız Ni-B kaplamalar için sıcaklık, karıştırma hızı, indirgeyici ve dengeleyici miktarı parametreleri çalışılmıştır. Ni-B kaplamalar için en uygun banyo parametreleri belirlendikten sonra, Ni-B temelli kompozit kaplamalar geliştirilmiştir. Üretilen kaplamaların morfoloji ve kesit görüntüleri SEM ile, faz analizleri ise XRD ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların sertlik ölçümleri Berkovich uç kullanılan nano-sertlik sistemi ile belirlenmiştir.

# **TiN PARTICLE REINFORCED ELECTROLESS NICKEL BORON COMPOSITE COATINGS**

## **SUMMARY**

Hard chrome plating is widely used to improve the wear and corrosion resistance of industrial parts. This coating yields high hardness, wear and corrosion resistance on the metal surface and greatly reducing the friction. However, as chromium has a toxic structure and carcinogenic effect on human health, these coatings are gradually limited.

In this thesis, it is aimed to obtain Ni-B and Ni-B based composite materials which are alternative to hard chrome platings for hardness, abrasion resistant and corrosion resistant surface applications. We developed Ni-B alloy and Ni-B-ceramic TiN nanocomposite coatings for specific applications on steel substrates. Thus, an economical and environmentally friendly method for hard chrome platings was obtained with excellent uniformity and even non-uniform surfaces.

In the framework of this thesis, four different parameters i.e. temperature, reducing and stabilizer agent amount, stirring rate have been studied for non-electroless Ni-B coatings. After the selection of most suitable bath parameters from bare Ni-B coatings, we have developed Ni-B based composite coatings. Morphology and cross-section of coatings were analyzed through SEM analysis. Phase analysis of the coatings were determined by XRD. Hardness of the coatings were measured by nano-indentation method utilizing Berkovich tip.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevremizdeki bütün malzemelerin kullanım süresi ya da kullanım şartları vardır. Ahşaptan metale, polimerden seramiklere kadar bütün malzemelerin avantaj ve dezavantajları vardır. Malzemeler için en büyük dezavantajlardan biri; bulunduğu ortam şartlarıdır. Örneğin ahşap ve metaller havadaki nemden ve yağıştan çok olumsuz etkilenirler. Ahşap nemlendiğinde ya da ıslandığında şişebilir veya çürüyebilir. Aynı durum metaller için de söz konusu; metallerde korozyon nem ile doğrudan ilişkilidir. Bu istenmeyen durumlarla başa çıkmak için insanlar da tarih boyunca kullandıkları malzemelerin teknik özelliklerini, kullanım ömürlerini iyileştirme çabası içerisinde olmuşlardır. Bu çabaların sonuçlarından biri de kaplama teknolojisinin gelişimidir. Kaplama, en basit tabiriyle bir malzemenin başka bir malzeme veya malzemelerle yüzeyinin örtülmesi olayıdır. Bu açıdan bakıldığında boyama, vernikleme, buhar fazı yöntemleri, borlama, termokimyasal yöntemleri, plazma nitrüleme, lazerle yüzey kaplama, elektrolitik kaplama ve akımsız kaplama yöntemlerinin hepsi kaplama uygulamasına girmektedir.



Şekil 1.1. Verniklenen bir ahşap [1].

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte; kaplama teknolojisini yeni bir şey olmadığı keşfedilmiştir. Hindistan'daki Ashoka Sütunu 4 yy. yapıldığı tahmin edilmektedir. Yüzde 98'i demir olmasına rağmen Hindistan gibi yağışlı ve nemli bir coğrafyada korozyona uğramamış olması bilim insanların hayrete düşürmüştür. Son yapılan araştırmalar sütunun fosfor ile kaplandığını ortaya çıkarmıştır. Bu, kaplama teknolojisinin işlevinin yeni keşfedilmediğinin en büyük göstergelerindedir.



Şekil 1.2. Ashoka sütunu [2].

Yüzeylerin metalik kaplaması, bir sanattan kesin bir bilime 20. yüzyıl boyunca gelişen bir uygulamadır. Tarihsel olarak, kaplamalar mekanik uygulama dahil; elektrokimyasal kaplama, galvanik, elektriksiz kaplama gibi; kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD)/püskürtme teknikleri dahil vakum birikintileri; anotlama gibi kimyasal dönüştürme teknikleri ve sprey kaplamalar gibi birçok farklı yolla başarılmıştır. Altın, krom veya diğer metallerin birikmesi ile yüzeylerin estetik görünümünü geliştirmenin ötesinde; yüzey kaplamaları, bilim ve mühendislik alanındaki artan sayıda uygulamada ayrılmaz bir rol oynamaktadır.

Kaplama uygulamalarında en yaygın kullanılan yöntem olan galvanik kaplama, genellikle kimya dalı olarak sınıflandırılan pratik bir elektrokimya dalıdır. Elektroliz, elektroliz olmayan kaplama ve eloksal parça olan elektrokimya, çözelti içindeki iyonik türler ile elektrolitler olarak bilinen iletken çözeltilerde elektron transfer işlemlerini ve metaller veya yarı iletkenler gibi batık elektron iletkenlerini içeren reaksiyonların



incelenmesidir. Elektrolitik kaplama ve elektrolitik olmayan kaplama, elektroniğin tüm yönleri için hem makro hem de mikroskobik açıdan önemli bir bileşen teşkil eder ve özellikle aşınma, korozyon direnci ve estetik amaçlar için kaplamaların uygulandığı otomotiv endüstrisi içinde, ulaşım gibi kilit sektörlerde hayati bir rol oynar.

Metalik ince filmlerin biriktirilmesinde hem elektrolitik hem de akımsız yöntemler, her biri özel amaçları yerine getirirken birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Metal iyonlarının metalik formda kimyasal olarak indirgenmesi olan akımsız kaplama, karmaşık yapının iletken olmayan yüzeylerinde birikme kabiliyetinin sıkça belirtilen avantajlarına sahip olan bir başka metal filmi biriktirme aracıdır. Elektrolizle kaplama, üzerine biriktirmenin gerçekleştiği iletken bir yüzey gerektirir ve elektrolizle yapılan tek biçimli çökeltme, çökeltme, görüş hattı olarak elektrik alan çizgileri tarafından dikte edildiğinden mümkün değildir [3].

Elektrolitik kaplamanın en büyük dezavantajlarından biri altlık malzemesinin bütün yüzeyinin homojen kaplanamamasıdır. Bir diğer dezavantajı ise altlık malzemenin iletken olma zorunluluğudur. Bütün yüzeyin homojen bir şekilde kaplanamaması problemini akımsız kaplama yöntemi ile aşmak mümkündür. Akımsız kaplama yöntemi, Brenner ve Riddel 'in elektrolitik kaplama banyolarında oksidasyon ürünlerinin hipofosfit ile temizlenmesi esnasında nikelin biriktiğini gözlemlenmesi ile ilk defa ortaya çıkmıştır. Nikelin hipofosfit ile indirgenebildiği bilinmesi rağmen, endüstriyel alanda uygulanması ancak Brenner ve Riddel 'in çalışmaları sonucunda mümkün olmuştur.

Daha sonra yapılan çalışmalar ile akımsız nikel kaplamalarının üstün özellikleri keşfedilmiş. Yüksek sertliklere, yüksek korozyonun direncine sahip olmasının yanında kompleks parçalara uygulanabiliyor olması kimya, madencilik, tekstil plastik, optik, petrol, uçak otomotiv ve uzay, nükleer elektronik, tekstil ve gıda endüstrisi gibi birçok sanayi kolunda tercih edilmektedir [4–6].

Sert krom kaplama endüstriyel parçaların aşınma ve korozyon direncini iyileştirmek için kullanılan oldukça yaygın bir teknolojidir. Sert krom kaplama, metal yüzeyine çok

yüksek bir sertlik kazandırarak, kaplamaların aşınma ve korozyon direncini artırır ve sürtünmeyi büyük ölçüde azaltır. Ancak, sert krom kaplamalarda ortaya çıkan bazı dezavantajlar bu yöntemin kullanımını sınırlamaktadır. Altı değerlikteki krom banyoları ile yapılan kaplamaların kaplama hızı çok yavaştır ve kaplama düşük akım verimliliğinde gerçekleşir (%12–15). Altı değerlikteki krom zehirli bir yapıya sahiptir ve insan sağlığı üzerinde kanserojen etkisi vardır. Sert krom kaplamaların yüzeyinde oluşan çatlaklar zamanla altlık malzemeyi de olumsuz etkileyecektir. Ayrıca, sert kromun kırılğan olması bu kaplamaların darbe direncini düşük olmasına ve kaplamalarda pul pul dökülmelerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Krom kaplama, yüksek sertliği, mükemmel korozyon ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ile en yaygın kullanımı olan elektro kaplama türüdür Otomotiv, uzay, madencilik, savunma sanayi ve genel mühendislik alanlarında; içten yanmalı motor parçaları, hidrolik silindirler, merdaneler ve takım tezgâhları gibi uygulamalar için kullanılır.

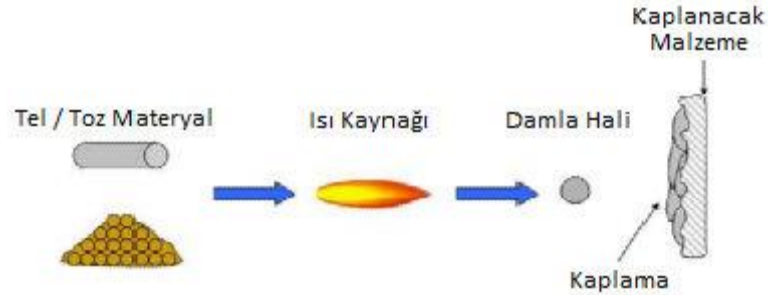
Bu tez çalışmasında sert ve aşınmaya karşı dayanıklı, aynı zamanda korozyona karşı dirençli yüzey uygulamaları için sert krom kaplamaya alternatif olan Ni-B ve Ni-B esaslı kompozit malzemelerin akımsız kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Tez çalışmasında çelik altlıklar üzerinde Ni-B alaşımı ve Ni-B-seramik TiN nano partikül nanokompozit kaplamaların spesifik uygulamalar için geliştirilmiştir. Böylece mükemmel üniformluk, düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her bölgede kaplanabilme, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı özelliklerine sahip kaplamalar elde edilerek sert krom kaplamaya alternatif ekonomik insan ve çevre dostu bir yöntem geliştirilmiştir. Öncelikle Ni-B kaplama banyosunun parametreleri optimize edilmiştir. Ardından optimize edilen banyoya TiN tozları ilave edilerek kompozit kaplama edilmiştir. Kompozit kaplamalarda ilave edilen toz miktarı ile oynanmıştır. 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L olmak üzere dört farklı toz miktarı ile kaplama elde edilmiştir. Yapılan kaplamaların yüzeyleri ve kesitleri elektron mikroskopunda görüntülenmiştir. Yüzeyden kaplamanın yapısı, ilave edilen tozların dağılım şekli, yüzey morfolojisi tespit edilmiştir. Kesitten kaplamanın kalınlığı, tozların kaplamalar içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı gösterilmiştir. Kesitten

kaplamaların sertliği alınmıştır. Nikel-bor ve Ni-B-kompozit kaplamaların sertlikleri karşılaştırılmıştır ve sertliklerde ki değişim nicel verilerle sunulmuştur.

## BÖLÜM 2. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

### 2.1. Termal Sprey Kaplamalar

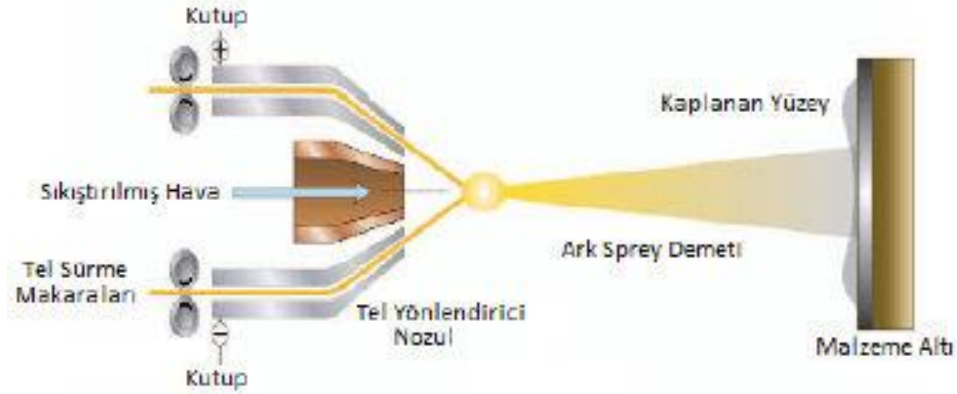
Termal sprej kaplama, tel veya toz bir enerji kaynağı vesilesi ile eriyik ya da yarı eriyik hale getirilerek bir gaz kaynağı ile altlığın yüzeyine püskürtülmesi olayıdır. Kaplanacak malzeme, altlığa çarptırılma esnasında yassı (splat) şeklini alarak altlığa yapışır. Bu yöntemde metal veya metal olmayan tozların kaplanması mümkündür. Termal sprej kaplama yöntemlerini başlıca 5 gruba ayırmak mümkündür. Bunlar; elektrik ark spreji, alev sprej, plazma sprej, HVOF ve detonasyon tabancasıdır.



Şekil 2.1. Termal sprej kaplama.

#### 2.1.1. Elektrik ark spreji

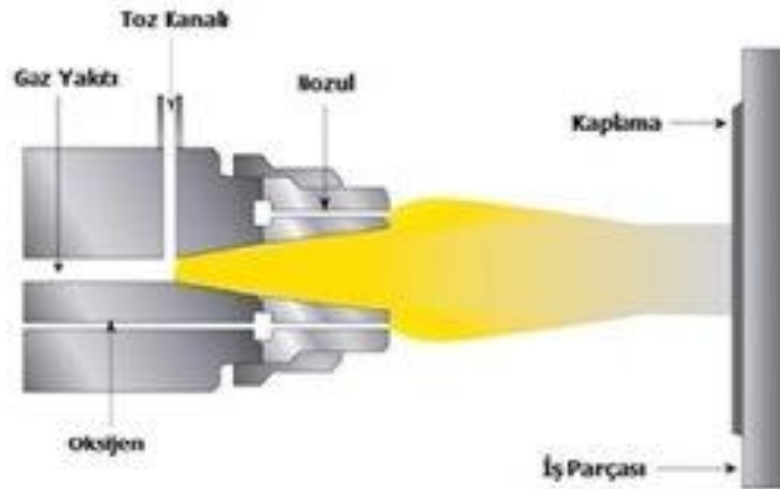
20. yy. başlarında keşfedilen bu yöntemde kaplama malzeme olarak metal tel kullanılır. Eş zamanlı olarak iki ayrı noktadan tel beslemesi yapılır. Anot ve katot olan tellerin uçlarında arasında bir elektrik arkı oluşur. Bu ark, tellerin sıcaklığını yaklaşık 6000 °C'ye çıkarır. Sıcaklık sonucu eriyik hale gelen toz, yüksek gaz basıncı yardımıyla atomize edilerek altlığın yüzeyine püskürtülür. Bu yöntem için sünek ve elektriği iyi ileten metaller kullanılabilir [7].



Şekil 2.2. Elektrik ark spreyi.

### 2.1.2. Alev spreyi

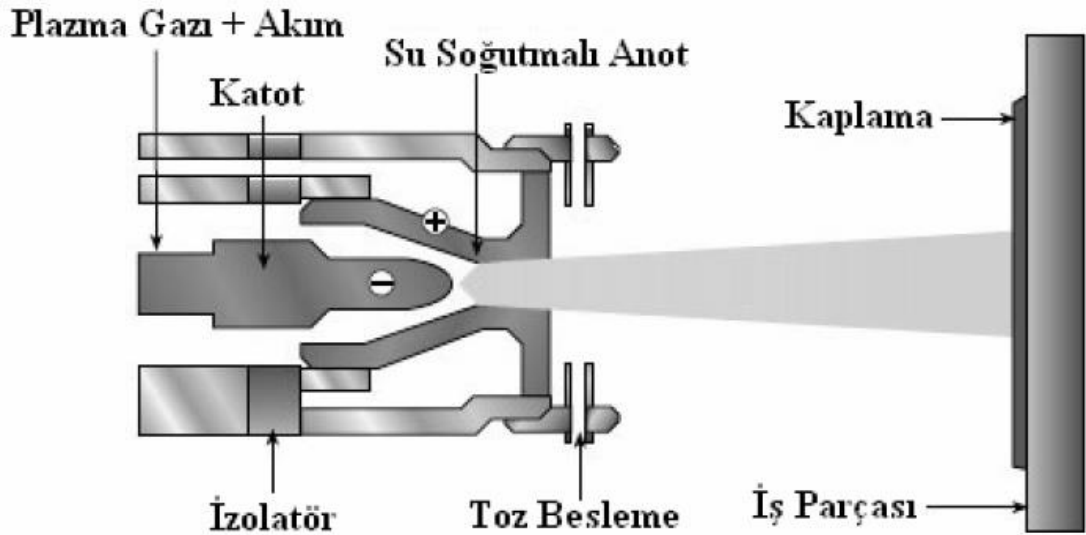
Alev spreyi, 1909 civarında Schoop tarafından geliştirilen ilk ısıl püskürtme tekniklerinden biriydi. Temel prensipler bugünün modern konvansiyonel alev püskürtme tabancalarına hala uygulanmaktadır. Yakıt gazlarının yanması, hammadde parçacıklarına ısı vermek için kullanılır. Aynı zamanda, ilave gazlarla birlikte, malzemeyi kaplanacak yüzeye doğru hızlandırmak için uygulanan gerekli jeti yaratan genişleyen bir gaz akışı üretir. Bu teknik için tipik sıcaklıklar yaklaşık 3000 K'dir ve genellikle 100 m / s'ye kadar ulaşan parçacık hızları uygulanır. Bununla birlikte, alev püskürtmenin dayandığı ilk tasarımın iyileştirilmesi için, farklı alev sıcaklıklarına ve partikül hızlarına odaklanan çeşitli varyasyonlar geliştirilmiştir [8].



Şekil 2.3. Alev spreyi.

### 2.1.3. Plazma sprey

1960'lı yıllarda keşfedilen bu yöntem günümüzde çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Plazma sprey ile ısıl bariyer özellikli, aşınma ve korozyon direnci iyi kaplamalar elde edilir. Bu sistemde plazma ışınımı katot ve anot arasındaki ark sonucu oluşur. Üreticinin katot (-) ucu tungstenden, anot (+) ucu ise su ile soğutulan bakırdan oluşur. Oluşan ark sayesinde gaz iyonize olur ve gazların iyonize olması sonucunda plazma meydana gelir. Bu sistemde kullanılabilen başlıca gazlar şunlardır;  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ar. Tozların püskürtülme hızı 300 ila 500 m/s arasında değişmektedir [9].

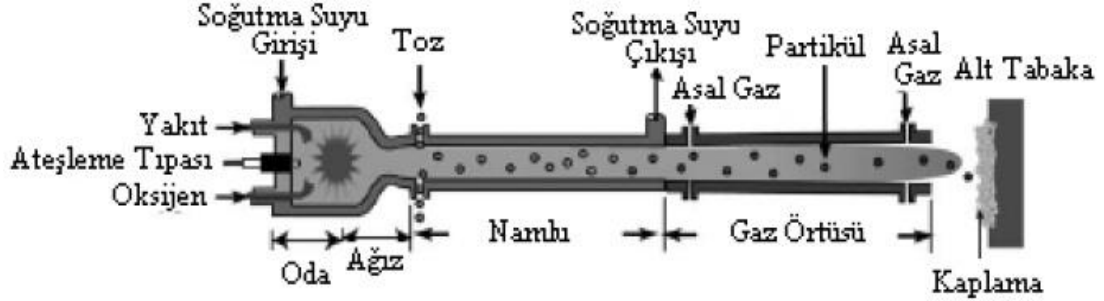


Şekil 2.4. Plazma sprey.

### 2.1.4. HVOF

Yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF) püskürtme, jet motorlarından gelen konseptlere dayanarak geliştirilmiştir ve detonasyon tabancası işlemi ile bazı ortak özellikleri paylaşmaktadır. Bu teknik, bir yanma odasının içindeki oksijen ve yakıt gazlarının kombinasyonuna dayanarak yüksek basınçlı bir karışım oluşturur. Gazları altlığın yüzeyine yönlendirmek için küçük çaplı bir ağızlık kullanılır. Yüksek basınçların, yüksek gaz akışının ve yüksek yanma sıcaklıklarının birleşimi, çıkışta süpersonik bir gaz jeti üretir, bu da 1000 m / s'ye kadar yüksek parçacık hızları ve yaklaşık 3000 K jet sıcaklıklarına sahiptir. Bu birleşik faktörler, geleneksel alev püskürtme

kaplamalarına göre daha düşük gözenekli ve daha yüksek yapışma gücüne sahip kaplamalar üretir [8].

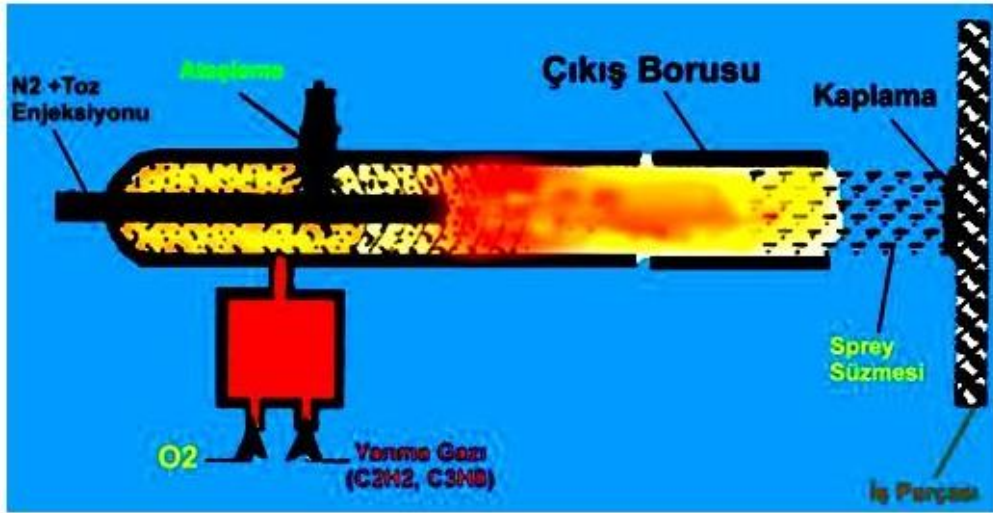


Şekil 2.5. HVOF yöntemi.

### 2.1.5. Detonasyon tabancası

Gaz patlatma ekipmanı aslen 1955'te Union Carbide tarafından geliştirilmiş ve patenti alınmış ve bağımsız olarak 1969'da Kiev, Ukrayna'da Malzeme Bilimi Enstitüsü'nde geliştirilmiştir. Diğer termal püskürtme teknikleriyle karşılaştırıldığında, D-tabanca püskürtme, patlama dalgası ile hızlanan ve altlığın yüzeyine çarpma işleminin 800-1200 m/s'lik bir yüksek hızdaki parçacıkların püskürtülmesi ile karakterize edilir. Genel olarak, yeterince yüksek bir partikül hızının, yüksek sertliğe ve alt tabakaya güçlü bir yapışmaya sahip olan ve iyi bir kaplama performansı veren düzgün ve yoğun bir kaplamaya sahip olduğu düşünülmektedir.

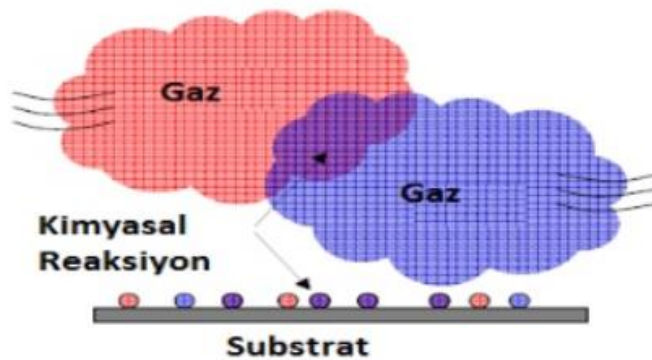
Detonasyon spreyde bir yanma hücresi içinde periyodik olarak bir gaz patlaması oluşturulur. Tabanca namlusu içine beslenen toz partikülleri tam veya kısmen ergiyerek ve nozulun ucundan çok yüksek tanecik hızlarında püskürtülür. Detonasyon tabancası yaklaşık 1-2 metre uzunluğunda ucunda yanma hücresi bulunan bir çıkış borusundan meydana gelir. Yanma gaz karışımı; oksijen, asetilen, propan veya propilenden oluşabilir ve ateşleyici buji vasıtasıyla patlamaya bırakılır [10].



Şekil 2.6. Detonasyon tabancası ile püskürtme.

## 2.2. Kimyasal Buhar Çökeltmesi (CVD)

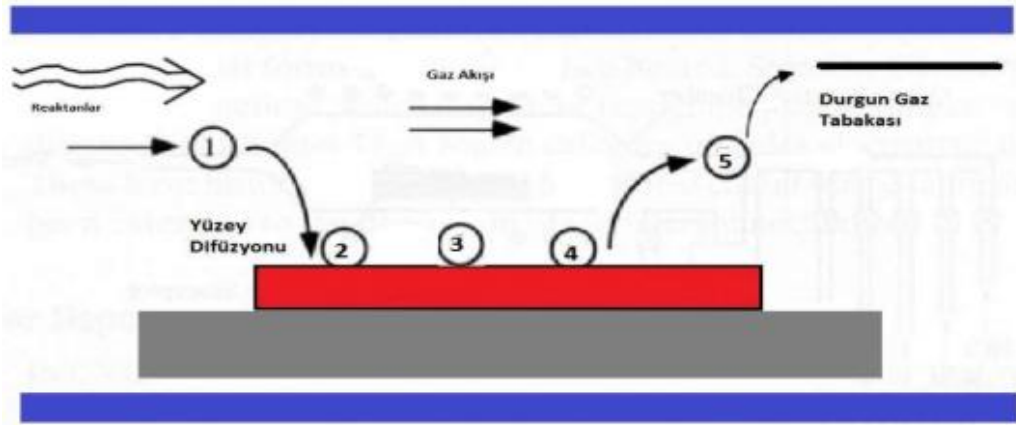
İnce film kaplamaları uygulamaları arasında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan CVD; kaplama amacının yanında yüksek saflıkta toz üretiminde de kullanılır. Bu proseste kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki başka bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyon sonucu altlığın üstüne malzeme kaplanması olayıdır. CVD yönteminde basıncı ayarlanan bir ortamda buhar fazından katı kaplama eldesi olayıdır. Geleneksel bir CVD işleminde, gaz öncüleri, ısıtılmış bir altlığın etkisi altında reaksiyona girdikleri ve altlığın üzerinde katı bir film meydana geldiği bir reaktör odasına taşınır. Tepkimeler hem altlığın üzerindeki gaz fazında hem de altlığın yüzeyinde gerçekleşebilir. Öncüllerin tipi ve meydana gelen reaksiyonlar, katmanın nihai özelliklerini belirler [11].



Şekil 2.7. CVD kaplama çalışma prensibi.



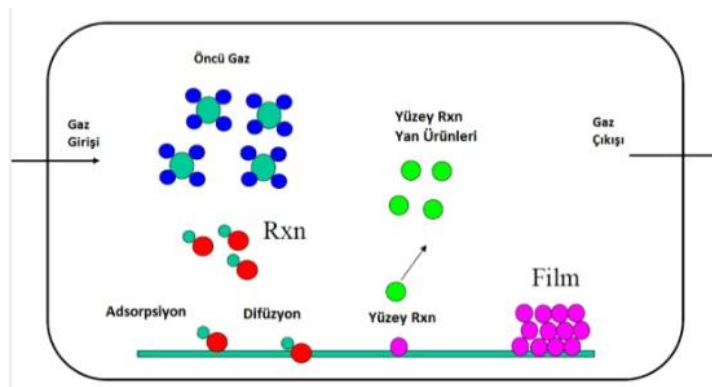
CVD hem gaz hem de yüzey kimyasının yanı sıra reaktör sisteminin hidrodinamiklerini içeren karmaşık bir işlemdir. Bu nedenle, endüstride CVD süreçlerinin tasarımı nadiren bilimsel bir yaklaşıma dayanmakta, ancak deneysel sonuçlara ve deneyimlere dayanmaktadır. Sonuç olarak, optimum koşullar her zaman sonuçlanmaz. Örneğin, düşük işlem verimleri ve yüksek ürün reddetme oranları (genellikle optik düzensizlikler nedeniyle) yaygındır [12].



Şekil 2.8. Basit bir CVD operasyon şeması.

CVD'nin çalışma mekanizması aşağıdaki gibidir;

1. Reaktanın altlık yüzeyine difüzyonu
2. Reaktanın altlık yüzeyine absorpsiyon
3. Reaktan-altlık arası kimyasal reaksiyon
4. Üründen gaz desorpsiyonu
5. Üründen atık gazın uzaklaşması

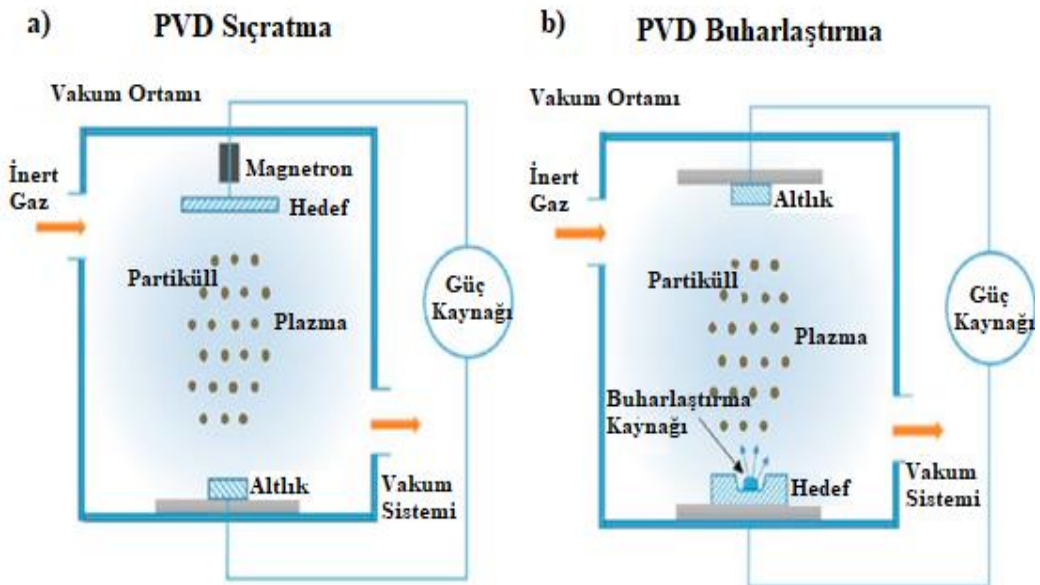


Şekil 2.9. CVD yönteminde kaplama oluşumu.

### 2.3. Fiziksel Buhar Çökeltmesi (PVD)

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniği, son on yılda kaplama özelliklerini ve biriktirme oranını iyileştirmeye çalışan birçok varyasyon ve iyileştirme toplamıştır. "Fiziksel buhar biriktirme" terimi, endüstrinin ihtiyaç duyduğu 60'larda, elektrik, plazma teknolojisi, vakum, manyetizma, gaz kimyası, termal buharlaşma, yaylar ve püskürtme gibi teknolojilerin geliştirilmesiyle vakumlu kaplama işlemlerinin gelişmesine yol açtığı 60'larda ortaya çıkmaktadır [13].

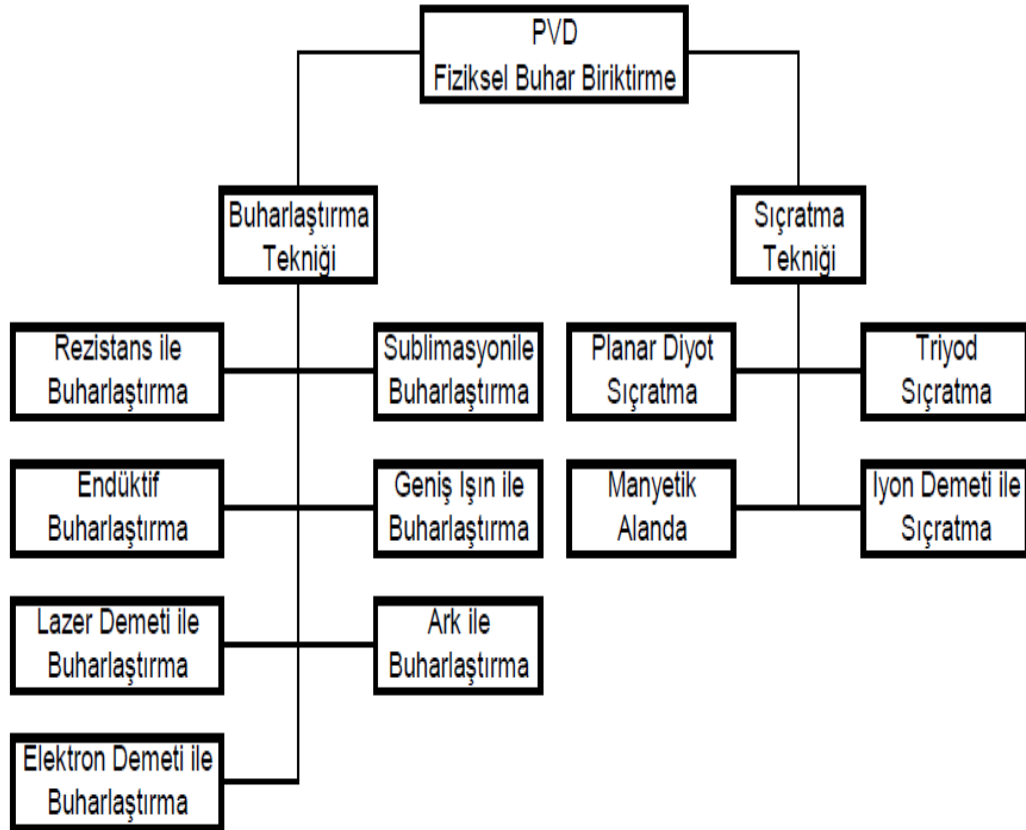
Fiziksel buhar çökeltmesi (biriktirme); fiziksel olarak buhar fazına geçen bir metalin vakum ve basıncın etkisiyle bir altlığın üzerine atomik veya iyonik şekilde biriktirilmesi prosesidir. Kaplama olacak malzemenin buhar fazına geçmesi iki şekilde olabilir; iyon bombardımanı veya ısı kaynağından sağlanan enerji ile. PVD işlemlerinde, biriktirilecek malzeme (yani target), fiziksel bir çarpışma işlemi ile atomik parçacıklara dönüştürülür ve fiziksel bir kaplama oluşturmak üzere yoğunlaştığı düşük basınç koşulları altında vakumlu bir ortamda veya gazlı plazmada altlığa yönlendirilir [14]. Genel olarak PVD, partiküllerin hedeften nasıl çıkarılabileceği konusunda iki ana prosese ayrılabilir: püskürtme (sıçratma) ve buharlaştırma.



Şekil 2.10. PVD şeması.

PVD kaplama prosesini temel olarak üç adımda gerçekleştirilmektedir:

1. Targetın buhar fazda oluşturulması: Targetın buharlaştırılabilmesi için “buharlaştırma” ve “püskürtme” (moleküller seviyede buharlaştırma) uygulanabilmektedir. Metalik kaplamalarda genellikle “buharlaştırma” tercih edilmektedir.
2. Targetın kaynağından altlığa taşınması: Buhar fazına geçen malzemenin, kaynağından altlığın yüzeyine geçişi moleküller akış koşulları veya doğrusal bir yol izleyerek taşınması ile gerçekleşmektedir. Gaz fazına geçen metal buharının ve prosesdeki diğer gazların kısmi basınçlarının yüksek olması nedeniyle bazı gazların plazma fazına geçmesine mümkündür. Bundan dolayı kaplama prosesi esnasında birçok gazın çarpışması söz konusudur.
3. Altlığın yüzeyinde film oluşumu: Altlığın yüzeyinde çekirdekleşme ve büyüme prosesi sonucunda bir film oluşmaktadır. Filmin morfolojisi, kimyasal bileşimi iyon yardımıyla bombardıman sonucunda tadil edilebilmektedir [15].



Şekil 2.11. PVD yöntemleri.

Buharlařma iřlemi genellikle daha dūřuk atomik enerji, yūksek vakum basıncı ihtiyaçı, kaplamalara daha az adsorbe edilmiř gaz, çok daha fazla yōnlū bir doęa, daha yūksek kūtle ile parçacık aktarımı (daha būyuk taneler), daha fazla yōnlendirilmiř tanecikler, alt tabakaya daha az yapıřma ve pūskūrtme iřleminden daha yūksek birikme oranları sunar. Bu nedenle, buharlařma iřlemi genellikle endūstriyel uygulamalar ve yūzey morfolojisinin ana kalite gereksinimi olmadıęı kalın filmler için daha uygundur. Ayrıca, kirletici parçacıklar potaya yerleřtirilebilir ve oradan kaplanacak parçalara tařınabilir ve sonuçta elde edilen kaplamaların saflıęı azalır.

Pūskūrtme iřlemi, pūrūzlūlūk, tane būyūklūęū, stokiyometri ve dięer kalite gerekliliklerinin biriktirme oranından daha fazla ōnem arz ettięi birçok uygulamada ōzel bir ōnem tařır. Ayrıca, birkaç uygulama altlıęın erime sıcaklıęı (polimerler) veya soęutma iřlemi sırasında ortaya çıkan istenmeyen gerilmeler nedeniyle biriktirme iřlemi açısından sıcaklık sınırlaması sunar. Bu nedenle, pūskūrtme iřlemi PVD biriktirme iřlemleri arasında ōzel bir ōnem kazanmıřtır. Bununla birlikte, pazar gereksinimleri giderek artmakta ve bařlangıçtaki teknikleri kullanarak özölmesi imkānsız yeni arařtırma gereksinimlerine yol açmaktadır. Bundan ōtūrū, birçok sistem geliřti ve geliřtirildi; ilk sistemlere eklendi ve hatta pazarın ve arařtırmacıların gereksinimlerini karřılayan yeni kaplama ōzellikleri elde etmeyi saęlayan yeni bařarılar bile oluřturdu [13].

### **2.3.1. Buharlaştırma yōntemi**

PVD yōntemlerinden en eski ve en kolay uygulanabilenidir. Adından da anlaşılacağı gibi; prosesin temeli, kaplanacak malzemenin buhar fazı haline getirilip altlığın üzerine ökertilmesidir. Buharlařma olayı iki Őekilde gerekleēebilir ya bir ısı kaynağı vesilesiyle ya da elektron demeti ile. Bu işlem vakum altında gerekleēmektedir. Bundan dolayı proses esnasında buhar fazına geçen atomlar çok fazla enerji kaybetmeden altlığın üzerinde biriktirilebilir. Buhar fazındaki atomların enerjisi çok dūřuk olduğundan kaplamanın morfolojisinin iyi olmaması, kaplamanın altlığa yapışma sorunları ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle PVD'nin bu prosesi daha çok estetik uygulamalarında kendine yer bulmaktadır.

Buharlaştırma yönteminde genel olarak kullanılan vakum değeri  $10^5$ - $10^6$  torr'dur. Bundan dolayı kaplama esnasında buhar fazına atomlar çarpışmadan doğrusal bir şekilde altlığın yüzeyinde biriktirilebilir. Kaplama yapılacak altlığa bias voltajı genellikle uygulanmaz [14, 16, 17].

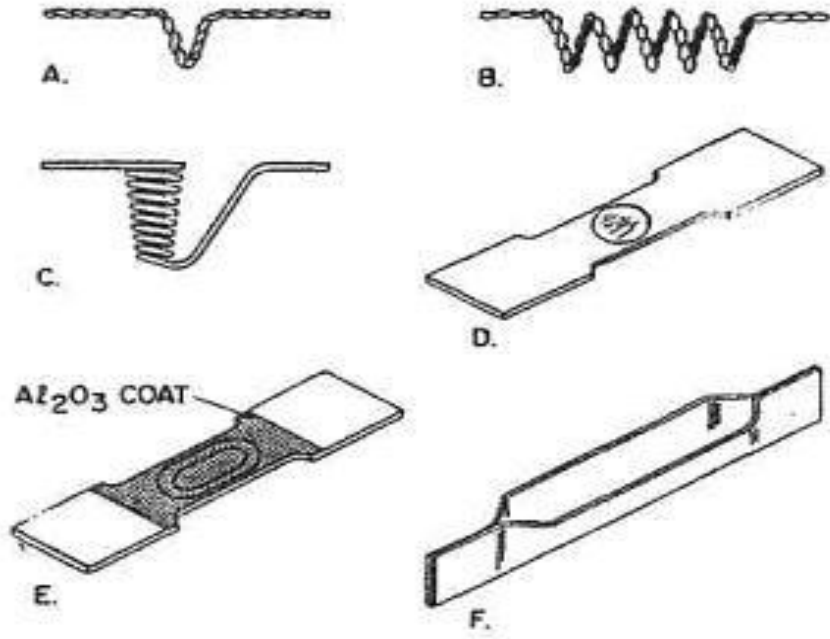
PVD'nin buharlaştırıcı prosesinde, buharlaştırma görevini üstlenen donanımlar elektrik enerjisi kullanmaktadır, yani geleneksel sıvı ve katı yakıtları kullanmak mümkün değildir teknik açıdan. Dolayısıyla bu donanımlarda kullanılan teknikler; rezistanslı ısıtma, düşük enerjili ve yüksek enerjili elektron ışınma, radyasyonlu ısıtma, indüksiyonlu ısıtma, ark kaynakları, elektron tabancası ve geniş ışın iyon kaynaklarıdır.

Buharlaştırma yöntemi kullanılan buharlaştırıcı donanımına göre şu isimleri almaktadır;

1. Rezistanslı buharlaştırma,
2. Elektron ışınalı buharlaştırma,
3. Radyo frekanslı (rf) buharlaştırma,
4. Süblimleşme ile buharlaştırma,
5. Besleme kaynakları kullanılan buharlaştırma,
6. Şaşırtma kaynakları kullanılan buharlaştırma,
7. Işın ve buhar yakalayıcı kaynaklar ile buharlaştırma,
8. Flash evaporasyon ve
9. Işın yayınımlı ile buharlaştırma [15, 16, 18].

### **2.3.1.1. Rezistanslı buharlaştırma**

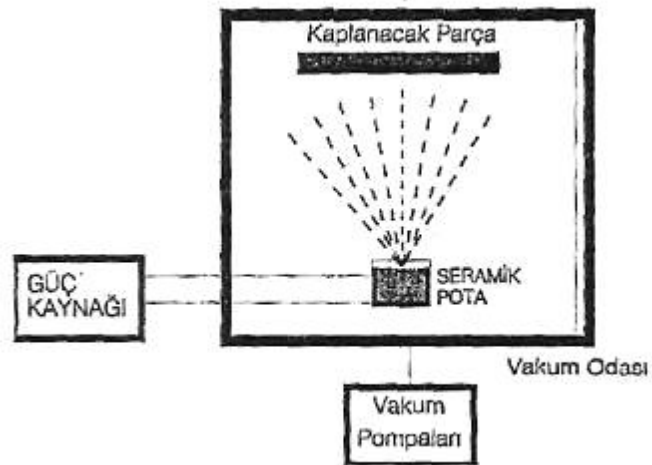
Rezistanslı buharlaştırma prosesinde; Mo, W, Ta, C ve kompozit seramiklerden oluşan tel ya da levha biçimindeki bir ısı kaynağında akımı geçirilerek buhar fazı elde edilir.



Şekil 2.12. Çeşitli tel ve levha rezistans şekilleri: a) Tel bükümlü rezistans, b) Helis bükümlü rezistans, c) Sepet sarılmış rezistans, d) Çukurlaştırılmış levha, e) Alümina kaplı çukurlaştırılmış levha, f) Kano tipi levha.

### 2.3.1.2. Endüktif buharlaştırma

BN-TiB<sub>2</sub> refrakter potaların etrafı su soğutmalı bakır teller ile sarılmaktadır ve bu tellere radyo frekansı akımı uygulanmaktadır.



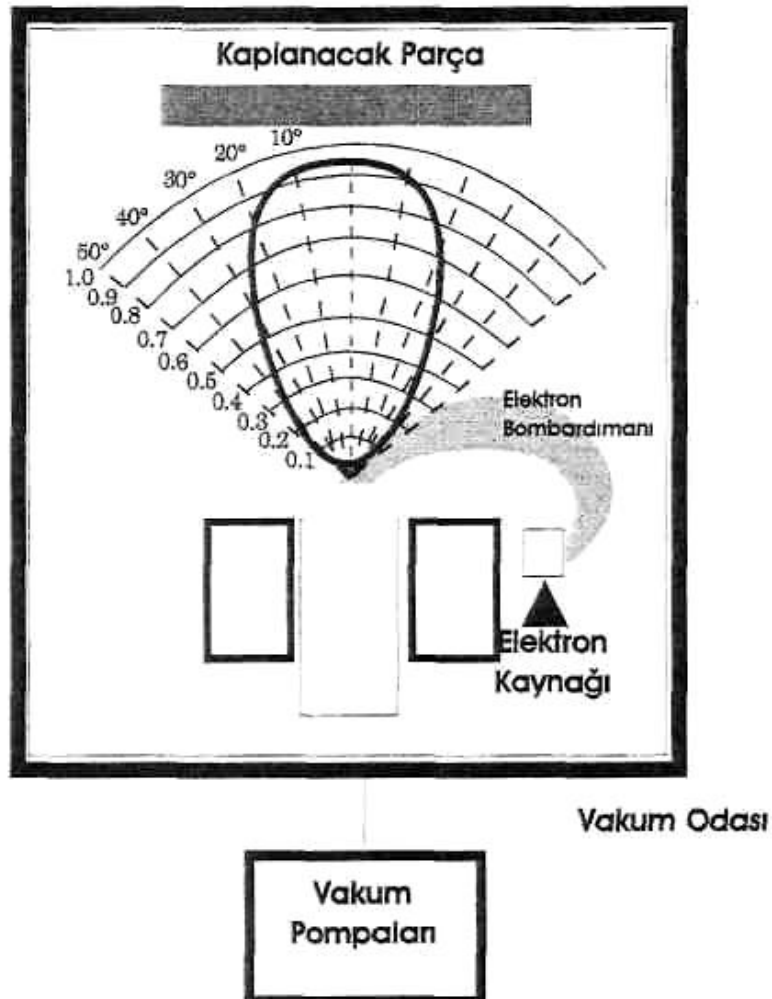
Şekil 2.13. Endüktif buharlaştırma tekniği kullanan PVD sistemi.

### 2.3.1.3. Lazer demeti ile buharlaştırma

Lazer demeti ile buharlaştırma prosesinde kaplanacak malzemenin karakteristiğine göre lazerin dalga boyu belirlenir. Atomlar bu lazer demeti ile buhar fazına geçirilip altlıkta biriktirilir.

### 2.3.1.4. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma

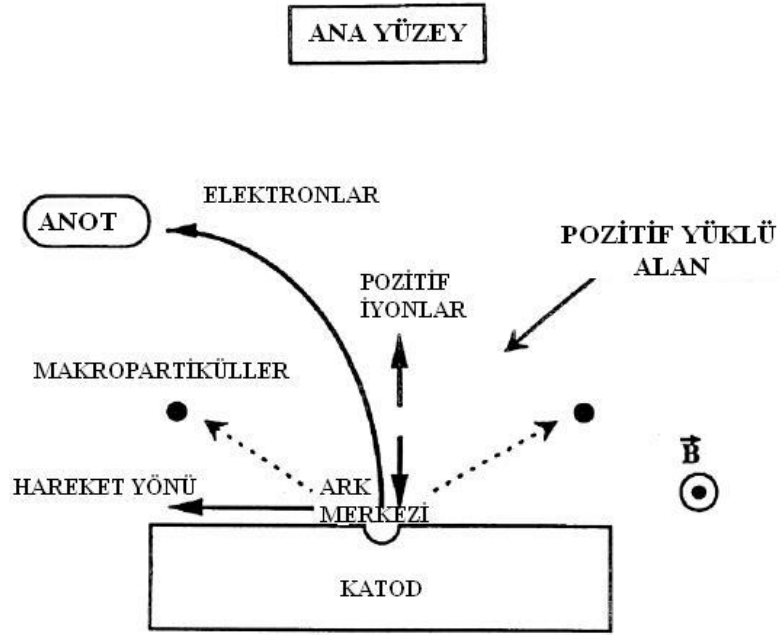
Kaplama olarak kullanılacak malzeme, bir elektron kaynağı vesilesiyle elektron bombardımanına tutulur. Bombardıman sonucu ısınma gerçekleşir, ısınma sonucu buharlaşma gerçekleşir.



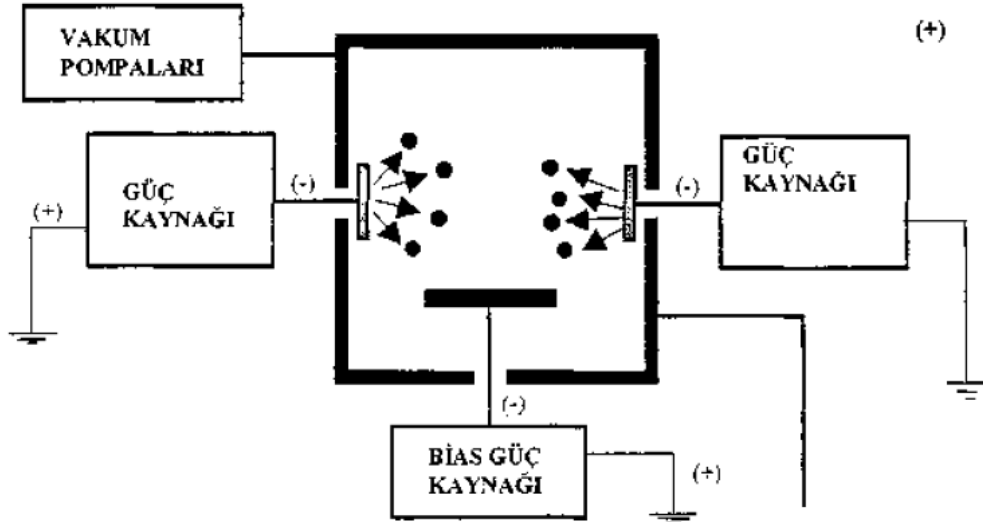
Şekil 2.14. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma tekniği kullanılan PVD sistemi.

### 2.3.1.5. Katodik ark buharlaştırma

Bu teknikte, kaplanacak altlık anot olarak, buharlaştırılacak olan malzeme ise katot olarak vakum odasına asılır. Yüksek akım ve düşük voltaj sayesinde katottun yüzeyinde bir ark oluşur. Bu ark neticesinde sıcaklık çok yüksek değerlere çıkar ve katotta buharlaşma meydana gelir.



Şekil 2.15 Katodik ark ile buharlaşma tekniğinin şematik gösterimi.

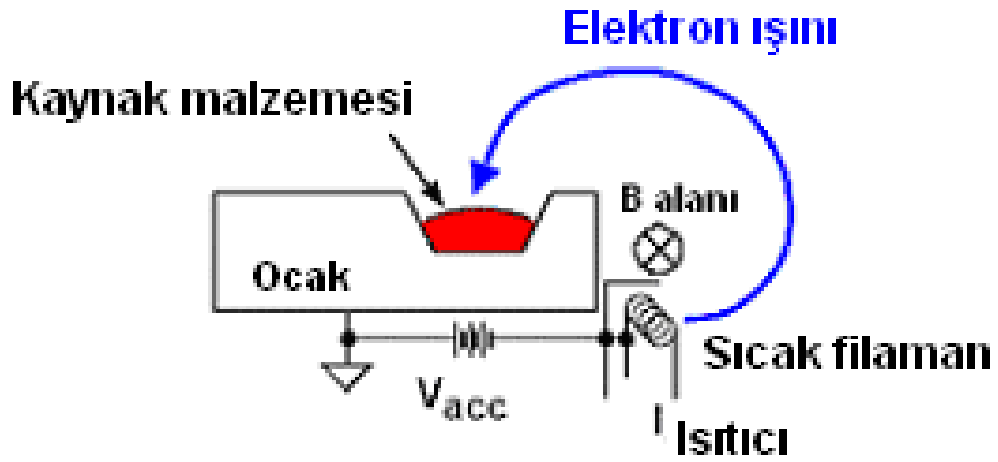


Şekil 2.16. İki katodlu ark PVD sistemi.



### 2.3.1.6. Elektron ışımalı buharlaştırma

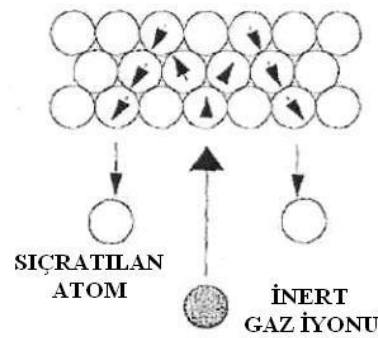
Bu teknik, daha çok ergime sıcaklığı yüksek cam, seramik, refrakter ve bazı metallerin kaplanması durumunda tercih edilmektedir. Yüksek enerjili elektron ışınları ısıtma kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yüksek enerjiden dolayı çok fazla buharlaşma çok rahat gerçekleşmektedir [14, 15, 18].



Şekil 2.17. Elektron ışın kaynaklı buharlaştırma.

### 2.3.2. Püskürtme (sıçratma) yöntemi

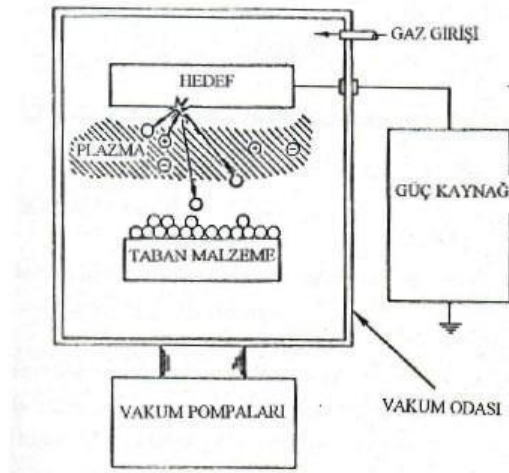
Bu proste ısınma olmadan atom koparma olayı söz konusudur. Pozitif gaz iyonları tarafından bombardımana maruz kalan targettan kopan atom veya atom grupları plazma çerisinde buhar fazına geçerek altlığın üzerinde biriktirilir [18].



Şekil 2.18. Sıçratma tekniği mekanizması.

Püskürtme işlemlerinde hedefin yakınına bir mıknatıs yerleştirilir. İyonik gaz, hedefi hızlandıran, çöktülecek olan atom büyüklüğündeki partikülleri serbest bırakan ve alt tabakaya şiddetle yansıtılacak olan vakum odasına hızlandırılmış bir şekilde verilir. Bu teknoloji, istenildiği zaman katodik temizleme ile karakterize edilen, hedef ile altlık arasındaki potansiyel farkını ters çevirerek, altlığın yüzeyinde bulunan önceki kirlenme yüzeyinin temizlenmesini sağlar.

Tipik bir e-ışın buharlaştırma işleminde, hedef, buharlaştırılacak malzemeyi içeren ve bir katot görevi gören bir buharlaşma kaynağına sahiptir. Elektron ışını ısıtması, atom boyutu da olan parçacıkların buharlaşmasına izin verir. Serbest bırakılan parçacıklar, partiküllerin hızlandırılması için reaktöre verilen gaz molekülleri ile çarpışacak ve reaktör odasının ortasında daha yoğun olacak olan biriktirme odasından geçen bir plazma meydana getirecektir. Parçacıklar, alt tabakaya iyi bir film yapışması sağlayacak şekilde art arda sıkıştırılmış tabakalar oluşturacak şekilde alt tabaka üzerinde biriktirilecektir.



Şekil 2.19. PVD'nin sıçratma tekniği.

Püskürtme işlemi daha iyi film yoğunlaşmasına izin verir, 50 °C'den itibaren ki sıcaklıklarda birikmeye izin verdiği için daha temiz bir işlem olur ve alt tabaka üzerinde daha az baskı uygular. Öte yandan, buharlaşma işlemi, filmi buharlaşma kaynağının difüzyonu ile kirlenme dezavantajına sahiptir ve erime sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak biriktirilebilecek malzemeler ile sınırlıdır [13].

Bu tekniğin en büyük dezavantajlarından biri, atomların sıçratılması için kullanılan enerjinin yalnızca %1 inin bu işlemi gerçekleştirebilmesidir. Bu nedenle verimi artırmak amacıyla iyonlar hedefe 70°'nin altında bir değerle çarptırılır.

Sıçratma tekniğinde bazı parametreler kaplama özelliklerine ve hızına doğrudan etki eder. Bunlar aşağıdakilerdir:

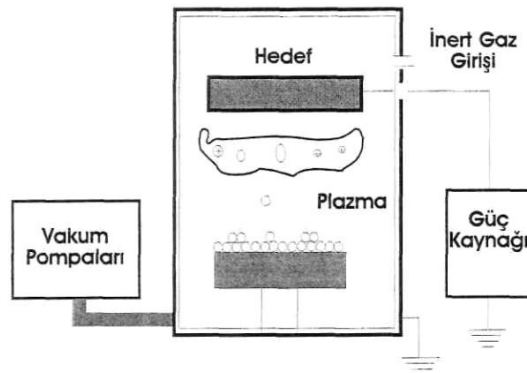
1. Sistem geometrisi,
2. Kaynak-hedef uzaklığı,
3. Kullanılan inert gazın saflığı,
4. Hedef malzemenin sıcaklığı,
5. Ortam temizliği.

Püskürtme yöntemi 3 ana başlık altında incelenebilir;

1. Diyot sıçratma,
2. Triyot sıçratma,
3. Manyetik alanda sıçratma [18].

### 2.3.2.1. Diyot sıçratma

Diyot sıçratma, katodik sıçratma ya da DC sıçratma olarak da bilinir. Bu proseste bir çift düzlemsel elektrot mevcuttur. Bu elektrolardan biri anot görevi görürken diğeri ise katot görevi görmektedir. Sisteme basınçlı argon gazı verildikten sonra elektrotlar arasına gerilim uygulanarak kaplama prosesi başlatılır [15].

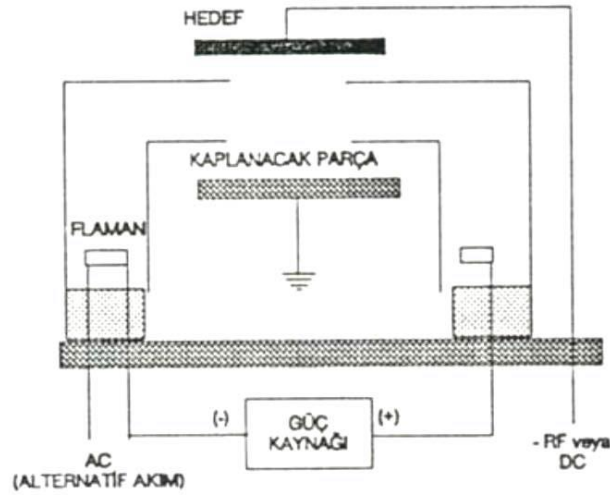


Şekil 2.20. Diyot sıçratma tekniği.

Bu teknikte altlık düz yüzeylidir. Kaplama hızı diğer yöntemlere kıyasla düşüktür. İnce karmaşık kaplamalar ve küçük boyutlu prototipler için uygundur. Sistemin basitliği ise en büyük avantajıdır [18].

### 2.3.2.2. Triyot sıçratma

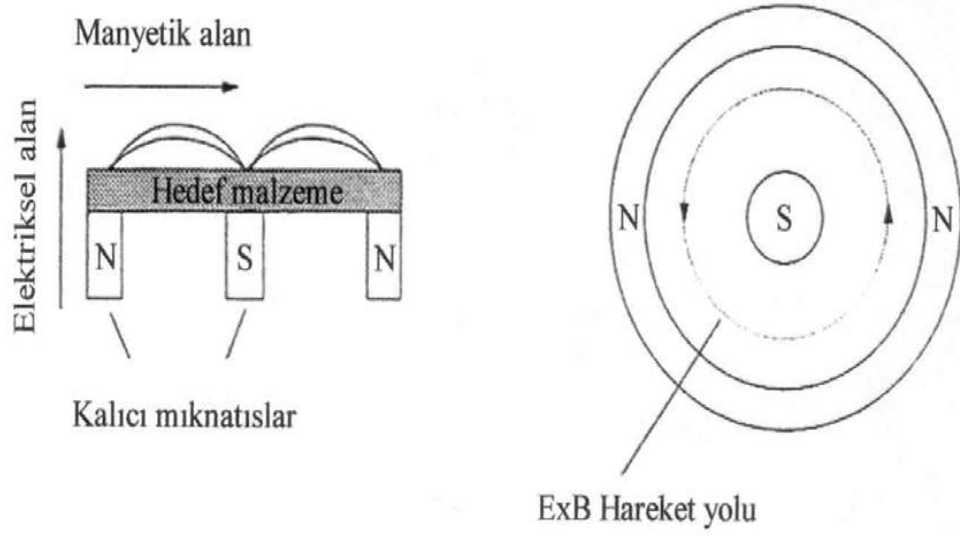
Triyot sıçratma yöntemi diyot sıçrama yöntemine benzemektedir. Bu yöntemin diyot yönteminden farkı; katot ve anot arasına elektron yayan bir flaman ve elektron toplayan bir sistem yerleştirilmiştir. Bu donanımlar sayesinde iyon akım yoğunluğu artan bir plazma oluşmaktadır.



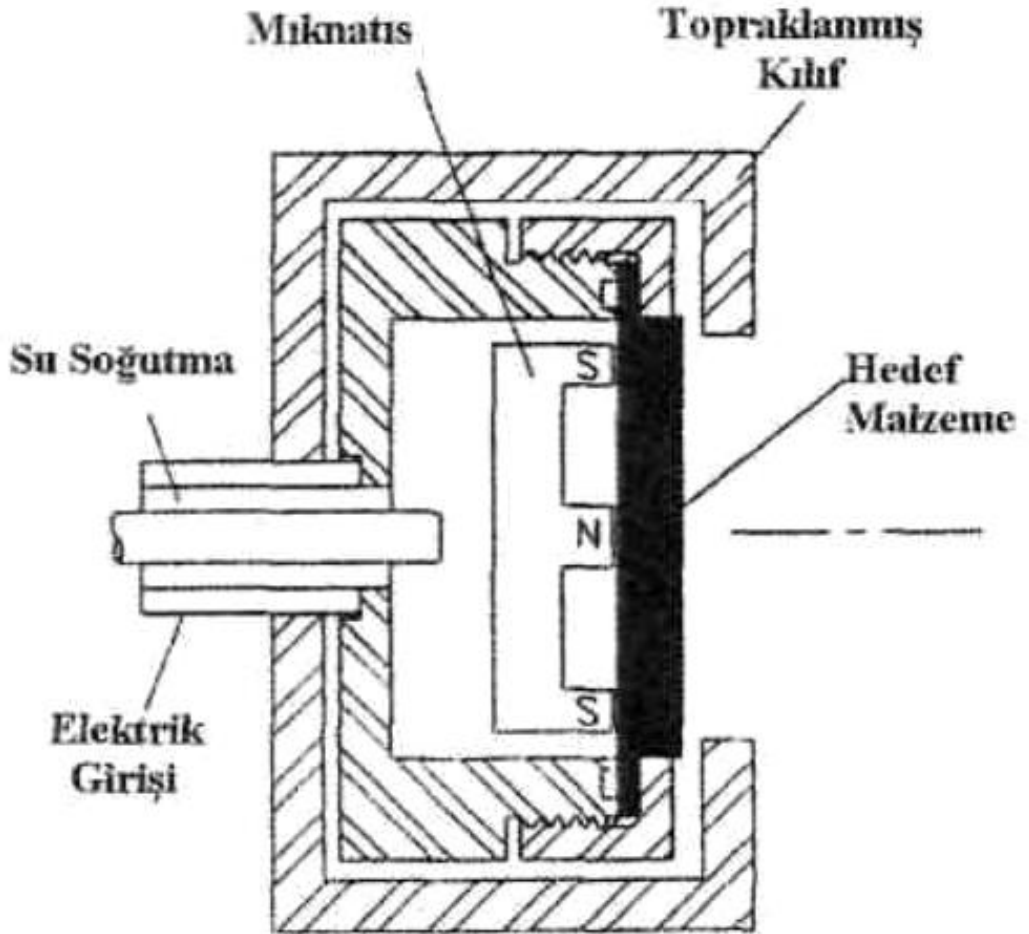
Şekil 2.21. Triyot sıçratma yöntemi.

### 2.3.2.3. Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alanda sıçratma yönteminde, hedef malzeme elektromıknatıs veya mıknatıs tutucularına tutturulur. Hedef malzemenin merkezi bir kutup, kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar da ayrı kutup olmak üzere iki kutup oluşturulur. Hedef malzemenin ve mıknatısların bu şekilde yerleştirilmesindeki amaç elektrik ve manyetik alanların birbirini üzerinde dik olmasını sağlamaktır. Manyetik alanlar farklı şekillerde düzenlenebilir [18].



Şekil 2.22. Dairesel düzenli manyetik alan.



Şekil 2.23. Düzlemsel manyetik alanda sıçratma kaynağının kesit görünümü.

## 2.4. Elektrolitik Kaplamalar

Aşınma, oksidasyon, korozyon ve yorulma gibi yüzey bozulma süreçleri, çeşitli şartlar altında birçok mühendislik bileşeninin bozulmasına neden olur. Her ne kadar fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), vb. gibi çeşitli teknikler istenen özelliklerin kazandırılması için mevcut olsalar da akımlı ve akımsız kaplama işlemleri, daha az karmaşık işlem dizileri ve maliyet etkinliklerini içerdiği için daha yaygın kabul görmüştür. Elektrolitik ve akımsız nikel kaplamalar mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel ile birlikte fosfor veya bor alaşımı sertliği, korozyon direncini ve aşınma direncini arttırdı [19].

Kaplamaların biriktirilmesi proseslerinde mekanik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal gibi çok çeşitli işlemler mevcuttur. Bunlar arasında, doğrudan galvanik kaplama birçok avantaj sunar. Elektrolitik kaplama nispeten düşük maliyetle (genellikle sulu bir çözeltide) atmosferik basınçta ve uygun sıcaklıklarda (20-60 °C) endüstriyel ölçeklendirme için uygun hale getirilir. Elektrolitik kaplamanın bir avantajı; çeşitli metaller, alaşımlar, iletken polimerler ve kompozitler üretmek için banyonun koşullarını değiştirerek farklı kaplama görünüşü ve özellikleri sunabilme imkanındır. Saatte birkaç on mikrometrelerce mertebesinde birikme hızları rutin olarak elde edilebilir [20].

Havacılık, uzay, otomotiv ve sanayinin genel mühendislik sektörlerinde, çeliklere karşı düşük sürtünme katsayısı ile sertlik, korozyon, aşınma ve ısı direnci gibi özelliklerinden dolayı fonksiyonel Cr kaplamaları yaygın olarak kullanılır. Geleneksel ticari Cr elektro kaplama işleminde asit çözeltisinde Cr (VI) içeren sulu bir banyo kullanılır. Kanserojen, aşındırıcı ve güçlü oksitleyici olan bu tehlikeli çözelti ciddi sağlık, güvenlik ve çevresel kaygıları beraberinde getirir. Sonuç olarak, altı değerlikli krom kullanımı, Avrupa Birliği 4 Tehlikeli Maddeler Direktifinin Kısıtlanması ve uluslararası mevzuatı artırarak sınırlandırılmıştır. Ek olarak, tipik ıslatıcı ajan perfloroostanesülfonik asit, kaplama sırasında ortaya çıkan asit sesini azaltmak için Cr elektro kaplamada kullanılan PFOS, çevre için bir sorun teşkil eden kimyasal stabilizesi nedeniyle yasaktır. Halen, kaplamaların mükemmel işlevsel özelliklerini

karşılama ihtiyacını korurken, Cr biriktirme için alternatifler bulmaya yoğunlaşmıştır [21].

#### 2.4.1. Elektrolitik kaplamaların yararları

Modern elektrolitik kaplamaların başlangıcı, Brugnatelli'nin altın ile ilgili çalışmalarının yaptığı 18. yüzyılın başlarına kadar izlenebilir. 1840 yılında Henry ve George Elkington, potasyum siyanür elektrolitleri kullanarak altın ve gümüş biriktirme için ilk patenti aldı. Galvanik kaplama hızla dünyaya yayılmıştır ve bakır, altın, nikel, pirinç, kalay ve çinko gibi değerli ve değerli olmayan metallerin depolanması için yaygın bir işlem haline gelmiştir. Adams'ın Ni amonyum sülfat elektroliz banyosu (1869) için patenti, Weston'un Ni kaplama banyosuna borik asit ilavesi (1878), ayrıca anot davranışı ve klorür iyonlarının (1906) klorür ilavesi konusundaki çalışmalar da sürdürülebilir bir Ni elektro kaplama endüstrisi oluşturma yolunu açtı [22].

Watt tarafından bir asit sülfat banyosundan hızlı nikel kaplama için ünlü kaplama formülasyonunun 1916'da tanıtılması, çoğu Ni kaplamanın araştırılması ve üretilmesi için bir temel oluşturdu. Bölünmemiş bir Watt nikel bazlı galvanik banyodan, sıcaklık ve akım yoğunluğu da dahil olmak üzere çalkalama tipi ve derecesi ile operasyonel koşullar üzerinde uygun kontrol ile katodik olarak geniş bir yelpazede kaplamalar bırakılabilir. 1946'da Brenner ve Riddel, nikel banyosuna bir indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit ekleyerek "otokatalitik" veya "elektriksiz" bir metal birikimini keşfetti. Brenner tarafından yapılan diğer çalışmalar, bir Ni-P alaşımlı elektro kaplama işleminin geliştirilmesine öncülük etti ve ilk önce alaşım oluşum mekanizmasını ve tortu optimizasyonunu belirlemeye çalıştı. Brenner'ın öncü çalışmalarından sonra birçok yazar, alaşımın birçok yararı nedeniyle alaşım kodlama yollarının açıklanması ve birikme koşullarının mikro yapı ve özellikler üzerindeki etkisinin arayışını sürdürmüştür [20, 23].

Geleneksel elektrolitik kaplama, çok yönlülük, kullanım kolaylığı ve maliyet etkinliği açısından birçok avantaja sahiptir. Tekniğin magnetron püskürtme gibi fiziksel yöntemlerle ve kimyasal buhar biriktirme gibi kimyasal yöntemlerle

karşılaştırıldığında birçok değeri vardır. Fiziksel buhar biriktirme işlemi, düşük güç tüketme potansiyeli olan yüksek maliyetli bir hattır; kimyasal buhar biriktirme işleminde ise yüksek çalışma sıcaklıkları altlığın yumuşamasına neden olabilir. Altlığın ısı direnci, özellikle maksimum biriktirme sıcaklığının yaklaşık olduğu Al, Cu, Mg gibi metaller için biriktirme tekniği seçimini çok kısıtlayabilir. 100 °C. Elektrolitik kaplamanın dezavantajları, akım verimliliği %100'ün altında, sınırlı atış gücü, yetersiz alt tabaka yapışması ve tek tip olmayan kaplama kalınlığı ile ilgili problemleri içerir [24, 25].

Elektro kaplama, basit elektrolitlerden daha yüksek bir birikme oranı sağlayabildiğinden ve uygulanan akım dalga biçimini ve çalışma koşullarını değiştirerek biriktirme bileşimini ve mikro yapıyı kontrol etmenin ilave faydasını gösterebileceği için, geleneksel elektriksiz kaplamaya göre avantajlara sahiptir. Çoğu uygulama 10-25 µm kaplama kalınlığı gerektirse de elektrolizle kalın kaplama (<1 mm) kolayca elde edilir. Amorf Ni-P alaşımları, geniş ölçüde farklı yüzeylerde mm kalınlığa kadar elektroliz edilebilir. Bununla birlikte, elektrolizle kaplanmış kaplama homojenliğinin iyileştirilmesi ve elektriksiz kaplamaya kıyasla işlem verimliliğinin en üst düzeye çıkarılması için hala çalışmak gereklidir. Elektriksiz işlem sürekli biriktirme sağlamak için iş parçasının yüzeyinde otokatalitik olmalıdır. Akımsız kaplama, çözelti kararsızlığı, nispeten yavaş bir biriktirme hızı (genellikle yaklaşık 10 µm saat 1, asidik elektriksiz banyolar, yaklaşık 25 µm saat 1'de plaka yapabilir), yüksek çalışma sıcaklıkları (genellikle > 85 °C kabul edilebilir bir biriktirme hızı elde etmek ile karakterize edilir.), küçük parçaların namlu kaplanması ve yüksek maliyetle karşılaşılan zorluklar, elektro kaplama yaklaşık 5 ila 10 kat daha yüksektir.

Bununla birlikte, elektriksiz kaplama mükemmel fırlatma gücüne ve özellikle karmaşık şekilli bileşenlerde düzgün kalınlıkta kaplama üretme avantajına sahiptir. Bunları elektrolizle elde etmek için, bu işlemi karakterize eden düzgün olmayan akım dağılımından dolayı karmaşık bir iç anot sistemi ve / veya ekranlama sistemi gerekebilir. Elektriksiz biriktirme ile üretilen Ni-P birikintilerinin de daha zor olduğu ve elektrolitik kaplama ile elde edilenlerden daha iyi korozyon direncine sahip olduğu bulunmuştur.



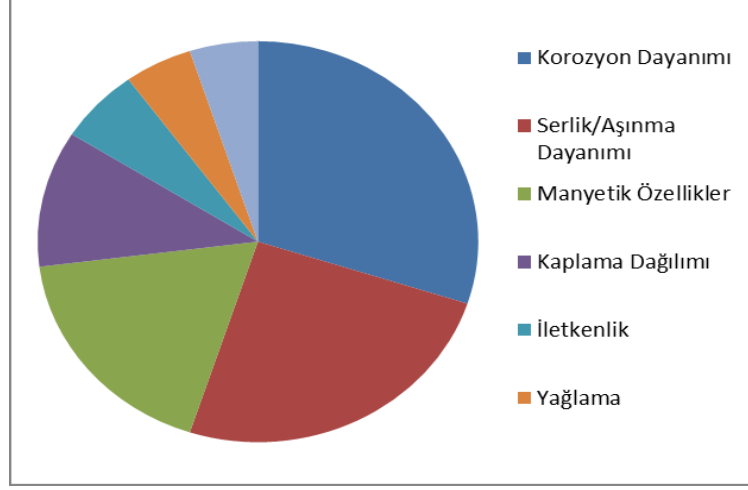
Galvanik kaplama, 19. yüzyılın sonundan beri sanayide yaygın olarak uygulanan olgun bir yüzey bitirme tekniğidir. Birçok küresel pazar araştırmasına göre, elektro kaplama, ağırlıklı olarak Japonya bölgesi (APEJ) hariç olmak üzere Asya-Pasifik bölgesinde genişlemeye tanık olacak şekilde ayarlanmıştır. “Elektroliz Piyasası: Global Endüstri 9 Analizi ve Fırsat Değerlendirmesi, 2016–2026” başlıklı pazar raporunda, Gelecek Piyasası, küresel elektro piyasanın yıllık bazda %3,7 oranında büyüme göstereceğini öngörmektedir. 2026'nın değeri 21 milyar ABD Doları'na ulaşıyor. APEJ, onlara göre en hızlı büyüyen bölge olacak ve Otomotiv ve Elektrik ve Elektronik sektörünün, küresel galvanizli pazarının toplam değer payının yaklaşık %65'ini toplu olarak tutacağı tahmin ediliyor. Metal türü bazında, sanayinin Elektrik & Elektronik sektörlerinin büyümesi nedeniyle, bakır ve nikelin önemli bir zemin kazanması beklenmektedir. Gelecekteki Pazar ön görüleri, Asya Pasifik bölgesinde çeşitli sektörler ve beklenen büyüme ile ilgili uygulamaları tanımlarken, zorlukların daha katı yasalardan ve katı çevresel düzenlemelerden, olgun pazarlarda ekonomik büyümenin yavaşlamasından ve elektriksiz nikel kaplamanın artan popüleritesinden kaynaklanması muhtemeldir [20].

## 2.5. Akımsız Kaplamalar

Brenner ve Riddell tarafından geliştirilen akımsız kaplama, metalik bir iyonun sulu bir çözeltiden katalitik indirgenmesine ve ardından metalin elektrik enerjisi kullanılmadan biriktirilmesine bağlı kimyasal bir indirgeme işlemidir. Bu kaplama yöntemi, grafitin yanı sıra plastik, kauçuk vb. gibi kumaşlar ve yalıtkanlar da dahil olmak üzere akımsız olarak iletken malzemeleri kaplayabilir. Bazı belirgin özelliklere sahip olan akımsız nikel kaplama, akımsız kaplamaların çeşitleri arasında büyük ticari öneme sahiptir [26].

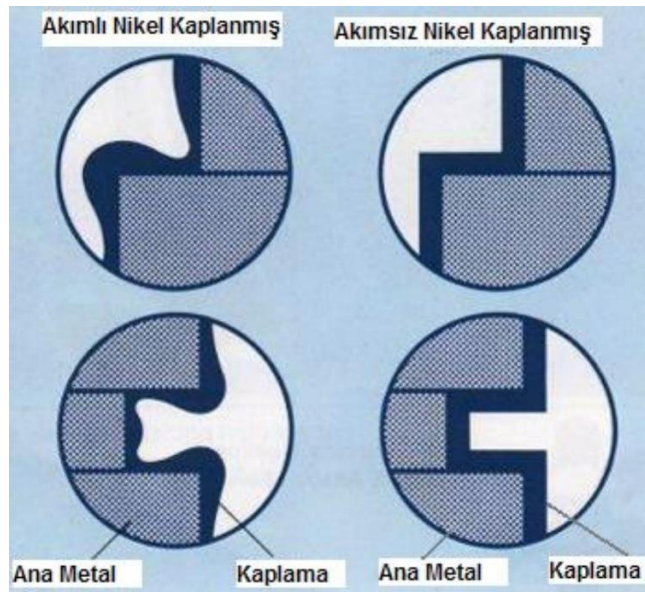
Akımsız kaplama, gittikçe daha fazla kullanılmakta oldukları eşsiz fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Akımsız nikel kaplamaların başlıca uygulamaları Şekil 26'da gösterilmektedir. Aşınmaya ve korozyona karşı direnç, akımsız nikel kaplamaların en temel özelliklerindedir. Ayrıca, mevcut elektriksiz kaplama uygulamalarının birçoğu MEMS'de, membran reaktörleri olarak bakteriyel

yapışmanın azaltılmasını, toz metalürjisinde, ısı eşanjöründe ve elektromanyetik girişim korumasında kirlenmeyi en aza indirmeyi içerir [27].



Şekil 2.24. Akımsız nikel kaplamaların uygulama alanları.

Banyonun ömrü dışında, akımsız kaplama, akımlı kaplama tekniğine göre, fiziksel ve mekanik özelliklerin yanı sıra kaplama kalitesi bakımından da birçok avantaja sahiptir. Akımsız kaplama yönteminde, şekil nasıl olursa olsun eşit kaplama kalınlığını yakalamak mümkündür. Özel gereksinimlere uyacak şekilde kaplama alaşım/kompozit bileşimlerinin seçilmesiyle istenen özellikler için kaplama geliştirilebilir.



Şekil 2.25. Akımlı ve akımsız kaplama uygulamasında kaplama farkı.

Nikel yaklaşık 1480 °C'lik bir sıcaklıkta erir ve 500 °C'ye kadar oksidasyondan etkilenmez, yüksek çalışma sıcaklık bazlı uygulamalar için akımsız alaşım / kompozit kaplamalar uygulanabilir. Malzeme yer değiştirmesinin arkasındaki ana mekanizmalar, oda sıcaklığında kuru, yağlanmamış koşullar altındaki yüzeyler için yapışkan ve aşındırıcı aşınmadır ve aşınma oranı, baskın mekanizmaya bağlı olarak değişecektir. Yüksek çalışma sıcaklıklarında, erozyon, aşınma ve çarpma, kırıcılar, çekiç çubukları veya kesme kenarları gibi pahalı makine parçalarının ömrünü etkileyen baskın aşınma mekanizmalarıdır [26].

### 2.5.1. Akımsız kaplamanın avantajları ve uygulamaları

Akımsız kaplamanın diğer metal kaplama tekniklerine göre temel avantajları iki yönlüdür; ilk olarak, kaplama elektrik alan çizgilerinden bağımsızdır, elektrolitik kaplamadan farklı olarak. İkincisi ise elektro kaplamadan farklı olarak, iletken olmayan yüzeylerde de birikme mümkündür. Akımsız kaplama ile mümkün olan görüş hattı biriktirme özgürlüğü, anodik ve katodik tepkimelerin eşzamanlılığından kaynaklanmaktadır; bu, biriktirme alanları da dahil olmak üzere, altlık ve elektrolitin temas ettiği her yerde çökme meydana gelmesine izin vermektedir. Kaplama prosesi esnasında meydana gelen H<sub>2</sub> gazı çıkışı, kaplamanın oluşmadığı yerel cepler oluşturabilir. Akımsız biriktirmenin iletken olmayan yüzeylerde birikme kabiliyeti, yüzeyin katalitik olmasını gerektirir. Çoğu plastik ve camın katalitik olmadığı göz önüne alındığında, akımsız kaplamaya izin vermek için yüzeyler katalize edilmelidir [28].

Avantajları kısaca şu maddeler halinde yazılabilir;

1. Korozyon ve aşınmaya karşı iyi direnç,
2. Mükemmel tekdüzelik,
3. Çözülebilirlik ve lehimleme bilirlik,
4. Düşük işçilik maliyeti.

Yöntemin sınırlamaları

1. Elektrolitik kaplamadan daha yüksek kimyasal maliyet,

2. Gevreklik,
3. Nikel levhanın nikel fosfor birikintileriyle kirlenmesi nedeniyle kötü kaynak özellikleri,
4. Elektrolitik yöntemlere kıyasla daha yavaş kaplama oranı [29].

### 2.5.2. Akımsız kaplama banyolarının içeriği

1. Çözelti (genellikle sulu çözelti),
2. Çözeltide çözünebilen bir metal kaynağı tuzu ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ),
3. Redükleyici bir madde/maddeler,
4. Kompleks yapıcı,
5. pH düzenleyici tampon maddeler,
6. Yüzey gerilimi düşürücü maddeler,
7. Kaplamanın şeklinin düzenlemek için ek maddeler.

Akımsız kaplama banyolarında bu maddelerin hepsi kullanılmak zorunda değildir. Ancak ilk 5 madde bütün akımsız kaplama banyolarında bulunmak zorunda. En iyi banyo reçetesini bulmak için bu maddeler belli miktarlarda olması gerekir, bunun için deneme yanılma yoluna ya da daha önce yapılmış çalışmalardan yararlanılabilir [5].

### 2.5.3. Akımsız kaplama türleri

Akımsız kaplamalar başlıca şu şekilde sınıflandırılabilir;

1. İkili alaşımlar: Ni-P, Ni-B vb.
2. Üçlü alaşımlar: Ni-P-B, Ni-W-P, Ni-Co-P
3. Dörtlü alaşımlar: Ni-W-Cu-P
4. Kompozit kaplamalar: Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-P- $\text{SiO}_2$ , Ni-P-PTFE, Ni-P-SiC vb. [30].

## 2.6. Akımlı ve Akımsız kaplamaların Karşılaştırılması

Akımsız kaplama kimyasal bir indirgeme işlemi olduğu için, elde edilen kaplamalar, nesnenin bütün yüzeyi boyunca eşit kalınlıktadır. Kaplamanın kalitesi, yani fiziksel ve

mekanik özellikler de aynıdır, çünkü kaplamanın bileşimi, tüm kalınlıklarda homojendir. Solüsyon bileşimi, pH ve çalışma sıcaklıkları doğru seçildiğinde, biriktirme oranının endüstriyel uygulamalar için yeterince hızlı olan 20 ila 25  $\mu\text{m/s}$  kadar yüksek olduğu görülebilir. Akımsız nikel sistemindeki son gelişmeler, özellikle karmaşık geometrili parçalar veya ürünler için tekdüze kalınlık avantajlarını korurken, elektrolitik kaplanmış parlak nikel ile karşılaştırılabilir derecede parlak kaplamalar sunar. Akımsız nikel kaplamalarının sünekliği büyük ölçüde geliştirilmiştir, bu sayede kıvrılma veya biçimlendirme gibi kaplama sonrası işlemler kolayca gerçekleştirilebilir. Ancak dezavantajı, tesviye yeteneğinin aşırı derecede zayıf olmasıdır.

Çoğu elektrolitik kaplama banyosunun aksine, tüm akımsız Ni banyoları aşağıdaki gibi özetlenebilecek bazı özelliklere sahiptir. Banyo, nikel iyonları ve kararlı dengede bir indirgeyici madde içerir. Banyo normal olarak iki bileşen normal çalışma sıcaklıklarında birbirleriyle kendiliğinden reaksiyona girmeyecek şekilde stabilize edilecektir. Yukarıda belirtilen banyo stabilizesi önemli bir kriterdir. Banyonun Ni içeriği çok düşüktür (2 ila 8 g / L). Biriktirme oranı genellikle yaklaşık 10 ila 25  $\mu\text{m/s}$ 'dir, yani nispeten düşük. Biriktirme oranı, banyo bileşimine, sıcaklığa, pH'a ve bir dereceye kadar banyo yaşına çok yakından bağlıdır. Banyonun ticari formülasyonlarına ilave edilen tamponlar, kompleksleştiriciler, hızlandırıcılar ve stabilizatörler, optimum çökeltme oranını ve banyo stabilitesini sağlar. Metal çökeltme, katalizör tarafından başlatılır ve muhafaza edilir; Ni'nin azalmasına hidrojen evrimi eşlik eder ve akımsız biriktirme ile oluşturulan kaplamalar normalde saf metal değildir. Ayrıca, indirgeyici maddeden türetilen fosfor veya bor içerebilirler [31].

## 2.7. Akımsız Nikel Kaplamalar

Akımsız nikel kaplama, elektrik akımı kullanmadan nikeli biriktirmek için kullanılır. Kaplama, nikel iyonlarının otokatalitik bir kimyasal indirgenmesi ile hipofosfit, amino boran veya borohidrit bileşikleriyle biriktirilir. Akımsız nikelin kaplanması için ticari olarak iki yöntem kullanılmıştır. Bunlar; (1) 70 °C'de nikel klorür ve borik asit çözeltilerinden çelik üzerine daldırma ve (2) 180 °C'de nikel karbonil buharının

ayrışmasıdır. Bununla birlikte, daldırma kaplaması yapışmaz ve koruyucu değildir ve nikel karbonilin ayrışması, pahalı ve tehlikelidir. Bundan dolayı sadece akımsız nikel kaplama geniş kabul görmüştür.

1950'lerde ticari kullanım kazandığından beri akımsız nikel kaplama hızlı bir şekilde büyüdü ve şimdi kurulmuş bir endüstriyel işlem. Günümüzde, sıcak asit hipofosfit azaltılmış banyoları en çok çelik ve diğer metalleri kaplamak için kullanılırken, sıcak alkali hipofosfit banyoları plastik ve metal olmayan ürünleri kaplamak için kullanılır. Borhidritin indirgeyici olarak kullanıldığı banyolar, özellikle Avrupa'da, demir ve bakır alaşımlarını kaplamak için de kullanılır.

Akımsız nikel, normal olarak mükemmel korozyon ve aşınma direnci nedeniyle kullanılan bir mühendislik kaplamadır. Akımsız nikel kaplamalar ayrıca, lehimlenebilir bir yüzey sağlamak için alüminyum üzerine uygulanır ve kalıplarda yağlayıcılık özelliği için kullanılabilir. Bu özelliklerden dolayı, akımsız nikel kaplamalar, petrol, kimyasallar, plastik, optik, baskı, madencilik, havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kağıt ve gıda makineleri dahil olmak üzere birçok uygulama bulmuşlardır [29].

### **2.7.1. Akımsız nikel banyolarının bileşenleri**

Akımsız nikel kaplama banyoları; metalik iyon kaynağı, indirgeyici madde, kompleksleştirici madde, dengeleyici ve diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Akımsız nikel banyosunun bileşenleri ve işlevleri aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.7.1.1. Nikel kaynağı**

İlke olarak, nikel içeren herhangi bir tuz, Ni kaplamaları sentezlemek için bir nikel kaynağı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, çalışmaların çoğu, bir nikel kaynağı olarak nikel klorür hekza hidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılarak yapılmıştır. Bazı akımsız Ni banyoları ve elektrolitik Ni banyoları için nikel sülfat hekza hidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da bildirilmiştir [32].

### 2.7.1.2. İndirgeyici madde

Sodyum hipofosfit, amino boranlar, sodyum borohidrit ve hidrazin dahil olmak üzere birçok indirgeyici madde akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılmaktadır.

İndirgeyici Ajan	Yapı	Serbest Elektronlar	Redoks Potansiyeli (V)
Sodyum Hipofosfit ( $\text{Na H}_2\text{PO}_2$ )	$\text{Na}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	2	-1.4
Sodyum Borohidrür ( $\text{Na BH}_4$ )	$\text{Na}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{B}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^-$	8	-1.2
Dimetilamin Boran ( $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ )	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{B}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	6	-1.1
Hidrazin ( $\text{H}_2\text{NH}_2$ )	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	6	-1.2

Şekil 2.26. Akımsız nikel banyolarında kullanılan indirgeyiciler.

Sodyum hipofosfit: Hipofosfit banyosunda yapılan akımsız kaplama, bor ve hidrazin indirgenmiş banyolara göre daha avantajlıdır. Hipofosfit banyoları daha düşük maliyetlidir ve daha iyi korozyon direnci sağlar. Metal iyonlarının hipofosfit ile indirgenme mekanizması iki reaksiyon içerir, yani hipofosfit iyonları katalitik olarak oksitlenir ve katalitik yüzeyde nikel iyonları indirgenir. Serbest kalan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeye emilir ve bu bir anodik reaksiyondur. Katalizörün yüzeyindeki nikel iyonu emilen aktif hidrojen tarafından azaltılır ve bu bir katodik reaksiyondur. Gould ve Marshall, biriktirme reaksiyonunun kimyasal indirgemeye bağlı olmadığını, ancak elektrokimyasal bir mekanizma tarafından kontrol edildiğini buldular. Bu karma potansiyel teoride, genel akımsız biriktirme mekanizması anodik ve katodik kısmi elektrokimyasal reaksiyonlar şeklinde yorumlanır. Emilen bir miktar hidrojen, hipofosfitin küçük bir miktarını suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirger. Genel olarak, %37'lik ortalama bir verim için 200 g nikeli indirgemek için 1 kg sodyum hipofosfit gerekir.

Amino boran: Ticari kullanımda N-dimetil amin boran (DMAB) ve N-dietilamin boran (DEAB) olmak üzere iki tip aminoboran vardır. Borohidritlere kıyasla daha geniş bir pH aralığında etkili indirgeyici ajanlardır. Aminoboranlı nikel banyoları hem asit hem de alkali banyolarda çalışabilir. Genel indirgeme reaksiyonları metalik nikel ve nikel borür üretir.

Genel olarak, 1 kg nikeli azaltmak için 1 kg dimetilamin boran gerekir. Amin boranları plastik, metal olmayan metallerin kaplanması ve ayrıca bakır, altın, gümüş ve kobalt gibi diğer metallerin akımsız olarak biriktirilmesi için iyi bir indirgeyici madde olarak kullanılabilir.

Sodyum borhidrid: Akımsız nikel kaplama için mevcut en güçlü indirgeme maddesidir. Asit ve nötr pH aralıklarında, borohidritler kolayca hidrolize edilir ve nikel iyonlarının varlığında, nikel borid oluşur. Alkali çözeltilerde (13'ün üzerinde pH), borohidrit katalitik olarak ayrıştırılır. Nikel iyonlarının varlığında, nikel borid oluşur.

Genel olarak, 1 kg nikeli düşürmek için 600 g sodyum borohidrit gerekir ve nikel yatakları %92,97'den daha saftır. Banyo pH'nın 12'nin altına düşmesine izin verilirse, kendiliğinden çözelti ayrışması meydana gelebilir. Yüksek çalışma pH'ından dolayı, borohidrit kaplama banyoları alüminyum altlıklar için kullanılamaz.

Hidrazin: Saf akımsız nikel kaplama (%99) üretmek için hidrazin banyosu kullanılmıştır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda dengesizliği nedeniyle, bu banyolar aynı zamanda çok dengesiz olmaları ve kontrol edilmeleri zor olma eğilimindedir [33].

### **2.7.1.3. Kompleks oluşturucu**

Çözeltinin ayrışmasını önlemek ve reaksiyonu sadece katalitik yüzeyde gerçekleşecek şekilde kontrol etmek için kompleksleştirici maddeler eklenir. Kompleks oluşturucu maddeler, reaksiyon için mevcut olan serbest elektron (nikel) miktarını kontrol etmek



için eklenen organik asitler veya tuzlardan oluşur. Kompleks oluşturucu maddeler ayrıca çözeltiyi tamponlar ve nikel fosfitin çökmesini geciktirir. Amonyak, hidroksit veya karbonatların ayrıca hidrojeni nötrleştirmek için periyodik olarak ilave edilmesi gerekebilir. Kompleks oluşturucu maddeler (özellikle fosfor içerikli olanlar) kaplamada iç gerilmelere ve porozitelere sebep olabilir [33].

Kompleks oluşturucu maddeler akımsız nikel kaplama banyosunda gerçekleştirdiği görevler şu şekilde özetlenebilir.

1. Çözeltinin pH'nın çok hızlı düşmesini önleyen bir tamponlanma işlemi uygularlar.
2. Nikel tuzlarının, örneğin bazik tuzların veya fosfitlerin çökmesini önlerler.
3. Yarı kararlı kompleksler oluşturarak serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltırlar [27].

#### **2.7.1.4. Dengeleyiciler (stabilizörler)**

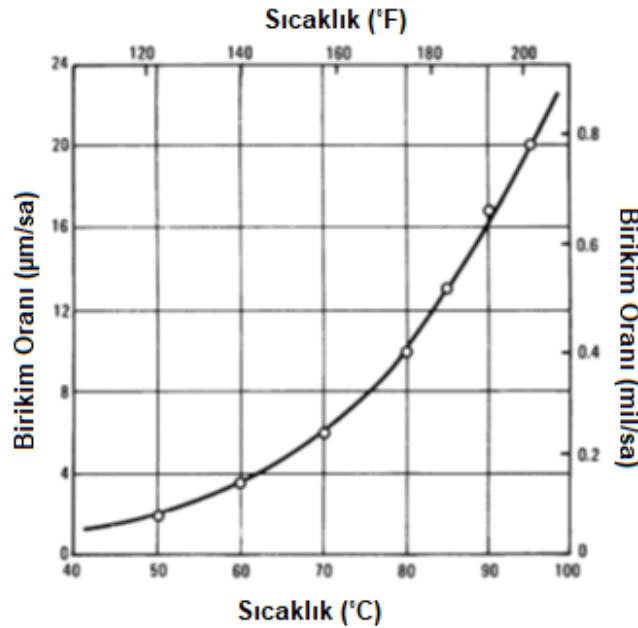
En etkili kompleksleştirici madde kullanılmasına rağmen, çözelti yetersiz stabilite gösterir ve çözeltide metal tozu çökeltileri oluşturur. Çözelti içindeki metal iyonlarının çökmesini engellemek veya azaltmak için, genellikle stabilizatörler olarak bilinen kaplama çözeltisine eklenen bazı maddeler kullanılır. Akımsız kaplama banyosunda, indirgeme reaksiyonu sonunda biriktirme oranını kontrol eden ve sadece altlıkta kaplama tabakasının oluşmasını sağlayan stabilizatörlerin dikkatli bir seçimi ile kontrol edilebilir. Stabilizörler hareketi boyunca çözeltide bulunan birçok partikülün yüzeyinde adsorbe edilir ve böylece bunlar üzerinde nikel indirgenmesini engeller. Umut verici bir performansla sahip çok sayıda farklı stabilizatör vardır. Stabilizatörün doğru seçimi oldukça önemlidir. Bazı çalışmalar kurşun nitrat ve merkaptobenzotiyazolün elektriksiz kaplama banyolarını dengelemek için oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Ancak bunların da düşük biriktirme gibi sıkıntıları vardır. Talyum nitrat gibi talyum bileşikleri, yüksek biriktirme oranlarıyla iyi bir banyo dengelemesi elde etmek için çekici dengeleyicilerdir [32].

### 2.7.1.5. Hızlandırıcılar

Biriktirme hızını arttırmak için kaplama solüsyonuna küçük miktarlarda eklenirler ve kaplama oranının ekonomik olarak yüksek olmasına neden olabilirler. Hızlandırıcının ana işlevi, fosforun katalitik yüzeye daha kolay bir şekilde çıkarılıp absorbe edilmesine izin vererek, hipofosfit molekülündeki hidrojen ve fosfor atomları arasındaki bağı kaybetmektir. Hipofosfitin azaltılmış çözeltilerinde, süksinik asit en sık kullanılan hızlandırıcılardandır [33].

### 2.7.1.6. Enerji

Elektriksiz bir nikel çözeltisinde bulunan enerji veya ısı miktarı, kaplama birikimini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Kaplama banyosunda sıcaklık, enerji içeriğinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık, asit hipofosfit azaltılmış çözeltilerin kaplama oranı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Biriktirme oranı genellikle 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok düşüktür, ancak artan sıcaklıkla birlikte hızla artar. Sıcaklığın kaplamaya etkisi, çözeltideki bor miktarına benzerdir. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, akımsız nikel çözeltileri ayrışabilir. Buna göre, çoğu çözeltiler için tercih edilen çalışma aralığı 85 ila 95 °C'dir [29].



Şekil 2.27. Sıcaklığın kaplama oranına etkisi.

### 2.7.2. Akımsız nikel kaplamaların avantajları

Akımsız nikel kaplamaların avantajları şu şekilde özetlenebilir;

1. Kompleks parçalarda dahil bütün yüzeyde homojen kaplama yapmak mümkün
2. Kaplamanın kalınlığı kontrol edilebilir
3. Yüksek sertliğe sahip kaplamalar
4. Kaplamaların lehimlenebilmesi
5. Yağlayıcılık özelliği
6. Manyetik özelliği
7. Yüksek korozyon direnci
8. Yüksek aşınma dayanımı
9. Elektrik direnci
10. İşçilik maliyetinin düşüklüğü
11. Altlık olarak kullanılacak malzemenin çeşitliliği

### 2.7.3. Akımsız nikel kaplamaların dezavantajları

Akımsız nikel kaplamaların en genel dezavantajları şunlardır;

1. Kimyasalların maliyeti
2. Kaplamaların gevrekliği
3. Düşük kaplama hızı
4. Kaynak kabiliyetinin düşüklüğü
5. Bazı altlıkların ön işlem prosesinin uzun olması [34].

### 2.7.3. Akımsız nikel kaplamalarının uygulanma alanları

Akımsız nikel kaplamaları; otomotivden uzay sanayine, gıda sektöründen kimya sektörüne kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Uygulanma alanları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

Otomotiv: Isı alıcıları, karbüratör bileşenleri, yakıt enjeksiyonu, bijon saplamaları, diferansiyel pinyon bilyeli milleri, diskli fren pistonları ve tampon tutucular, şanzıman

baskı rondelaları, senkromeç dişliler, mafsal pimleri, egzoz manifoldları ve boruları, susturucular, amortisörler, kilitleme bileşenleri, hortum bağlantıları, dişli ve dişli montajları. Yakıt pompası motorları, alüminyum jantlar, su pompası bileşenleri, direksiyon kolunu jant bileşenleri, hava yastığı donanımı, klima kompresörü bileşenleri, dekoratif plastikler ve kayar pistler.

Uçak / havacılık: Yatak muyluları, servo valfleri, kompresör bıçakları, sıcak bölge donanımı, piston başlıkları, motor ana milleri ve pervaneleri, hidrolik aktüatör kepeçleri, sızdırmazlık halkaları ve ara parçaları, iniş takımı bileşenleri, pilot masaları, jiroskop parçaları, motor bağlantıları, yağ başlığı bileşenleri, türbin önü yatak kovanları, motor rakoru yalıtıcı mahfazası, flanşlar, güneş dişlileri, makat başlıkları, kesme cıvataları, motor yağı besleme boruları, esnek yatak destekleri, bağlantı cıvataları, kayma önleyici plakalar, kanat kanadı üniversal mafsalları ve titanyum itici rayları.

Petrol ve kimya sektörü: Basınçlı kaplar, reaktörler, karıştırıcı milleri, pompalar ve çarklar, ısı eşanjörleri, filtreler ve bileşenler, türbin bıçakları ve rotor tertibatları, kompresör bıçakları ve çarkları, püskürtme nozulları, vanalar: bilyalı, kapak, tapa, çek ve kelebek, paslanmaz çelik vanalar, tıkaçlar ve kontrol valfleri, petrol sahası aletleri, petrol kuyusu paketleyicileri ve ekipmanları, petrol kuyusu türbini ve pompaları, sondaj çamuru pompaları, hidrolik sistemler aktüatörleri ve boşaltma önleyicileri.

Elektrik sektörü: Motor milleri, stator halkalarının rotor kanatları.

Elektronik sektörü: Baş lavabolar, bilgisayar tahrik mekanizmaları, şasi hafıza tamburları ve diskleri, kablo uçları terminalleri, konektörler, diyot ve transistör kutuları, kilitler, bağlantı parçaları ve PCB.

Gıda sektörü: Pnömatik konserve makineleri, pişirme tavaları, kalıplar, ızgaralar ve dondurucular, karışım ağızları, topuz ısıtıcıları ve besleme vidası ve ekstruderleri.

Denizcilik sektörü: Deniz donanım, pompa ve donanımları.

Tıp ve ilaç sektörü: Tek kullanımlık cerrahi aletler ve ekipmanlar, boyutlandırma elekleri, hap sıralayıcılar ve besleme vidaları ve sıkıcılar.

Askeri: Sigorta tertibatları, tank marka rulmanlar, radar dalga kılavuzları, aynalar, motorlar, ateşleyiciler ve ateşli silahlar.

Madencilik: Hidrolik sistemler, jetli pompa başlıkları, maden motoru bileşenleri, boru bağlantıları, çerçeveleme donanımı.

Kalıpcılık: Çinko kalıplar, döküm kalıplar, cam kalıplar ve plastik ekstrüzyon kalıplarındaki plastik enjeksiyon kalıpları.

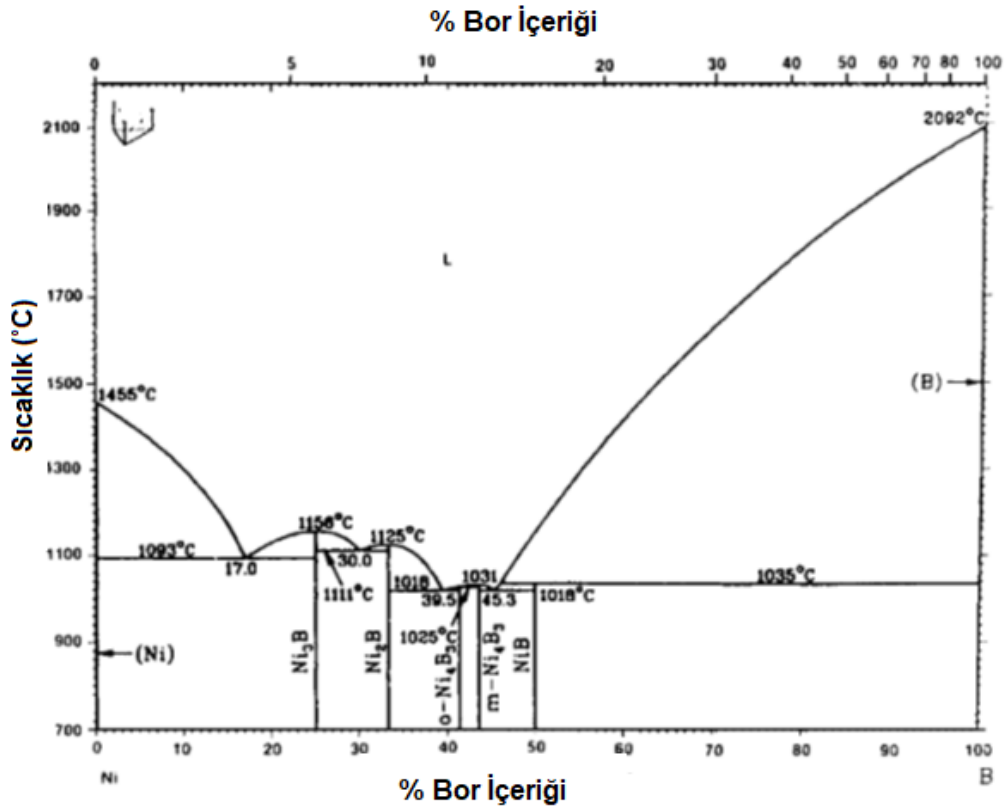
Tekstil: Yemler ve kılavuzlar, kumaş bıçakları, iplik memeleri, dokuma mandalları ve örgü iğneleri.

Ahşap ve kâğıt sektörü: Bıçak tutucu kesim plakaları, aşınma plakaları ve makine parçaları [35].

## **2.8. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar**

Bor biriktirmek için talyum ile stabilize edilmiş bir banyoya ihtiyaç vardır. Bu talyumun bir kısmı bor ile kodlanmıştır. Borohidrit veya aminoboran içeren banyolardan üretilen nikel-bor birikintilerinin özellikleri, elektriksiz nikel fosforuna benzer. Ni-B kaplamaların sertliği yüksektir ve ısı işleme tabi tutulduktan sonra sert kromun sertliğinden daha yüksek sertlikler elde edilebilir. Ni-B kaplamalar aynı zamanda olağanüstü aşınma ve aşınma direncine sahiptir. Bununla birlikte, yüksek fosforlu akımsız alaşımların aksine, nikel-bor kaplamaları tamamen amorf değildir. Aksine, kaplama bir nikel-bor camı karışımı ve az miktarda kristalli nikelden oluşur. Bazı X-ışını difraksiyon çalışmaları aslında alaşımın şekilsiz ve çok ince kristal haller arasında bir geçiş durumunda olduğunu göstermiştir. Bu kaplamalar tipik olarak kolonsal bir yapıya sahiptir.

Bu kaplamaların bileşimi ayrıca kalınlık boyunca değişmektedir. Kaplamanın bor içeriği hemen yüze yakın yerde çok düşüktür ve derinlik ile artar. Bununla birlikte, çözeltiyi stabilize etmek için kullanılan talyum dağılımı bunun tersidir. Konsantrasyon, altlık ile ara yüzün yakınında en yüksek seviyededir, ardından kalınlık arttıkça yavaş yavaş düşer. Isıtma boyunca Ni-B, Ni-P kaplamalarla aynı şekilde sertleşir. 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda farklı nikel borid parçacıkları oluşmaya başlar ve 310 °C'de kaplama kristalleşir. Oluşan boridin türü ısıl işlem sıcaklığına ve kaplamanın bor içeriğine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda Ni<sub>3</sub>B tipik olarak oluşur, 400 °C'den yüksek sıcaklıklarda Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>7</sub>B<sub>3</sub> de bulunabilir. Bununla birlikte Ni<sub>7</sub>B<sub>3</sub> kararsızdır ve 450 °C'den yüksek sıcaklıklarda Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B'ye ayrışır. En sertleştirilmiş nikel bor kaplamaların nihai yapısı tipik olarak Ni<sub>3</sub>B ve yaklaşık %10 kristal nikel ve talyumdan oluşur [36].



Şekil 2.28. Ni-B faz diyagramı [34].

Nikel-bor kaplamaların iç gerilimi son derece yüksektir. Borhidrit indirgemesi ile üretilen kaplamaların bor içeriğinin, bu birikintilerin iç stresini önemli ölçüde

etkilediği bilinmektedir. DMAB'ın indirgeyici olarak kullanıldığı kaplamalarda, artan bor konsantrasyonu ile gerilim azalır.

Ni-B yoğunluğu (ticari borohidrit azaltılmış kaplamalar için  $8.25 \text{ g/cm}^3$ ), eşit metaloit içerikli Ni-P kaplamalara çok benzer. Bununla birlikte, nikel-fosfor alaşımlarından farklı olarak, Ni-B kaplamalar ısıtılma sırasında büzülmez ve yoğunlukları, kaplanmış ve sertleştirilmiş şartlar ile aynıdır. Ni-B kaplamaların ergime noktası  $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir, bu Ni-P kaplamalarinkinden önemli ölçüde yüksektir ( $890 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [36].

Özellik	Akimsız Ni – B (Ağırlıkça %5 B içeren)	Akimsız Ni – P (Ağırlıkça %10,5 P içeren)
Yoğunluk [ $\text{g/cm}^3$ ]	8,25	7,75
Erime noktası [ $^\circ\text{C}$ ]	1080	890
Elektriksel direnç [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]	89	90
Isı iletim katsayısı [ $\text{W/mK}$ ]	-	4
Isıl uzama katsayısı 22 – 100 $^\circ\text{C}$ arasında [ $\mu\text{m/m.}^\circ\text{C}$ ]	12.6	12
Manyetik özellikler	Çok zayıf, ferromanyetik	Manyetik değil
İç gerilmeler [ $\text{MPa}$ ]	110	0
Çekme dayanımı [ $\text{MPa}$ ]	110	700
Süneklik (% uzama)	0.2	1
Elastiklik modülü [ $\text{GPa}$ ]	120	200
Kaplama sonrası sertlik [HV0.1]	700	500
Isıl işlem sonrası sertlik	1200	1100
Sürtünme katsayısı (Çeliğe karşı)	0.12	0.13

Şekil 2.29 Ni-B ve Ni-P kaplamalarının karşılaştırılması [34].

Ni-B kaplamasının elektriksel direnci, kaplama halinde 89  $\mu\text{Ohm-cm}$ 'den, 1100 °C'ye ısıtıldıktan sonra 43  $\mu\text{Ohm-cm}$  arasında değişmektedir. Borohidrit indirgeyici ile üretilen akımsız nikel kaplamaların maksimum uzaması sadece yaklaşık %0,2'dir. Karşılaştırıldığında, yüksek fosfor kaplamalarının sünekliği yaklaşık %1'dir. Bununla birlikte, hipofosfit indirgeyici tarafından üretilen bir kaplamanın aksine, ısıtılma işleminin Ni-B'nin sünekliği üzerinde çok az etkisi olduğu görülmektedir [36].

### 2.8.1. Akımsız nikel bor banyosunun bileşenleri ve rolleri

Elektriksiz bir nikel-bor kaplama banyosunda, bir nikel iyonları kaynağından ve bir indirgeyici maddeden daha fazla bileşen vardır. Tipik bir akımsız kaplama banyosu böylece bir nikel iyonları kaynağı, bir indirgeyici madde, bir kompleksleştirici madde, bir dengeleyici ve bir pH düzenleyici madde içeren en az beş bileşenden oluşur.

Nikel iyonlarının kaynağı herhangi bir nikel tuzu olabilir, ancak nikel klorür hekza hidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve nikel sülfat en popüler olanlarıdır. İndirgeyici madde, iyi bir kaplama işlemi sağlamak için dikkatlice seçilmelidir. Nikel-bor tortularının sentezlenmesi için uygun iki indirgeyici madde vardır: DMAB ve sodyum (veya potasyum) borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ ). Bu indirgeyici maddeler çok farklı banyolarda kullanılır ve elde edilen örnekler bor içeriğinde büyük ölçüde değişim olur.

Kompleks oluşturucu madde, akımsız nikel bor banyosunda çok sayıda rol oynar: ilk olarak, kaplama çözeltisindeki metalik iyonların çözünürlüğünü arttırmak ve serbest iyon konsantrasyonunu düzenlemek için kullanılır. İkincisi, serbest iyonların konsantrasyonunu azaltarak, kompleks yapıcı madde nikel / nikel iyonları çiftinin denge potansiyelini daha olumsuz potansiyellere doğru kaydırır ve böylece metal ve indirgeyici madde çiftleri arasındaki boşluğu azaltır. Bu, çözeltinin stabilitesini arttırdığı ve banyonun kontrolünün daha kolay olduğu anlamına gelir. Üçüncüsü, kompleks yapıcı maddenin banyo üzerinde tamponlanma etkisi vardır. Son olarak, çözünmeyen nikel hidroksitlerin alkali ortamlarda çökertilmesinden kaçınılmasını sağlar. Bu nedenle güçlü bir kompleks yapıcı madde, borohidrit indirgeyicili akımsız



nikel-bor kaplama banyolarının çalışması için vazgeçilmezdir. Etilen diamin, akımsız nikel bor banyoları için popüler bir kompleks yapıcıdır.

Kontrolsüz reaksiyon riskini sınırlandırmak için kaplama banyosuna stabilize edici madde eklenir. Bütün kaplama yöntemi kendiliğinden katalizörlü bir reaksiyona dayandığından, reaksiyonu istenen bölgelerde (altlık) lokalize tutmak önemlidir. Reaksiyonun kinetiğini kontrol etmek için, katalitik olarak aktif alanların parçaları, dengeleyici maddenin adsorpsiyonu ile bloke edilir. En popüler maddeler organik moleküllerdir (tiyoüre gibi) ve ağır metal tuzlarıdır. Talyum, nitrat veya asetat formunda en verimli ağır tuz stabilizatörlerindedir, ancak bunlar da zehirleyici olma özelliği barındırmaktadır. Son banyolar  $PbWO_4$  veya  $PbNO_3$  gibi daha az toksikli alternatiflerle çalışır. Bununla birlikte, bütün dengeleyici maddeler olumsuz yan etkileri olduğundan ve çevre dostu olmadığından dengeleyiciler çok küçük miktarlarda kullanılır.

Akımsız nikel-bor banyosunun vazgeçilmez en son bileşeni pH düzenleyicilerdir. Banyoyu optimum pH aralığında tutmak için kullanılır. Alkalın akımsız banyolarda, pH ayarlayıcısı sodyum hidroksit veya amonyak olabilir.

Son olarak, kompleksleştirici ve dengeleyici maddelerin getirdiği kaplama oranının azalmasını önleyen hızlandırıcı maddeler ve endüstriyel banyoda kullanılan ve daha pürüzsüz, daha parlak yüzeylerin elde edilmesini mümkün kılan parlaklık maddesi gibi isteğe bağlı bileşenler vardır [37].

### **2.8.2. Asidik Ni-B banyosu**

DMAB genellikle, bor içeriğinin %0,1 ila %4 arasında değiştiği, asidik akımsız nikel-bor kaplama banyosunda bir indirgeyici madde olarak kullanılır. Sıcak asit banyosunun temel avantajı stabil olmasıdır ve bu banyodan gelen kaplamalar 1350 °C'lik çok yüksek bir ergime noktasına sahiptir. Endüstriyel aşınma uygulamalarında, nikel-fosfordan daha yüksek olan kaplamalı sertliklerinde kullanılırlar. Bor %1'den fazla olduğunda, iyi lehimleme, lehimleme ve ultrasonik yapışma özelliklerine

sahiptirler. Bor genellikle alkil-amin ile indirgenebilir, bazı hızlandırıcılar kullanılarak %5'e kadar elde edilebilir. Tipik bir banyo bileşimi; 30 g/L nikel klorür, 3 g/L dietilamin boran, 40 g/L metanol, 4 g/L dimetilamin boran (DMAB), 20 g/L sodyum asetat, 20 g/L sodyum süksinat ve 10 g/L sodyum sitrattan oluşur. Çalışma koşulları; pH 5–6, sıcaklık 50-60 °C'dir, 15–20 µm/s biriktirme oranı sağlar.

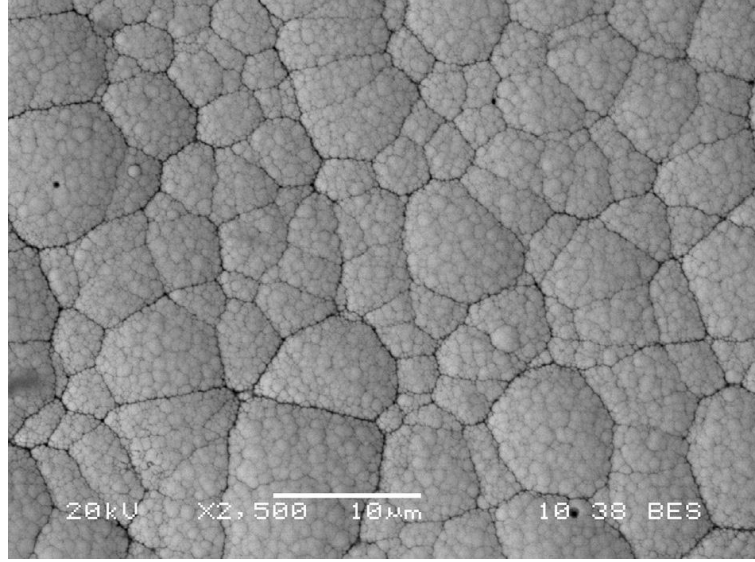
### 2.8.3. Alkali Ni-B banyosu

Alkalin akımsız nikel-bor birikintisinin bor içeriği, indirgeyici maddeler aminoboran (N-alkil amino boranları) ve sodyum borohidrit olduğunda ağırlıkça %0,2 ila 7 arasında değişmektedir. Genellikle 20 ila 90 °C sıcaklık aralığında çalışır. Yüksek sıcaklıkta banyo kararsız hale gelir ve endüstriyel kullanımı sınırlandırılır. Bu alkilamin boran banyoları genellikle daha yavaş bir çökeltme oranına sahiptir. Etilen diamin gibi kompleks ajanlar, nikel hidroksit çökmesini kontrol etmek için kullanılır. Tipik bir alkali sıcak banyo bileşimi, 30 g/L nikel klorür, 60 g/L etilen diamin, 1.2 g/L sodyum borohidrit, 0.07 g/L talyum nitrat ve 40 g/L sodyum hidroksittir. Çalışma koşulları pH 14, sıcaklık 90 °C'dir, 20-25 µm/s'lik bir kaplama hızı vardır. Borohidrit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamaların temel avantajları, sertlik ve üstün aşınma direncidir. Dervos yarım saatten daha az bir sürede bir vakum ısıtma tekniği önerdi ve geleneksel yaklaşımlarla normalde birkaç ay işlem gerektiren yüzey sertliği değerlerine yol açtı. Yüksek vakumlu ortamdaki 5 dakikalık ısıl işlem, bazı durumlarda sert krom kaplamanın çevresel tehlikeli atıkları olmadan yerel olarak 2000 HV'ye ulaşan bir krom eşdeğeri yüzey mikro sertliğine yol açar. Bu yöntem çeşitli endüstrilerde sert kromun yerini alabilir [36].

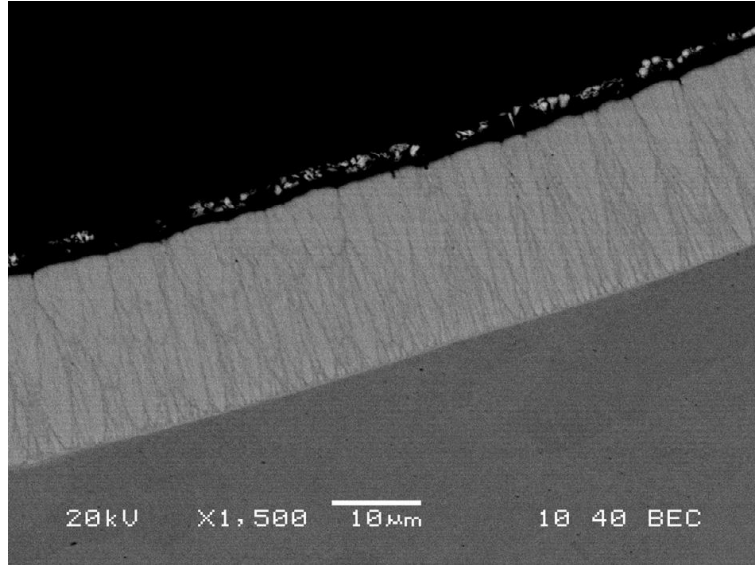
### 2.8.4. Akımsız Ni-B kaplamaların morfolojisi ve yapısı

Akımsız nikel bor kaplamalarının yüzeyi, karnabaharın yüzeyine benzer bir yapıdadır. Bu karnabahar yapısının aşınma direnci ile ilişkili olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir. Yüzey yönü, akımsız nikel bor kaplamaların büyüme moduyla açıkça bağlantılıdır: birikme, Şekil 2.30'da görülebileceği gibi, daha sonra kolonsal bir

morfolojide büyüyen nodüllerin oluşumu ile başlar. Sütunların tepeleri, tipik karnabahar benzeri dokuyu oluşturur.



Şekil 2.30. akımsız nikel bor kaplamalarında karnabahar benzeri yüzey.



Şekil 2.31. akımsız nikel bor kaplamalarında kolonsal yapı.

Akımsız nikel bor kaplamaların kimyası homojen değildir. Bu, kendi büyüme metotları dikkate alındığında şaşırtıcı değildir. Kaplama, kapalı bir sistem olarak düşünülebilecek (ısı hariç) bir banyoda katalize edilmiş bir kimyasal reaksiyonla oluşturulur ve bu nedenle zamanla kaplamanın değişmesine neden olan reaktif tükenmeye maruz kalır.

Akımsız Ni-B kaplamalarının yapısı, sentez yönteminin sonucudur: akımsız biriktirme sırasında mevcut olan enerji, denge durumuna ulaşmaya izin vermek için yeterli değildir. Sonuç olarak nikel-bor birikintileri, nikel içindeki borun aşırı doymun katı çözeltileridir. Akımsız nikel borun tane büyüklüğü, artan bor muhtevası ile azalır ve %5'ten daha yüksek bor muhtevası için amorf olduğu kabul edilmiştir [37].

### **2.8.5. Akımsız Ni-B kaplamaların sertlik ve aşınma dayanımı**

Sodyum borohidrit ile indirgenmiş akımsız Ni-B kaplamalarının en büyük avantajları sertlik değeri ve aşınma direncidir. %5 bor içeren kaplamalar için mikro sertlik değerleri 650 ile 750 HV arasındadır. 350 ila 400 °C'de 1 saatlik ısıl işlemde sonra, sertlik değerleri 1200 HV'ye kadar çıkabilir.

200 ila 300 °C'de uzun süreli (30 ila 40 hafta) ısıl işlemde sonra sertlik değeri 1700 ila 200 HV'ye kadar çıkabilir. Bu düşük sıcaklıklar, yüksek sıcaklıklara kıyasla daha ince bir nikel borid dağılımına neden olur. Borohidrit indirgemesi ile üretilen Ni-B kaplamalarının aşınma direncinin olağanüstü olduğu bildirilmiştir ve ısıl işlemde sonra sert krom kaplamalarınkine eşittir veya aşar. Borohidrit indirgeme kaplamaları tarafından üretilen Ni-B kaplamaları doğal olarak kaygandır.

### **2.8.6. Akımsız Ni-B kaplamalarının korozyon direnci**

Genel olarak borohidrit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamaların korozyon direnci, sodyum hipofosfit ile indirgenmiş kaplamalarından daha düşüktür. Borohidrit ile indirgenmiş kaplamalar tamamen amorf olmadığından, yüzeyinde oluşan pasivasyon filmleri, yüksek fosforlu kaplamalarda oluşanlar kadar camsı veya koruyucu değildir. Bu kaplamadaki faz sınırları ayrıca korozyonun başlaması için tercih edilen yerler olan pasivasyon filmi süreksizliklerini de üretir. Ayrıca, bor ve talyum kaplama boyunca homojen bir şekilde dağılmadığından, küçük aktif/pasif korozyon hücrelerinin oluşumuna yol açan yüzeylerde farklı korozyon potansiyeli olan alanlar üretilir. Bundan dolayı korozyon hızında bir artış gerçekleşebilir [36].

## 2.9. Akımsız Kompozit Kaplamalar

Parçacıklı maddenin elektriksiz nikel kaplamalarla birlikte biriktirilmesi, 1960'lara dayanıyor. Nikel krom elektrolitik kaplamaların korozyon direncini artırma amacıyla ince bölünmüş  $Al_2O_3$  ve metalik bir matris içinde dağılmış PVC parçacıkları içeren bir ara katman kullandı. Bu ara katman, elektriksiz kaplama tekniği kullanılarak biriktirildi. Kompozit kaplamaların elde edilmesinden bu yana çeşitli sistemler kullanılmıştır, Ni-P- $Al_2O_3$ , Ni-P-SiC, Ni-P- $B_4C$ , Ni-P-B, Ni-P-C, Ni-P-PTFE ve Ni-P- $MoS_2$ . Bunlardan en önemlileri arasında sert partiküller bulunur: oksitler, karbürler, seramikler, çözünmeyen tozlar, bor, elmaslar, sonuncular Ni-P- $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ve gümüş-grafittir. Yumuşak parçacıklar, politetrafloroetilen (PTFE), florlanmış karbon ( $CF_x$ ) ve florür tuzlarının tozlarını içerir.

Son zamanlarda Ni-B'nin birkaç diğer element içeren kompozit kaplamaları da çalışılmıştır. Başarılı bir kaplama; parçacıkların katalitik veya atıl niteliği ve bunların boyut dağılımı, banyo bileşimi ve dispersoitler ve metal matrisi arasındaki uyumluluk gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Elektrolit kaplama banyosunda grafit parçacıklarını süspanse ederek grafitin gümüş kaplamalara dahil edilmesi mümkündür. Kaplama banyosu gümüş siyanür, sodyum siyanür, DMAB, sodyum hidroksit ve tioüre içerir. Genel olarak kullanılan sıcaklık yaklaşık 70 °C'dir.

Akımsız kompozit kaplama, partikül süspanسیونları ile geleneksel indirgeme reaksiyonu işlemini kullanır. Genel olarak, elektroliz kaplamalar birikintilerinde partikül konsantrasyonunun birlikte birikmesi banyo kimyası, partikül karakterizasyonu, çalışma koşulları vb. gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [35].

Çözünmeyen, sert ikinci faz parçacıklarının elektriksiz nikel kaplama banyolarına eklenmesi, şaşırtıcı özelliklere sahip benzersiz kompozit kaplamaların geliştirilmesine yol açmıştır. Genellikle, elektrolitik veya akımsız kaplama sahip olarak sentezlenen Ni-B alaşım matrisi, yüksek sertliğe ve etkileyici aşınma direncine sahiptir. İyi doğal

özellikleri nedeniyle, Ni-B'nin, ikili Ni-B kaplamaların özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla içine çözünmeyen ve sert ikinci faz partiküllerinin eklenmesinin oldukça uygun olduğu kabul edilir. Elektrolitik Ni-B ve akımsız Ni-B bazlı kompozit kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır [32].

### **2.9.1. Akımsız kompozit kaplamaların uygulama alanları**

Elektriksiz kompozit kaplamaların ana uygulaması, maksimum aşınma direnci, yüzey sürtünme katsayısı ve sert yüzey gerektiren işleme ve terbiye takımları içindir. Uygulamalar aşağıdaki gibidir.

Ni-P-SiC (50 µm kalınlığında) plastik, kauçuk vb. kalıpların ömrünü 15 kat arttırmaktadır. Plastik endüstrisindeki aşınma kalıplarının daha hızlı korozyonunu koruyabilir (krom kaplamadan daha iyi) ve güçlendirilmiş plastik ön uç parçaları gibi otomobil bileşenlerinde, aşınmayı azaltmak ve kırılmadan kum çekirdeği serbest bırakmaya yardımcı olmak için dökümhanelerde çekirdek kutularda kullanılabilir.

Ni-P-PTFE yapışmaz, zararsız, yüksek kuru yağlama, düşük sürtünme, iyi aşınma ve korozyona dayanıklı yüzeyler sağlar. Kauçuk ve plastik parçalar, pompalar ve vanalar, petrol ve gaz endüstrisi için kelebek vanalar, bağlantı elemanları, hassas alet parçaları, alüminyum hava tüpleri, karbüratör ve kısma milleri kalıplarında kullanılır.

Ni-P-C, yüksek aşındırıcı alüminyum alaşımlarından yapılmış raybalara, grafit için broşlama aletlerine, viskoz kauçuk kütleleri için valflere, tekstil makinelerinde kullanım için iplik kılavuzları ve sürtünme tekstüre disklerine, yüksek dönme hızına sahip kaymaz geçiş, iplik frenleri, değişken dişlilere, tekstil endüstrisinde sürtünme kavramaları ve mikro-terbiye için kullanılan profilli elmas aletlerinin yapımı vida dişlerine ve bilyalı kılavuz oluklarına uygulanmaktadır [33].

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları iki bölümden oluşmaktadır. Öncelikle akımsız nikel bor kaplama banyosunun parametreleri optimize edilmiştir, ardından nikel bor kompozit kaplamalar ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

### **3.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar**

Bu tez çalışmasının ilk kısmında akımsız nikel bor kaplama banyosunun sıcaklık, karıştırma hızı, indirgeyici miktarı ve dengeleyici miktarları değiştirilerek en uygun banyo reçetesi tespit edilmeye çalışılmıştır.

#### **3.1.1. Altlığın hazırlanması**

Akımsız nikel bor kaplamalarında, kaplama ile altlığın birbirinden ayrılmaması için altlık malzemeye birkaç ön işlem yapılması gerekmektedir. Bu ön işlemler yapışma mukavemetini dolayısıyla kaplamanın mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynayacaktır.

Bu tez çalışmasında altlık olarak St 37 düşük alaşımlı çelik malzemesi kullanılmıştır. Çelik malzeme, sanayide saç malzemesi üreten firmadan tedarik edilmiştir. Deneyleerde kullanılan altlık malzeme 25x30x5 mm ölçülerindedir.

Altlık malzemeler 120 kumluk SiC zımpara kağıdından başlayarak 1200 kumluk zımparala ile yüzey zımparalama işlemi nihayete erdirilmiştir. Akabinde altlık malzemeler aseton ile temizlenmiştir. Aseton ile temizlenen altlıklar kaplama için kurutulmaya bırakılmıştır.

Altlık, kaplama banyosuna daldırılmadan hemen önce %50'lik hidroklorik asit çözeltisine yüzey aktifleştirme amacıyla 1 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu aşamada amaç; altlığın yüzeyinde dağlama yapmaktır. Böylelikle daha altlık ve kaplama arasında daha iyi bir tutunma gerçekleşecektir. Bu işlemden sonra artık altlığın yüzeyi çok aktiftir, korozyona karşı savunmasızdır, bundan dolayı numune çok bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılması gerekmektedir.

### 3.1.2. Akımsız Ni-B kaplamaları

Akımsız nikel bor banyolarının belki de en zorlu yönlerinden biri çok fazla parametrenin olmasıdır. Bu tez çalışmasında da en etkili olduğu düşünülen dört parametrenin etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler yüzey morfolojisinden mekanik özelliklerine kadar kaplamanın birçok özelliğini etkilemektedir. Bu parametreler belirlenirken daha önceki akademik çalışmalardan yararlanılarak seçilmiştir.

Kaplama banyosunun nikel kaynağı olarak nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. İndirgeyici olarak DMAB ( $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$ ), dengeleyici olarak tiyoüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), kompleks oluşturucu olarak da sodyum asetat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) kullanılmıştır. Banyonun pH aralığı 6-7 arasındadır. Kaplama süresi 1 saat olacak şekilde kaplamalar yapıldı.

Tablo 3.1. İndirgeyici miktarı 2 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri.

Banyo Bileşenleri	A1	A2	A3
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/L	30 g/L	30 g/L
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	4.4 g/L	4,4 g/L	4,4 g/L
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	0,001g/L	0,001 g/L	0,001g/L
$(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$	2 g/L	2 g/L	2 g/L
pH	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	65	70	75
Süre (dk.)	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	300	300



Akımsız nikel bor banyolarında sıcaklığın en belirleyici değişkenlerden biri olduğu düşünüldüğü için, kaplama banyosunun optimizasyonuna sıcaklık etkisi araştırılarak başlandı. Tez çalışmasının bu aşamasında üç farklı indirgeyici (DMAB) miktarı ile üç farklı sıcaklık çalışılmıştır. İndirgeyici miktarları 2 g/L, 3 g/L ve 4 g/L olarak seçilmiştir ve her bir indirgeyici miktarı için 65 °C, 70 °C ve 75°C sıcaklıkları çalışılmıştır. İndirgeyici miktarı 2 g/L olan banyo için üç farklı sıcaklık çalışıldı, bu banyoların reçeteleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. İndirgeyici miktarı 3 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri.

Banyo Bileşenleri	B1	B2	B3
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	4.4 g/L	4,4 g/L	4,4 g/L
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,001g/L	0,001 g/L	0,001g/L
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NBH <sub>2</sub>	3 g/L	3 g/L	3 g/L
pH	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık (°C)	65	70	75
Süre (dk.)	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	300	300

İndirgeyici miktarı 3 g/L olan banyoların kaplama şartları Tablo 3.2.'de, indirgeyici miktarı 4 g/L olan banyoların şartları ise Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. İndirgeyici miktarı 4 g/L olan kaplama banyosunda sıcaklığın etkisinin araştırıldığı banyo reçeteleri.

Banyo Bileşenleri	C1	C2	C3
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	4.4 g/L	4,4g/L	4,4 g/L
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,001g/L	0,001 g/L	0,001g/L
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NBH <sub>2</sub>	4 g/L	4 g/L	4 g/L
pH	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık (°C)	65	70	75
Süre (dk.)	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	300	300

Üç farklı indirgeyici miktarı ve üç farklı sıcaklık çalışıldıktan sonra, yüzey morfolojisine bakılarak en iyi kaplama şartları belirlenmiştir. En iyi banyo reçetesi olduğu düşünülen reçete üzerinden gidilerek tiyoüre (dengeleyici) miktarı çalışılmıştır. Toplam üç farklı tiyoüre miktarı çalışılmıştır. Banyo reçeteleri Tablo 3.4.'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Farklı dengeleyici miktarlarının çalışıldığı kaplama banyolarının reçeteleri.

Banyo Bileşenleri	B2	D1	D2
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	4.4 g/L	4,4g/L	4,4 g/L
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,001g/L	0,0005 g/L	0,002g/L
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NBH <sub>2</sub>	3 g/L	3 g/L	3 g/L
pH	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık (°C)	70	70	70
Süre (dk.)	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	300	300

En iyi akımsız Ni-B kaplama banyosu reçetesini tayin etmek için, son olarak karıştırma hızı çalışılmıştır. Üç farklı karıştırma hızı çalışılmıştır. Bu kaplama banyolarının koşulları Tablo 3.5.'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Akımsız Ni-B kaplama banyolarında karıştırma hızı etkisinin çalışıldığı kaplamaların reçeteleri.

Banyo Bileşenleri	B2	E1	E2
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	4.4 g/L	4,4g/L	4,4 g/L
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,001 g/L	0,001 g/L	0,001 g/L
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NBH <sub>2</sub>	3 g/L	3 g/L	3 g/L
pH	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık (°C)	70	70	70
Süre (dk.)	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	250	350

### 3.2. Akımsız Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalar

Akımsız nikel bor kaplamaların sertlik ve aşınma direncini artırmak amacıyla kaplamalara seramik partikül takviyesi yapılabilir. Bu tez çalışmasında yüksek sertliğe ve yüksek aşınma direncine sahip akımsız nikel bor kaplama banyolarına nano boyutlarında titanyum nitrid (TiN) tozu ilave edilmiştir. Titanyum nitrid tozu 750-850 nanometre boyut aralığındadır ve bu toz Ege Nanotek Firmasından tedarik edilmiştir.

Akımsız nikel bor kaplama banyolarından yüzey morfolojisi karnabahara yapısına en yakın kaplamanın reçetesi kullanılarak kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Ni-B-TiN kompozit kaplamalar için dört farklı TiN toz konsantrasyonu çalışılmıştır. Kaplama banyolarında yüzey aktif madde olarak sodyum dodecil sülfat (SDS) kullanılmıştır.

Akımsız Ni-B-TiN kaplama banyosunun hazırlanışı Ni-B kaplama banyolarından farklı olarak, kompozit kaplamalar için ilave edilecek toz ayrı bir beherde hazırlanmaktadır. Yani kompozit kaplamalarda iki çözelti söz konusudur; birinci beherde nikel kaynağı, indirgeyici, dengeleyici ve kompleks oluşturunca oluşan ana çözelti, ikinci beherde ise titanyum nitrid çözeltisi vardır. Titanyum nitrid çözeltisi bir saat ultrasonik karıştırmaya maruz bırakılarak hazırlanmaktadır. Akımsız Ni-B-TiN kaplama banyolarının diğer bileşenleri Tablo 3.5.' de verilmiştir.

Tablo 3.6. Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplama banyo bileşenleri.

Banyo bileşenleri	F1	F2	F3	F4
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	30 g/L	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	4.4 g/L	4.4 g/L	4.4 g/L	4.4 g/L
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,001g/L	0,001g/L	0,001g/L	0,001g/L
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NBH <sub>2</sub>	3 g/L	3 g/L	3 g/L	3 g/L
pH	6-7	6-7	6-7	6-7
Sıcaklık (°C)	70	70	70	70
Süre (dk.)	60	60	60	60
Karış. Hızı (rpm)	300	300	300	300
TiN toz miktarı	5 g/L	10 g/L	15 g/L	20 g/L

### 3.3. Isıl işlem

Elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-B-TiN kaplamalarının sertliklerini daha da iyileştirmek amacıyla kaplamalar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem inert ortamda (havasız ortamda) 400 °C sıcaklıkta, 2 saat ve Ar-%5 H<sub>2</sub> gazı içeren tüp fırında yapılmıştır.

### 3.4. Metalografik İşlemler

Akımsız Ni-B ve Ni-B-TiN kaplamalarının sertlik ve kesit görüntüleri alabilmek için metalografik işlemlerden geçirilmiştir. Her bir kaplamadan 5 mm kalınlığında birer parça kesilmiştir ardından her bir numune iletken bakalite alınmıştır. Numuneler sırasıyla; 240, 400, 800, 1200 ve 2500 kumluk SiC zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Zımparalama işleminin ardından önce 1 mikronluk ardından 0,3 mikronluk alümina ile 6 dakika boyunca parlatma yapılmıştır. Parlatma işleminin ardından numuneler sertlik ve görüntü alma işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

### 3.5. Karakterizasyon İşlemler

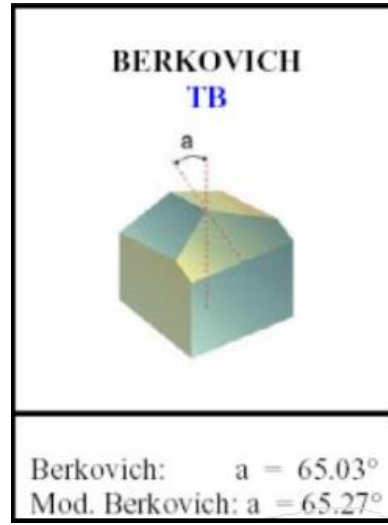
Yapılan kaplamaların yüzey görüntüleri ve kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Kullanılan elektron mikroskobu JOEL JSM-6600 markalı elektron mikroskobudur. Her bir numune için farklı büyütmelerde görüntü alınmıştır. Kaplamaların kesit kalınlığı tayini SEM 'den yapılmıştır.

Kaplamalarda faz tayini, X-ışınımı kırınımı (XRD) yöntemiyle tespit edilmiştir. XRD işlemleri Rikagu marka D/MAX/2200/PC model cihazda 3°/dk.'lık hızla ve 10-90° arasında yapılmıştır.

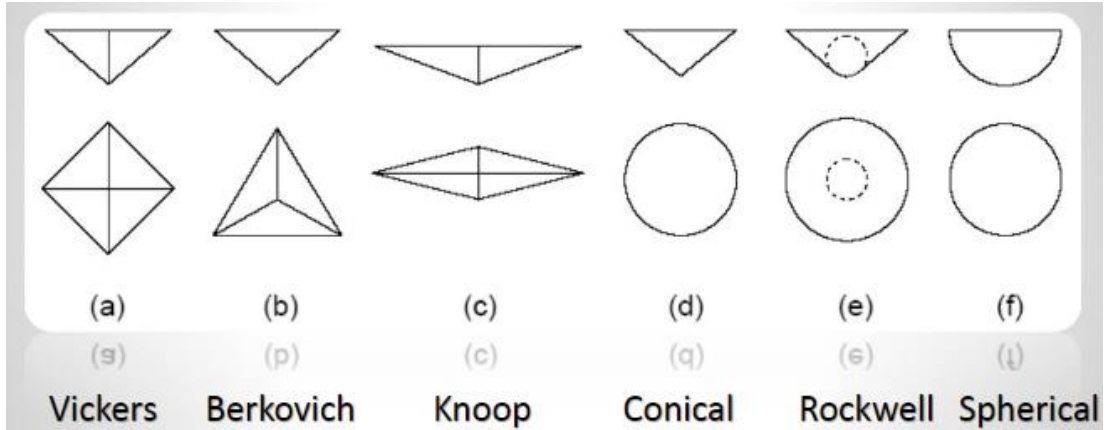
### 3.6. Nano Sertlik Ölçüm İşlemleri

Üretilen kaplamaların hem ısıl işlem öncesi hem de ısıl işlem sonrası sertlik tayini yapılmıştır. Sertlik tayini bakalite alınana ve metalografik işlemlere tabi tutulan

kaplamaların kesitlerinden alınmıştır. Sertlik alma işlemleri Anton Paar cihazından yapılmıştır. Her bir sertlik işlemi 50 mN yük ve 10 saniye süreyle yapılmıştır. Her bir numune için 5'er sertlik alınmıştır ve bu sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır. Nano sertlik alma işlemi için Berkovich uç kullanılmıştır. Şekil 3.1.'de Berkovich uç gösterilmektedir, Şekil 3.2.'de ise sertlik alma işlemlerinde kullanılan uç çeşitleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Berkovich uç.



Şekil 3.2. Sertlik alma yöntemlerinde uç çeşitleri.

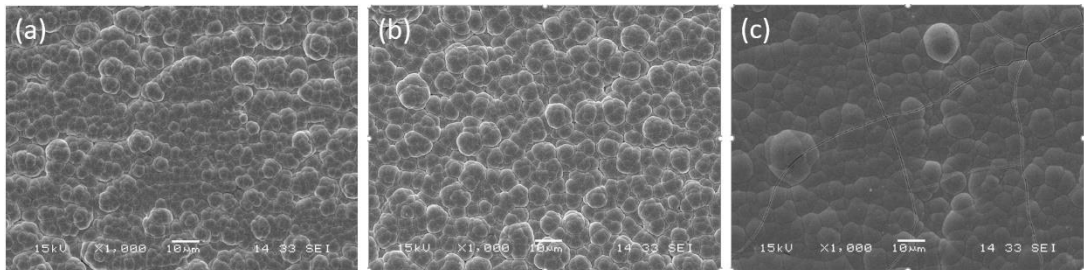
## BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar

Akımsız nikel bor kaplamaların optimizasyonu için sıcaklık, indirgeyici, tiyoüre ve karıştırma hızları çalışılarak elde edilmiştir. En uygun banyo reçetesine karar verilirken kaplamaların yüzey görüntüleri, kesit görüntüleri, XRD ve sertliklerine bakılarak karar verilmiştir.

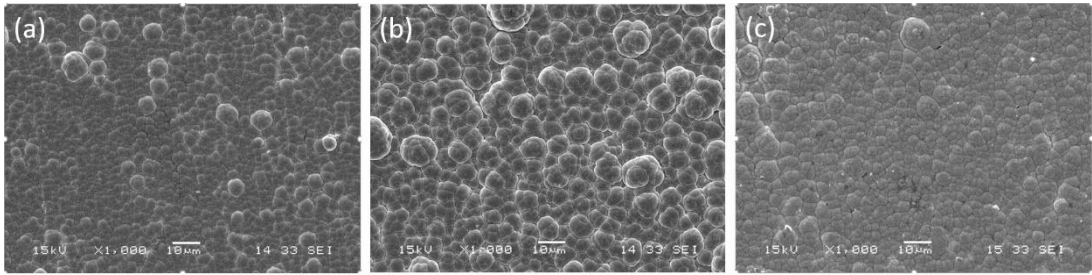
#### 4.1.1. Akımsız Ni-B kaplamalarında sıcaklık ve indirgeyicinin etkisi

Sıcaklığın kaplamalara olan etkisini tespit etmek amacıyla indirgeyici miktarı 2 g/L’de sabit tutularak 65 °C, 70 °C ve 75 °C sıcaklıklarında kaplamalar elde edilmiştir. 65 °C’de yapılan kaplamanın yüzey görüntüleri Şekil 4.1.a.’da gösterilmektedir. 65 °C’de yapılan kaplamanın morfolojisi nodüller yapıdadır. Şekil 4.1.b.’de ise 70 °C’de elde edilen kaplamanın yüzey görüntüsü görülmektedir. 70 °C’de elde edilen kaplamanın yüzey morfolojisi karnabahar ve nodül karışımı yapıdadır. Şekil 4.1.c.’de 75 °C’de yapılan kaplama mevcuttur. 75 °C’de yapılan kaplamanın yüzeyinde çok fazla çatlak tespit edilmiştir.



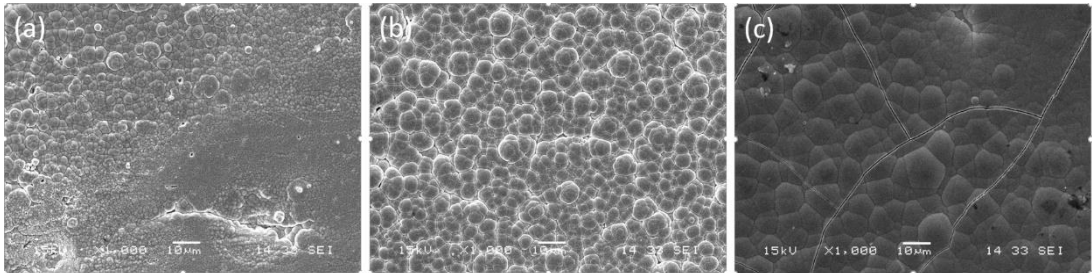
Şekil 4.1. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış. 2g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM’den alınmış yüzey görüntüleri.

Şekil 4.3.'de, 3 g/L indirgeyici kullanılarak üç farklı sıcaklıkta elde edilmiş kaplamalar gözükmemektedir. 65 °C'de yapılan kaplama Şekil 4.2.a.'da verilmiştir. 3 g/L DMAB kullanılarak ve 65 °C'de yapılan kaplamanın yüzey yapısı irili ufaklı nodüllerden oluşmaktadır. 3 g/L DMAB ile indirgenmiş, 70 °C'de yapılan kaplama Şekil 4.2.b.'de verilmiştir. 70 °C'de elde kaplamanın yüzey morfolojisi karnabahar yapıdadır. 75 °C'de yapılan kaplama Şekil 4.2.c.'de mevcuttur. 75 °C'de yapılan kaplamanın yüzey yapısı tıraşlanmış karnabahar şeklindedir. Yüzey yapısı tam karnabahara yapısına dönüşmeden kalmış gibi gözükmemektedir.



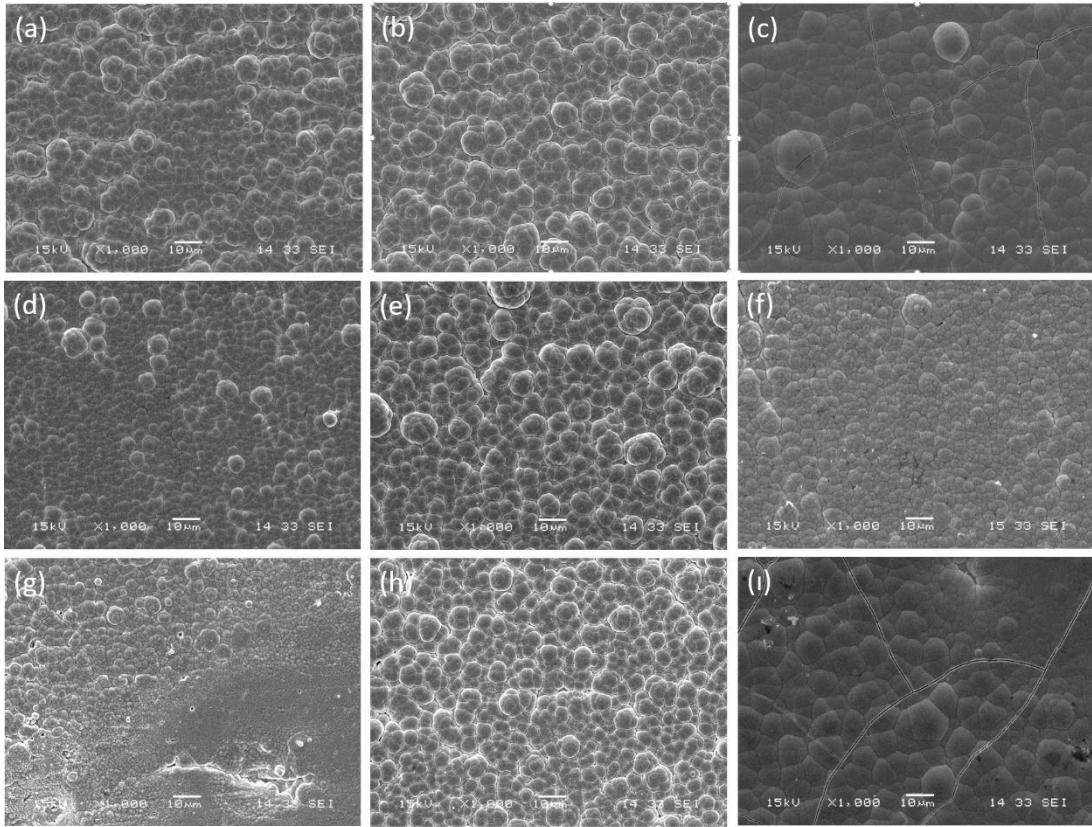
Şekil 4.2. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış, 3g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM'den alınmış yüzey görüntüleri.

4 g/L DMAB kullanılarak yapılan farklı sıcaklıktaki kaplamaların yüzey görüntüleri Şekil 4.3.'de gösterilmektedir. 65 °C'de yapılan kaplamanın yüzey görüntüsü Şekil 4.3.a'da verilmiştir. 65 °C'de yapılan kaplamanın yüzeyi nodül ve düz yapıdadır. Lokal yerlerde kaplama gözükmemektedir. 4 g/L DMAB ve 70 °C'de üretilen kaplamanın yüzey görüntüleri Şekil 4.3.b.'de verilmiştir. 70 °C'de yapılan kaplamanın yüzey yapısı karnabahar yapısına benzemektedir ancak yapıda porozitelere mevcuttur. Şekil 4.3.c.'de ise 75 °C'de elde edilen kaplamanın yüzey görüntüsü verilmektedir. 75 °C'de yapılan kaplamalarda geniş çatlaklar gözükmemektedir.



Şekil 4.3. a) 65 °C, b) 70 °C, c) 75 °C sıcaklıklarında yapılmış, 4g/L indirgeyici kullanılmış kaplamaların SEM'den alınmış yüzey görüntüleri.

Şekil 4.4.'de ise üç farklı DMAB miktarı ve üç farklı sıcaklık kullanılarak elde edilen kaplamaların yüzey görüntüleri kıyaslanmıştır. Kaplamalara bakıldığında yüzey morfolojileri daha kolay bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Akımsız nikel bor kaplamalarında en makul yüzey morfolojisi, karnabahar yapısına benzeyen morfolojisidir. Karnabahar yüzey yapısının iyi sertlik, iyi aşınma direnci ve korozyon direnci ile ilişkilerindirildiği çalışmalar mevcuttur. Bu açıdan bakıldığında en uygun kaplamanın Şekil 4.4.e'de görülen kaplamanın olduğu söylenilebilir. Yani 3 g/L DMAB kullanılan ve 70 °C'de yapılan kaplama en uygun yüzey yapısına sahip kaplamadır.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve indirgeyici miktarı kullanılarak yapılan kaplamaların SEM yüzey görüntüleri. a) 2 g/L DMAB ve 65 °C, b) 2 g/L DMAB ve 70 °C, c) 2 g/L DMAB ve 75 °C, d) 3 g/L DMAB ve 65 °C, e) 3g/L DMAB ve 70 °C, f) 3 g/L DMAB ve 75 °C, g) 4 g/L DMAB ve 65 °C, h) 4 g/L DMAB ve 70 °C, i) 4 g/L DMAB ve 75 °C.

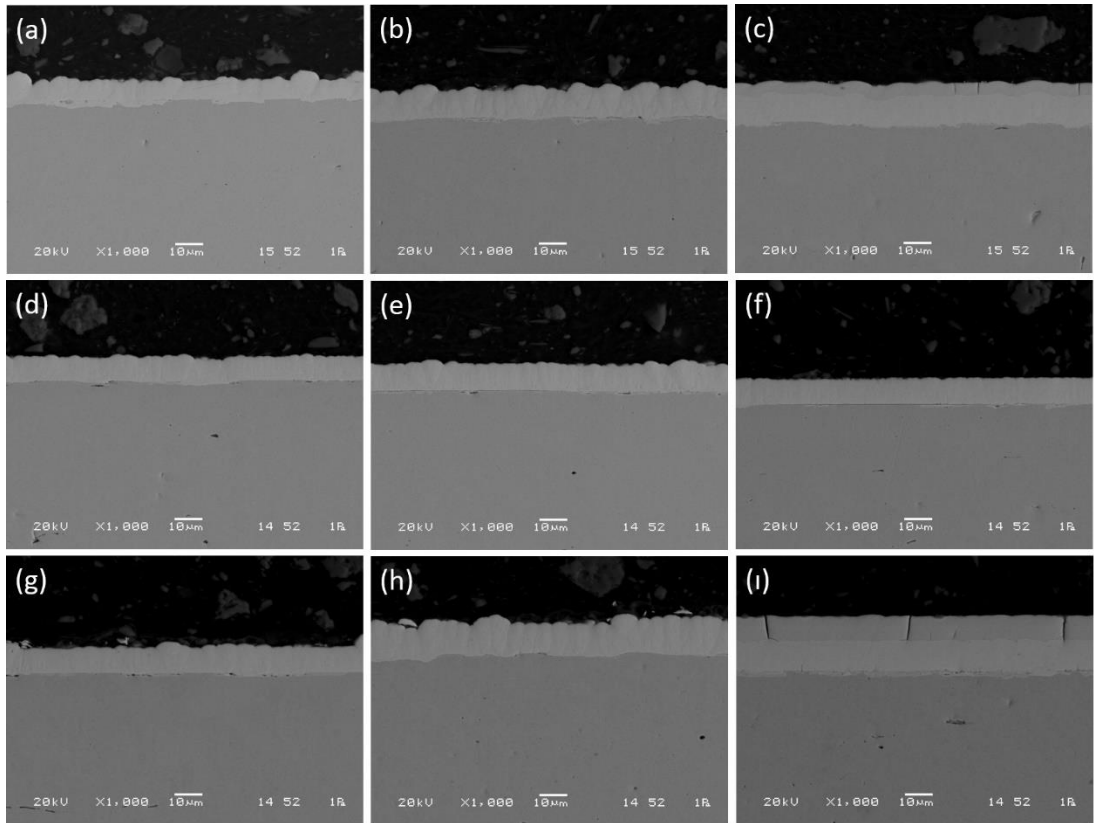
En iyi kaplamanın hangisi olduğuna karar vermek için yüzeyden bakmak yeterli değildir, aynı zamanda kaplamaların kesitini de incelemek gerekmektedir. Şekil 4.5.'de üç farklı indirgeyici miktarı ve üç farklı sıcaklık çalışılarak elde edilen kaplamaların kesit görüntüleri sergilenmektedir. 75 °C'de yapılan kaplamalarda



yüzeyden görülen çatlaklar kesitten de görülmektedir. Yine 75 °C’de yapılan kaplamalarda çift katmanlı bir kaplama görülmektedir.

Kaplamanın kolonsal yapıda olması sertliği ve aşınma direncini doğrudan etkilemektedir. Kaplamanın korozyon ve aşınma direncini, sertlik değerlerini etkileyen bir diğer önemli faktör kaplama kalınlığıdır. Kaplamaların kalınlıkları 9 ila 15  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir.

Kaplamanın oluşum şekli ve kaplama kalınlığı göz önünü alındığında; 3 g/L indirgeyici kullanılan ve 70 °C’de yapılan kaplama en iyi kaplamadır. Şekil 4.5.e. kaplaması yaklaşık 15  $\mu\text{m}$  kaplama kalınlığına sahiptir ve kaplama kalınlığı homojendir. Ayrıca kaplamanın gelişmesi kolonsal şekilde meydana gelişmiştir.

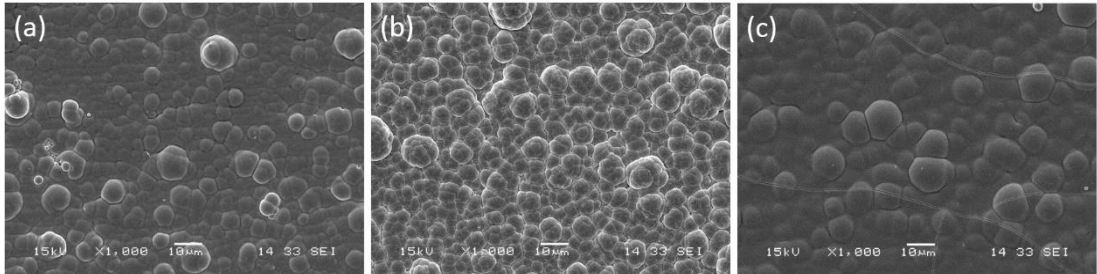


Şekil 4.5. Farklı sıcaklık ve indirgeyici miktarı kullanılarak yapılan kaplamaların SEM kesit görüntüleri. a) 2 g/L DMAB ve 65 °C, b) 2 g/L DMAB ve 70 °C, c) 2 g/L DMAB ve 75 °C, d) 3 g/L DMAB ve 65 °C, e) 3 g/L DMAB ve 70 °C, f) 3 g/L DMAB ve 75 °C, g) 4 g/L DMAB ve 65 °C, h) 4 g/L DMAB ve 70 °C, i) 4 g/L DMAB ve 75 °C.

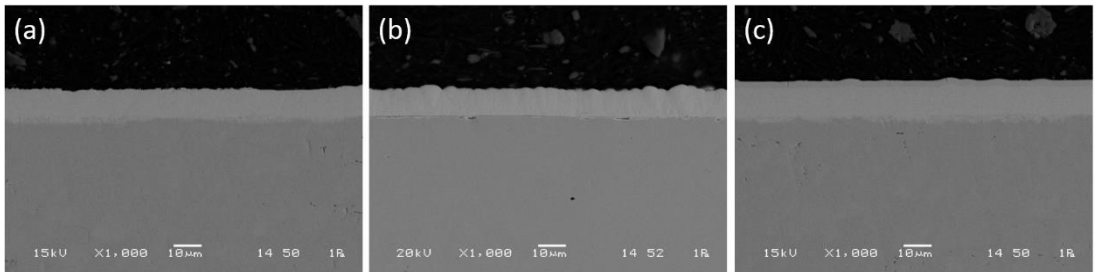
#### 4.1.2. Akımsız Ni-B kaplamalarında tiyoüre miktarının etkisi

Akımsız Ni-B kaplamalarında tiyoüre miktarı etkisini göstermek için 3 kaplama kıyaslanmaktadır. Bu üç kaplamanın reçeteleri Tablo 3.4.'de verilmiştir. Tiyoüre miktarı 0,001 mg/L kullanılan kaplamanın yüzey görüntüsü Şekil 4.6.b.'de verilmiştir. Tiyoüre miktarı 0,001 mg/L olan kaplamanın yüzey morfolojisi karnabahar yapıdadır. 0,0005 mg/L tiyoüre miktarı kullanıldığında, Şekil 4.6.a.'da görüldüğü gibi, karnabahar yapısı yok olmaktadır. Daha yüksek dengeleyici miktarı kullanımında ise mikro çatlaklar oluşmaktadır. Şekil 4.6.c.'de 0,002 mg/L tiyoüre miktarı kullanılarak elde edilen kaplamaya ait SEM yüzey görüntüsü görülmektedir.

Şekil 4.7.'de ise tiyoüre miktarına göre yapılan kaplamaların kesit görüntüleri mevcuttur. Şekil 4.7.a'da 0,0005 mg/L ve Şekil 4.7.c.'de 0,002 mg/L tiyoüre miktarı kullanımında kolonsal yapının ortadan kalktığı gözlemlenmektedir. Şekil 4.7.b.'de 0,001 mg/L tiyoüre kullanımı durumunda elde edilen kaplamanın kesit görüntüsü verilmektedir.



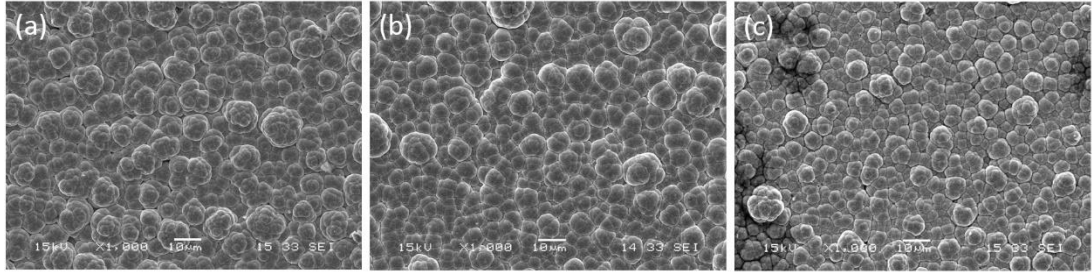
Şekil 4.6. Üç farklı dengeleyici kullanılarak elde edilen kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri. a) 0,0005 g/L tiyoüre, b) 0,001 g/L tiyoüre, c) 0,002 g/L tiyoüre.



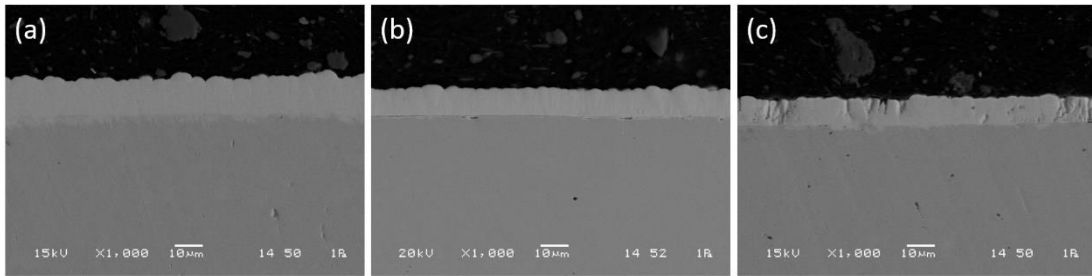
Şekil 4.7. Üç farklı dengeleyici kullanılarak elde edilen kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri. a) 0,0005 g/L tiyoüre, b) 0,001 g/L tiyoüre, c) 0,002 g/L tiyoüre.

### 4.1.3. Akımsız Ni-B kaplamalarına karıştırma hızının etkisi

En uygun karıştırma hızı tayine için 250 rpm, 300 rpm ve 350 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır. Bu kaplamalara ait yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.8.'dedir. Şekil 4.8.a.'da 250 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamaya ait yüzey görüntüleri verilmektedir. 250 rpm karıştırma hızında mikro porozitelere rastlanmaktadır. 300 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamanın yüzey görüntüsü Şekil 4.8.b.'de verilmiştir. 300 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamanın yüzey morfolojisi karnabahar yapıdadır. Şekil 4.8.c.'de 350 rpm karıştırma hızına sahip kaplamayı yüzey görüntüsü mevcuttur. 350 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamanın yüzeyinde birikintilere rastlanmaktadır. Bu kaplamaların banyo reçeteleri Tablo 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Üç farklı karıştırma hızı çalışılarak elde edilen kaplamaların SEM yüzey görüntüleri. a) 250 rpm, b) 300 rpm, c) 350 rpm.



Şekil 4.9. Üç farklı karıştırma hızı çalışılarak elde edilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri. a) 250 rpm, b) 300 rpm, c) 350 rpm.

Şekil 4.9.a.'da 250 rpm karıştırma hızına elde edilen kaplamanın kesit görüntüsü verilmiştir. 250 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamanın kalınlığı değişkendir, kaplama kalınlığı homojen değildir. 300 rpm karıştırma hızında üretilen kaplamanın kesit görüntüleri Şekil 4.9.b.'de verilmiştir. 300 rpm karıştırma hızında yapılan kaplama homojen bir kalınlığa sahiptir. 350 rpm karıştırma hızına sahip kaplamanın

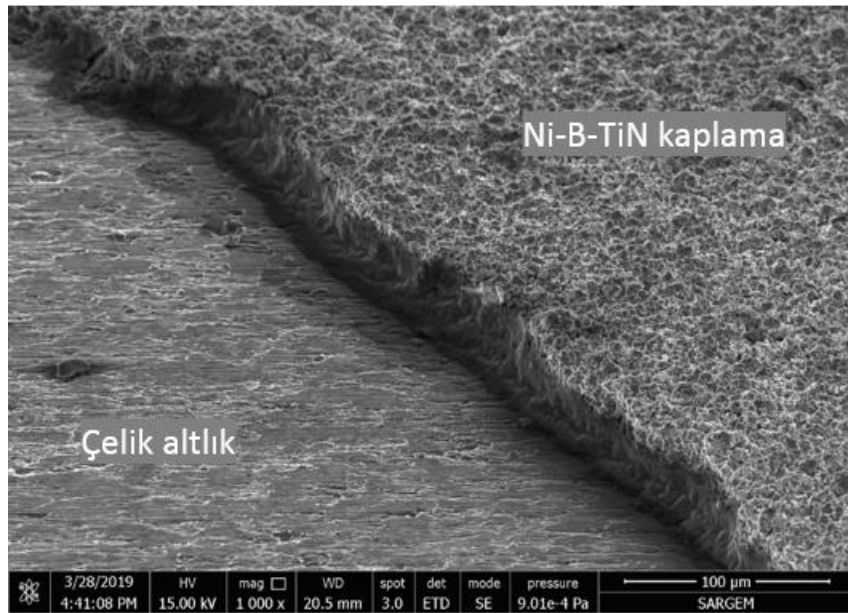
kesit görüntüsü Şekil 4.9.c.'de gösterilmektedir. 350 rpm karıştırma hızında yapılan kaplamada çatlaklar ve boşluklar görülmektedir ve kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 11  $\mu\text{m}$ 'ye düşmektedir. Kesit görüntülerinden de yola çıkılarak en iyi karıştırma hızının 300 rpm olduğu söylenebilir.

#### 4.2. Akımsız Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalar

Kompozit kaplamalar, nikel bor banyolarına titanyum nitrür ilave etmek suretiyle elde edilmiştir. Kompozit kaplamalarından daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı beklenmektedir.

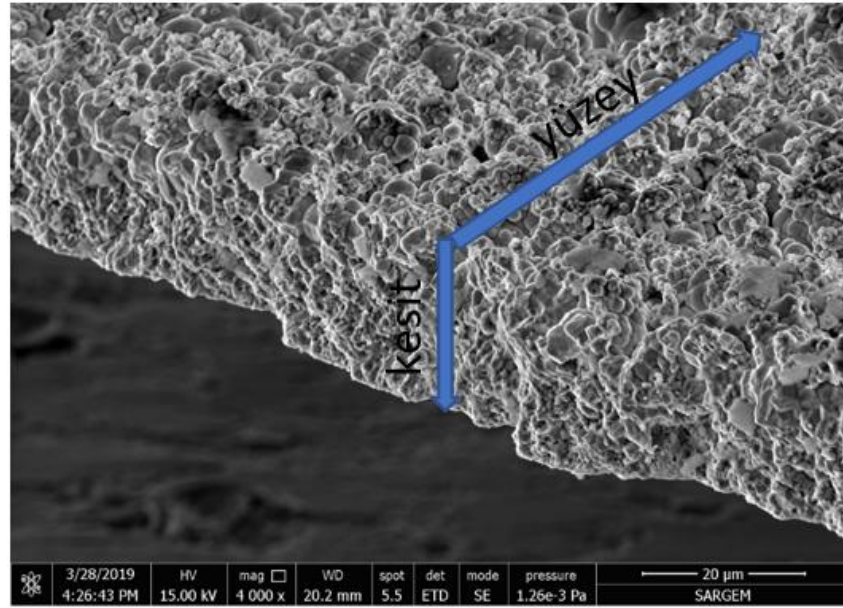
Bu tez çalışması çerçevesinde dört farklı toz konsantrasyonu kullanılarak akımsız kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Bu banyoların reçeteleri Tablo 3.6.'da verilmiştir. Yapılan kaplamaların yüzey görüntüleri ve kesit görüntüleri elektron mikroskobundan (SEM) alınmıştır.

Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplamaya ait bir görüntü Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. Hem çelik altlık malzeme hem de kaplama aynı anda görülebilmektedir.

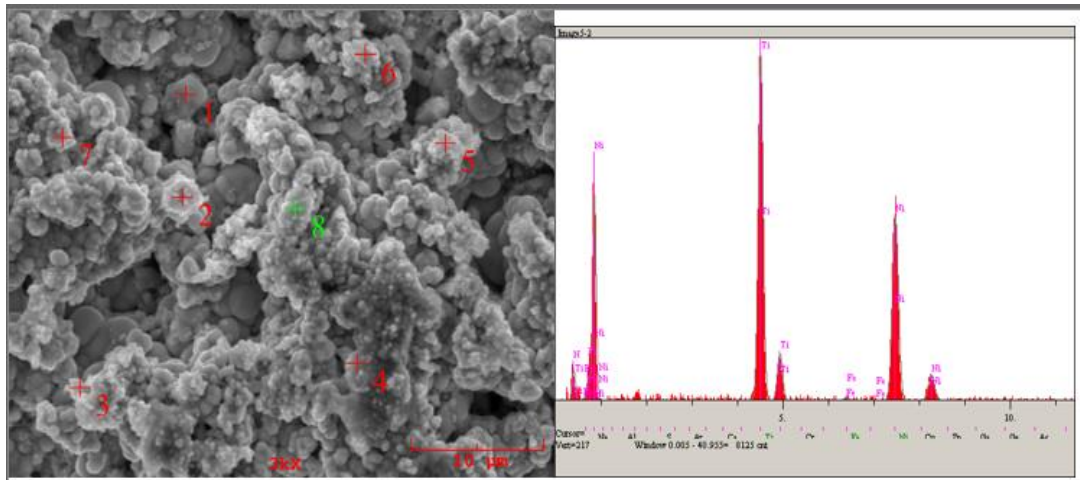


Şekil 4.10. Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplamaya ait bir görüntü.

Şekil 4.11.'de ise altlıktan koparılmış Ni-B-TiN kompozit kaplamaya ait görüntü verilmektedir. Akımsız nikel bor kaplamalara titanyum nitrür tozu ilavesi yüzey morfolojisi bir değişim meydana gelmektedir. Aynı şartlarda yapılan Ni-B kaplamalarında karnabahar yapısı söz konusu iken, Ni-B-TiN kaplamalarında karnabahar yapısı bozulmaktadır. Bunun nedeni; ilave edilen titanyum nitrür tozlarının çekirdekleyici görevi yapması olabilir. Şekil 4.11.'de de görüldüğü gibi yüzey morfolojisinde büyük değişiklikler olmuştur.



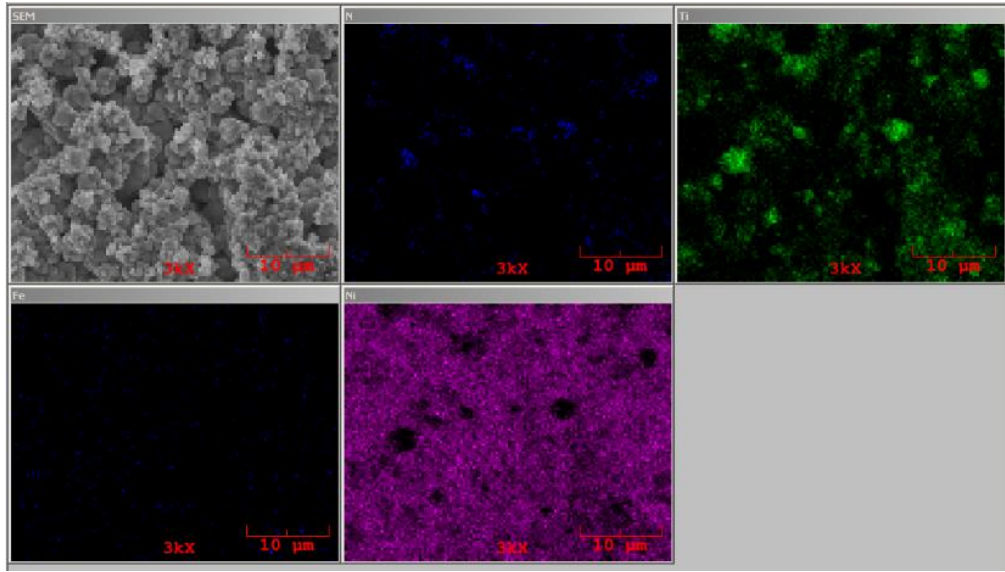
Şekil 4.11. Kompozit kaplamaya ait yüzey görüntüsü ve kesit görüntüsü.



Şekil 4.12. 15 g/L TiN tozu ilave edilen Ni-B-TiN kaplamaya ait yüzey görüntüsü ve EDS sonucu.

Titanyum nitrür tozlarının kaplama da dağıldığını göstermek adına kaplamanın yüzeyi SEM’ de incelenmiştir. Tespit edilen titanyum tozları EDS ile de analiz edilmiştir. Şekil 4.12.’de 15 g/L TiN toz konsantrasyonu kullanılarak elde edilen kaplamaya ait yüzey görüntüsü ve EDS analiz sonucu sergilenmektedir.

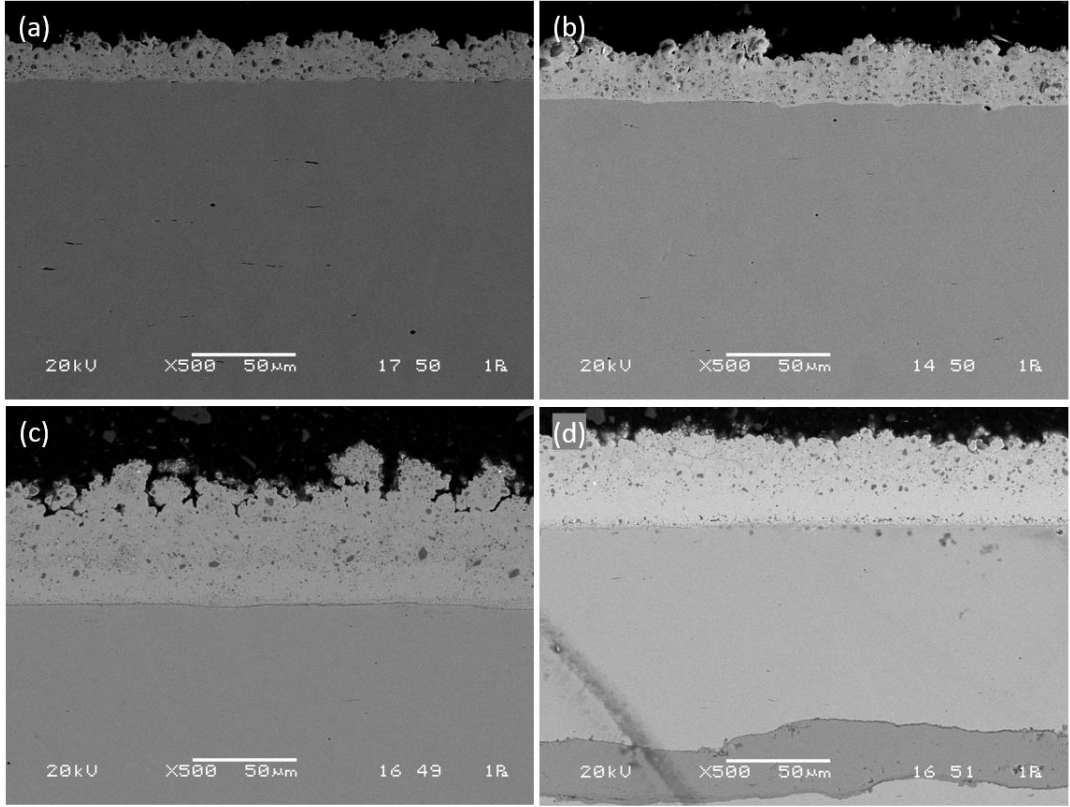
15 g/L TiN toz konsantrasyonu içeren numuneye ait noktasal haritalama görüntüleri Şekil 4.13.’de gösterilmiştir. Bu haritadan faz dağılımı görülebilir.



Şekil 4.13. 15 g/L TiN tozu ilave edilen Ni-B-TiN kaplamaya ait noktasal haritalama görüntüleri.

5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L toz konsantrasyonu içeren kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 4.14.’de verilmektedir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM), 500X büyütmede kesit görüntüler alınmıştır.

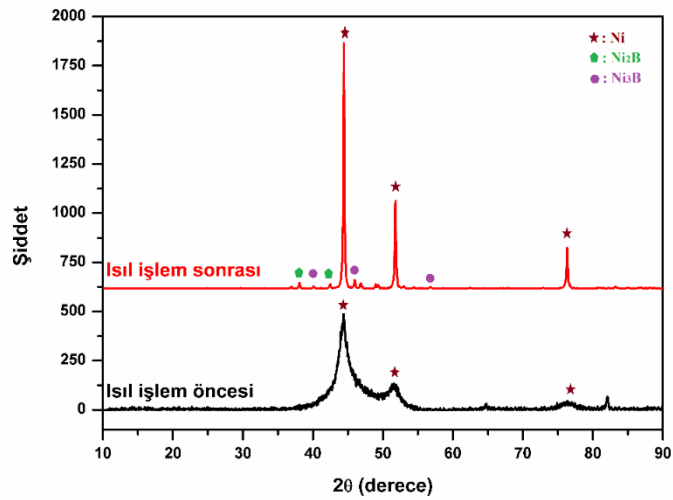
15 g/L toz konsantrasyonuna kadar kaplamaların kesit kalınlığı artmıştır ve kaplamanın içerisindeki toz konsantrasyonu da artmaktadır. 20 g/L toz konsantrasyonu kullanılan kaplamada TiN tozları aglomere olmuştur, bundan kaynaklı kaplama kalınlığında bir düşüş görülmüştür. 5 g/L TiN toz konsantrasyonu kullanılan kaplamanın kalınlığı 20 µm, 10 g/L TiN toz konsantrasyonu kullanılan kaplamanın kalınlığı 29 µm, 15 g/L TiN toz konsantrasyonu kullanılan kaplamanın kalınlığı 40 µm ve 20 g/L TiN toz konsantrasyonu kullanılan kaplamanın kalınlığı ise 32 µm’dur.



Şekil 4.14. Dört farklı TiN toz miktarı çalışılarak elde edilen kompozit kaplamalar. a) 5 g/L TiN, b) 10 g/L TiN, c) 15 g/L TiN, d) 20 g/L TiN.

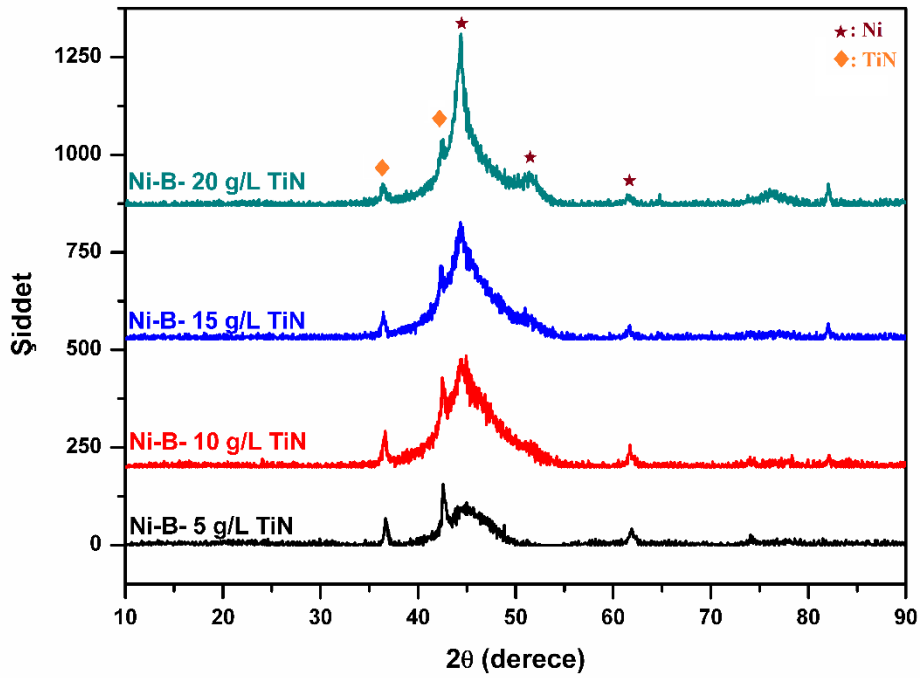
### 4.3. XRD Karakterizasyonu

Elde edilen kaplamaların faz tayini X-ışınımı yöntemi ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Isıl işlem öncesi ve sonrası Ni-B kaplamasının XRD analizi.

Şekil 4.14.'te Ni-B kaplamaların ısıtılma işlem öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları verilmektedir. Ni-B kaplamalarında ısıtılma işlem öncesi yapının amorf olduğu görülmektedir. Isıtılma işlem öncesi yapıda Ni pikleri tespit edilmiştir. Ni-B kaplamalarında ısıtılma sonrasında amorf yapının kristalin yapıya dönüştüğü görülmektedir. Isıtılma sonrasında  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  fazları oluşmaktadır.

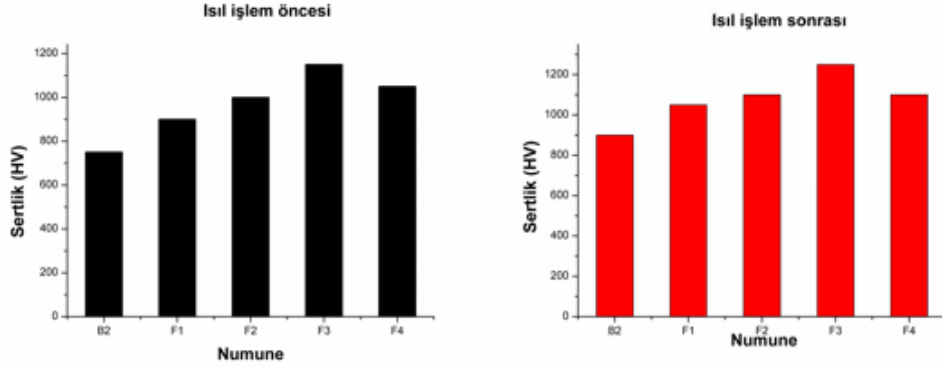


Şekil 4.16. Dört farklı TiN konsantrasyonuna ait Ni-B-TiN kaplamaların XRD analizleri.

#### 4.4. Nano Sertlik Değerleri

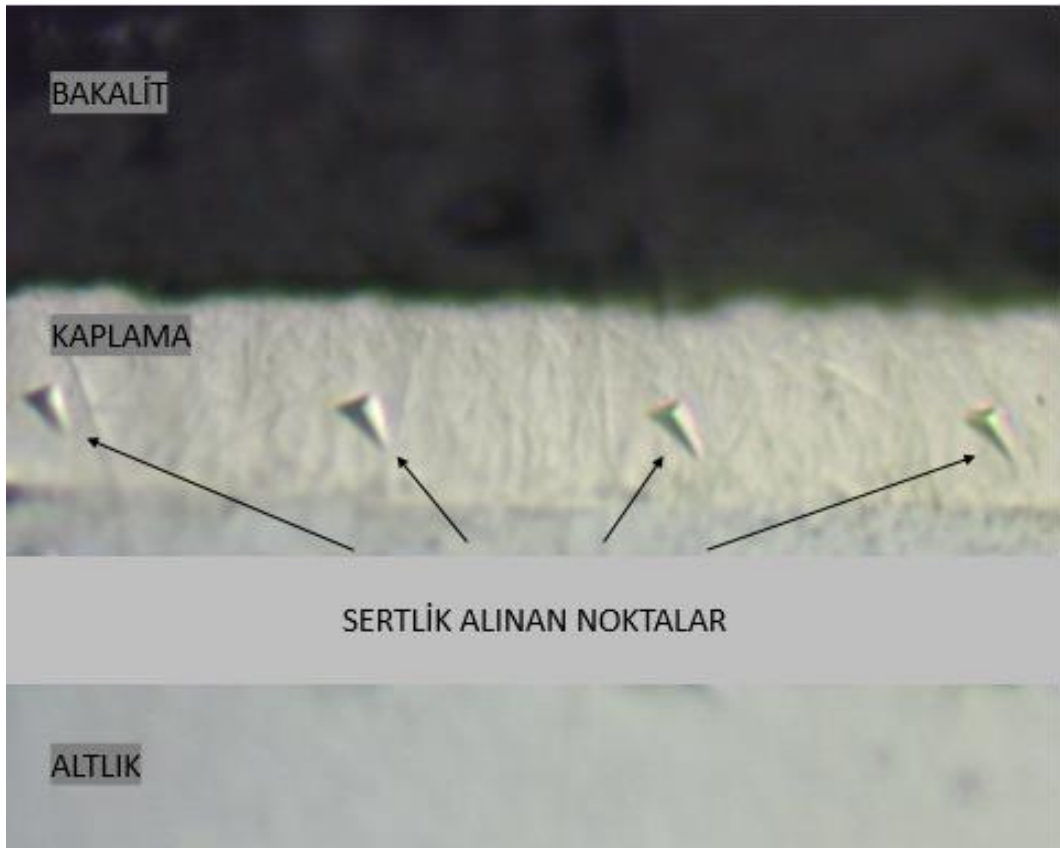
Nano sertlik ölçümü 50 mN yük ve 10 saniye süreyle yapılmıştır. Isıtılma işlem öncesi sertlik değeri 750 HV iken, kaplamaların ısıtılma sonrası sertliği 900 HV'ye çıkmaktadır. Kompozit kaplamalarda ise sertlik daha yüksek çıkmıştır. Kaplamaya ilave edilen tozun miktarı arttıkça sertlik önce artmıştır, bir noktadan sonra sertlik düşmeye başlamıştır. Sertliğin düşmesinin sebebi tozların aglomere olmasıdır. Şekil 4.17.'de Ni-B ve Ni-B-TiN kaplamaların sertlik değerleri verilmiştir.





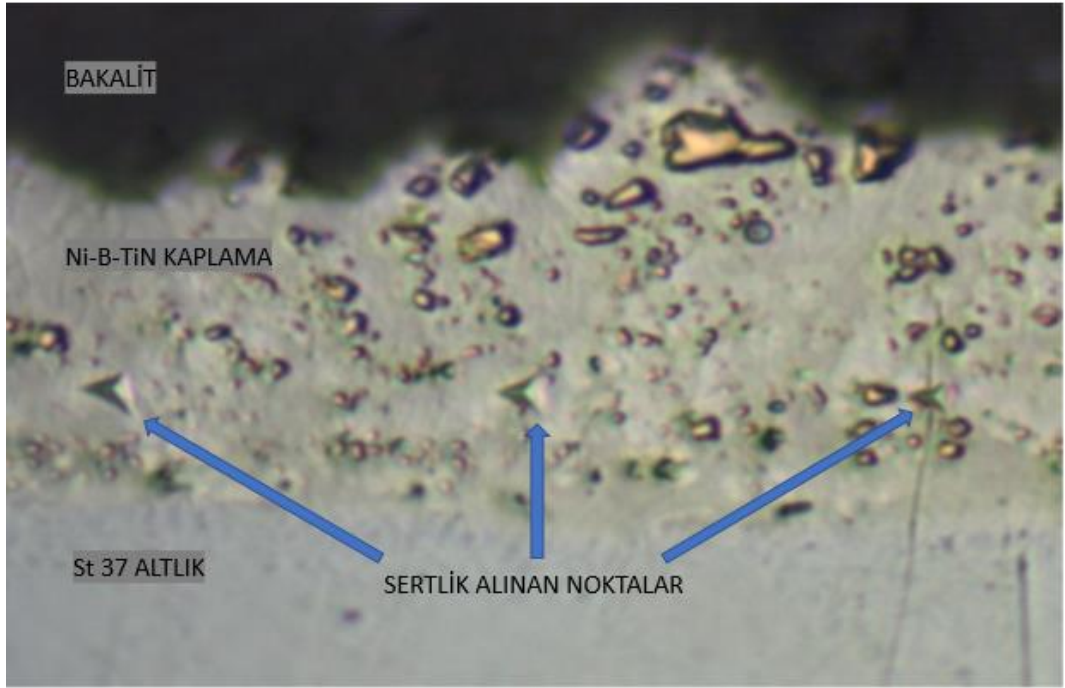
Şekil 4.17. Ni-B ve Ni-B-TiN kaplamalarının ısı işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

Şekil 4.18.'de Berkovich ucu kullanılarak sertlik ölçümü yapılmış nikel bor kaplamasına aittir. Üçgen sekinde görünen uç izleri sertlik ölçümünde kullanılan uçtan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.18. Ni-B kaplamalarından sertlik alımı.

Şekil 4.19.' de ise Ni-B-TiN kompozit kaplamalarına ait sertlik görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.19. Ni-B-TiN kompozit kaplamalarından sertlik alımı.

## **BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

### **5.1. Sonuçlar**

Üç farklı DMAB ve üç farklı sıcaklık kullanılarak akımsız nikel bor kaplama banyosunun optimizasyonu yapılmıştır. En uygun DMAB miktarı 3 g/L ve en uygun sıcaklık 70 °C olarak tespit edilmiştir.

Akımsız Ni-B optimizasyonu için 0,0005 mg/L, 0,001 mg/L ve 0,002 mg/L tiyoüre miktarı çalışılmıştır ve en uygun tiyoüre miktarı olarak 0,001 mg/L bulunmuştur.

250, 300 ve 350 rpm karıştırma hızı çalışılarak elde edilen kaplamalardan en uygun kaplama; 300 rpm karıştırma hızında üretilen kaplamadır.

Akımsız Ni-B kaplamalarında, kalınlık 9 ila 15 µm arasında değişmektedir.

75 °C'de yapılan kaplamalarda porozite ve dubleks kaplama benzeri bir oluşum gözlemlenmiştir.

Ni-B-TiN kompozit kaplamalarında 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L toz konsantrasyonu çalışılmıştır. En uygun toz konsantrasyonu 15 g/L olarak bulunmuştur.

Ni-B-TiN kaplamalarında kaplama kalınlığı 20 ila 45 µm arasında değişmektedir.

## 5.2. Öneriler

Kompozit kaplamalarda kullanılan TiN tozu geniş bir boyut aralığına sahip olduğu için kaplamaların sertlikleri beklenenden daha düşük çıkmıştır. Daha homojen boyut aralığına sahip TiN tozları kullanılarak kaplama yapılabilir.

## KAYNAKÇA

- [1] <https://estetikev.net/rehber/kendin-yap-fikirleri-icin-ahsap-yuzeylerde-boya-rehberi.html>, Erişim Tarihi: 05.05.2019.
- [2] <http://www.butundunya.com/pdfs/2017/09/134.pdf>, Erişim Tarihi: 05.05.2019.
- [3] Petro, R., Modern Applications of Novel Electroless Plating Techniques, UMI Dissertation Publishing, 14-58, 2014.
- [4] Avcıoğlu, S. E., Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon ve camla etkileşim davranışlarının incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora Tezi, 2015.
- [5] Çam, E., Akımsız nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [6] Eraslan, S., Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [7] Kalkan, N., PVD yöntemi ile TiN, CrN ve TiN /CrN kaplanmış soğuk iş takım çeliğinin aşınma performanslarının deneysel incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitim Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [8] Martin, D.T., Rad, M.R., McDonald, A., Hussain T., Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings. Springer US, 28, 598-644, 2019.
- [9] Özel, S., Thermal Spray Methods Used on The Surface Coating Processes, BEU J. Sci., 2, 88–97, 2013.

- [10] Ke, P.L., Wu, Y.N., Wang, Q.M., Gong, J., Sun, C., Wen, L.S., Study on thermal barrier coatings deposited by detonation gun spraying, *Surf. Coatings Technol.*, 200, 2271–2276, 2005.
- [11] Karslıođlu, R., Uysal, M., Akbulut, H., The effect of substrate temperature on the electrical and optic properties of nanocrystalline tin oxide coatings produced by APCVD, *J. Cryst. Growth*, 327, 22–26, 2011.
- [12] Van Mol, A.M.B., Chae, Y., McDaniel, A.H., Allendorf, M.D., Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications, *Thin Solid Films*, 502, 72–78, 2006.
- [13] Baptista, A., Silva, F.J.G., Porteiro, J., Míguez, J.L., Pinto, G., Fernandes, L., On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications, *Procedia Manuf.*, 17, 746–757, 2018.
- [14] Türküz, M.C., Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi , 2006.
- [15] Öztop, E., Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanan polimer malzemelerin özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [16] Pişken, B., Titanyum ve alaşımlarının termal oksidasyon özelliklerine TiN kaplamanın etkilerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [17] Bunshah, R.F., High rate physical vapour deposition processes. İçinde: *Materials Coating Techniques*, 1. Baskı, Agard, Lisbon, 1980.
- [18] İnçal, E., Pvd yöntemi ile kaplanan HSS takım çeliklerinin karakterizasyonu ve aşınma dayanımının incelenmesi, Yıldız Teknik Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [19] Krishnaveni, K., Formation and evaluation of hardness and wear resistance, *Mater. Chem. Phys.*, 99, 300–308, 2006.
- [20] Lelevic A., Walsh, F.C., Electrodeposition of Ni-P Alloy Coatings: A Review, *Surf. Coat. Technol.*, 369, 198-220, 2019.

- [21] Bozzini, B., Mele, C., Urzo, L.D., A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, 3, 356-408, 2008.
- [22] <https://google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=v1GkAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=G.+Dubpernell.+The+Story+of+Nickel+Plating.> Erişim Tarihi: 05.05.2019.
- [23] Lelevic, A., Ni-P coatings electroplating a review part I: pure Ni-P alloy, A. Nanoengineering , 2018.
- [24] Prasad, T.W.S.S.V., Solid lubricants : a review, 48, 511–531, 2013.
- [25] Yuan, X., Sun, D., Yu, H., Meng, H., Fan, Z., Wang, X., Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni – P electrodeposits, 202, 294–300, 2007.
- [26] Gardam, G.E., Macnaughtan, D.J., The effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of electrodeposited nickel, Trans. Faraday Soc., 29, 755–764, 1933.
- [27] Sahoo, P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings - a review, Mater. Des., 32, 1760–1775, 2011.
- [28] Petro, R., Modern Applications of Novel Electroless Plating Techniques, UMI Dissertation Publishing, 14-58, 2014.
- [29] Baudrand, D.W., Electroless nickel plating, İçinde: Surface Engineering, 1. Baskı, ASM, 954-987, 1994.
- [30] Kundu, S., Das, S.K., Sahoo, P., Properties of electroless nickel at elevated temperature - a review, Procedia Eng., 97, 1698–1706, 2014.
- [31] Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P. M., An overall aspect of electroless Ni-P depositions—a review article, Metall. Mater. Trans. A, 37, 1917–1926, 2007.
- [32] Shakoor, R. A., Kahraman, R., Gao, W., Wang, Y., Synthesis , characterization and applications of electroless ni-b coatings-a review, 11, 2486–2512, 2016.
- [33] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless nickel , alloy , composite and nano coatings – a critical review, J. Alloys Compd., 571, 183–204, 2013.

- [34] Dil, G., Akımsız nikel fosfor/nikel bor dubleks kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinler Arası Programlar Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [35] Agarwala R.C., Agarwala, V., Electroless alloy / composite coatings : a review, 28, 475–493, 2003.
- [36] Dadvand, N., Investigation of the corrosion behaviour of electroless nickel-boron and nickel-phosphorus coatings in basic solutions, Dalhousie University, Major Subject: Metallurgical Engineering, Doktora Tezi, 2002.
- [37] Vitry V.Ã., Delaunois, F., 7. Nanostructured electroless nickel-boron coatings for wear resistance, 155-200, 2015.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Erhan Düru 25.02.1990'da Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında Medine Tayfur Sökmen Lisesinden mezun oldu. 2012 yılında başladığı Sakarya Üniversite eğitimini 2016 yılında tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesinde yüksek lisansa başladı. 2019 yılında devam ettiği Sakarya Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen görevine devam etmektedir ve yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.