

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

**Ni-B AKIMSIZ KAPLAMALARDA BOR  
KONSANTRASYONUNUN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Yasin YILMAZ**

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

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Haziran 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-B AKIMSIZ KAPLAMALARDA BOR  
KONSANTRASYONUNUN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


Yasin YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ


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

  
Prof.Dr.  
Hatem AKBULUT

Jüri Başkanı

  
Doç.Dr.  
Mehmet Oğuz GÜLER

Üye

  
Doç.Dr.  
Miraç ALAF

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.

Yasin Yılmaz

31.03.2019

## TEŞEKKÜR

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

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Cuma Bindal'a, Sakarya Üniversitesi Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM) Müdürü Prof. Dr. Ali Osman Aydın'a, Müdür Yardımcısı Doç. Dr. Mehmet Oğuz Güler'e, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Uysal'a ve her zaman varlıklarıyla güç olan, yüksek lisans tezimi yazmakta birebir emekleri olan ve beni bugünlere getiren sevgili anne ve babama sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	3
BÖLÜM 2.	
AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR.....	4
2.1. Avantajları.....	5
2.2. Dezavantajları.....	7
2.3. Akımsız Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri.....	7
2.3.1. Nikel iyonları kaynağı.....	8
2.3.2. İndirgeyi Ajanlar.....	9
2.3.2.1. Sodyum hipofosfit banyosu.....	9
2.3.2.2. Aminoboran banyoları.....	10
2.3.2.3. Sodyum borhidrür banyoları.....	10
2.3.2.4. Hidrazin banyoları.....	10
2.3.3. Kompleks yapıcı bileşenler.....	11
2.3.4. Hızlandırıcılar.....	11
2.3.5. Stabilizörler ve yan ürünler.....	12

2.3.6. Enerji.....	14
2.3.7. Akımsız Ni-kaplamaların uygulama alanları.....	15

### BÖLÜM 3.

AKIMSIZ NİKEL ALAŞIM KAPLAMALAR.....	16
3.1. Akımsız Ni-P Kaplamalar.....	16
3.1.1. Asidik banyoda akımsız Ni-P alaşım kaplamalar.....	16
3.1.2. Alkali banyoda Ni-P alaşım kaplamalar.....	17
3.2. Akımsız Ni-B Kaplamalar.....	20
3.2.1. Asidik banyoda Ni-B alaşım kaplamalar.....	20
3.2.2. Alkali banyoda Ni-B alaşım kaplamalar.....	20
3.3. Polialaşım Kaplamalar.....	22

### BÖLÜM 4.

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ.....	26
4.1. Fiziksel Özellikleri.....	27
4.1.1. Kaplama üniformluğu.....	27
4.1.2. Yapı.....	28
4.1.3. Yoğunluk.....	29
4.1.4. Ergime noktası.....	29
4.1.5. Elektriksel direnç.....	29
4.1.6. Manyetik özellikler.....	30
4.2. Mekanik Özellikleri.....	30
4.2.1. İç gerilme.....	30
4.2.2. Süneklik.....	31
4.2.3. Çekme mukavemeti.....	31
4.2.4. Sertlik.....	32
4.2.5. Lehmlenebilirlik.....	33
4.2.6. Aşınma direnci.....	33
4.2.7. Sürtünme özellikleri.....	35
4.3. Korozyon.....	36

## BÖLÜM 5.

AKIMSIZ NİKEL KOMPOZİT KAPLAMALAR .....	38
5.1. Yapı.....	42
5.2. Uygulamaları.....	43

## BÖLÜM 6.

AKIMSIZ Nİ-B KAPLAMALARA TEORİK YAKLAŞIMLAR.....	44
6.1. Ni-B Kaplama Banyosundaki Reaksiyonlar ve Kontrol Parametreleri.....	44
6.1.1. Anodik ve katodik reaksiyonlar.....	45
6.2. Ni-B Akımsız Kaplamaların Morfolojisi ve Yapısı.....	48
6.2.1. Genel bakış ve kaplama hızı.....	49
6.2.2. Morfoloji, mikroyapı ve kimya.....	50
6.3. Yapı.....	53
6.3.1. Kaplanmış konumdaki akımsız Ni-B kaplamaların yapısı.....	53
6.3.2. Isıl işlem uygulanmış akımsız Ni-B kaplamaların yapısı.....	56

## BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	58
7.1. Kullanılan Kimyasallar.....	58
7.2. Kaplama Banyosunun Hazırlanması.....	61
7.3. Kaplamaların Isıl İşlemi.....	63
7.4. XRD Analizi.....	64
7.5. Kesit ve Yüzey Hazırlama.....	65
7.6. Kaplamaların Sertlik Ölçümü.....	67
7.7. Aşınma Testleri.....	68

## BÖLÜM 8.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	69
8.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların XRD Sonuçları.....	69
8.2. Yüzey Görüntüleri.....	71
8.3. Kesit Görüntüleri ve Kaplama Kalınlıkları.....	72

8.4. Akımsız Ni-B Kaplamalarındaki Sertlik Verileri.....	76
8.5. Akımsız Ni-B Kaplamalarındaki Aşınma Verileri.....	78
BÖLÜM 9.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	87



## SİMGELER ve KISALTMA LİSTESİ

CTAB	:	Setil Trimetil Amonyum Bromür
DEAB	:	Dietil Aminoboran
DMAB	:	Dimetil Aminoboran
EDA	:	Etilen Diamin
EDTA	:	Etilendiamin Tetrasetik Asit
EN	:	Akımsız Nikel
EN400	:	400 °C'da ısıtıl işlem uygulanmış akımsız nikel
EN600	:	600 °C'da ısıtıl işlem uygulanmış akımsız nikel
FESEM	:	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
HV	:	Vicker's sertliği
Ni-B	:	Nikel-Bor
Ni-P	:	Nikel-Fosfor
PTFE	:	Poli Tetra Floro Etilen
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir dış güç kaynağı ile beraber elektrolitik kaplama işlemi için kurulan hücre (sol taraf); elektron kaynağı olarak indirgeyici ajan, R ile akımsız kaplama hücresi (sağ taraf).....	2
Şekil 2.1.	Ni-B faz diyagramı.....	6
Şekil 2.2.	a) Akımsız ve b) elektrolitik nikel kaplanan parçaların kaplama homojenliğinin karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.3.	Akımsız kaplamalarda genellikle kullanılan cihazın temel diyagramı.....	8
Şekil 2.4.	Çözelti pH'ının kaplama hızı ve kaplama fosfor içeriği üzerine etkisi.....	14
Şekil 2.5.	Çözelti sıcaklığının kaplama hızına etkisi (Hipofosfit banyosunda pH=5 değerinde deney yapılmıştır.).....	15
Şekil 4.1.	Çeşitli kaplamaların Taber aşınma direnci.....	34
Şekil 5.1.	Akımsız kompozit kaplamalar üretmek için önerilen deney düzeneği.....	39
Şekil 6.1.	Nanokristalin Ni-B kaplanan parçalara bir bakış.....	49
Şekil 6.2.	Akımsız kaplama (sol) ve Elektriksel kaplama (sağ) yöntemiyle elde edilen kaplamaların şematik karşılaştırılması.....	50
Şekil 6.3.	Kaplama süresinin bir fonksiyonu olarak Ni-P ve Ni-B kaplamalarda kaplama hızının değişimi.....	50
Şekil 6.4.	Herhangi bir akımsız Ni-B kaplamanın tipik karnabahar-vari yüzey tekstürü.....	51
Şekil 6.5.	Herhangi bir akımsız Ni-B kaplamanın yüzey ve kesit görüntüsü.....	51

Şekil 6.6.	Akımsız Ni-B kaplamanın sütunsal morfolojisi.....	52
Şekil 6.7.	Ni-B birikimi üzerinde kaplama esnasında difüzyon tabakası ve bunun kaplama oluşumuna etkisi.....	53
Şekil 6.8.	İç yapıdaki lokal kimyasal reaksiyonlar ve akımsız Ni-B kaplama.....	54
Şekil 6.9.	Kaplanmış konumdaki bir Ni-B akımsız kaplama için tipik X-ışın difraksiyon paterni.....	55
Şekil 6.10.	a) Kütlece % 4,32 B içeren Ni-B akımsız kaplamadan alınan TEM mikrografı (yüzeğe paralel) b) a) da sunulan mikrografa karşılık gelen SAD paterni.....	55
Şekil 6.11.	Akımsız, kütlece % 6 B içeren Ni-B kaplamadan alınan TEM görüntüsünün kesit görüntüsü.....	56
Şekil 6.12.	Isıl işlem uygulanmış (400 °C’de 1 saat) akımsız Ni-B kaplama için X-ışın difraksiyon paterni.....	57
Şekil 6.13.	Enine kesitte, kütlece % 6 B li ısıl işlem uygulanmış (400 °C, 1 saat) akımsız Ni-B kaplamasından elde edilen TEM mikrografları.....	57
Şekil 7.1.	Sodyum borhidrür ün kimyasal yapısı.....	60
Şekil 7.2.	Akımsız Ni-B kaplama banyosu ve kaplama işlemi.....	63
Şekil 7.3.	Rigaku X-Ray Diffractometer Marka X-ışın Difraksiyon cihazı.....	64
Şekil 7.4.	Struers LaboPress-1 Marka bakalite alma cihazı.....	66
Şekil 7.5.	Struers LaboPol-5 Marka zımparalama ve parlatma cihazı.....	66
Şekil 7.6.	QUANTA FEG 450 marka FESEM cihazı.....	67
Şekil 7.7.	LEICA VMHT MOT marka mikrosertlik ölçme cihazı.....	68
Şekil 7.8.	CSM TRIBOMETER Marka aşınma test düzeneği.....	68
Şekil 8.1.	Farklı NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonlarında üretilen akımsız Ni-B kaplamanın kaplanmış (ısıl işlem uygulanmamış) konumdaki XRD paternleri.....	69

- Şekil 8.2. 400 °C’de 2 saat ısıl işlem uygulanan farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlu akımsız Ni-B kaplamanın XRD paterni..... 71
- Şekil 8.3. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarında üretilen akımsız Ni-B kaplamalarının FESEM deki yüzey görüntüleri:a) 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub> b) 1,4 g/L NaBH<sub>4</sub> c) 2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> d) 2,6 g/L NaBH<sub>4</sub> (x5000)..... 72
- Şekil 8.4. Kaplanmış konumdaki farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarına sahip akımsız Ni-B kaplamalarının kesit görüntüleri: a) 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, b) 1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, c) 2,0 g/L NaBH<sub>4</sub>, d) 2,6 g/L NaBH<sub>4</sub> (x5000)..... 73
- Şekil 8.5. 400 °C’de 2 saat ısıl işlem uygulanan farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna sahip akımsız kaplama numunelerinin kaplama kalınlıkları a) 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, b) 1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, c) 2,0 g/L NaBH<sub>4</sub>, d) 2,6 g/L NaBH<sub>4</sub> (x5000)..... 74
- Şekil 8.6. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak kaplanmış konumda akımsız Ni-B kaplamaların kesitindeki kaplama kalınlığındaki değişim (sırasıyla Y<sub>0,8</sub>=0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>1,4</sub>=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>2,0</sub>=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y<sub>2,6</sub>=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>)..... 75
- Şekil 8.7. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak ısıl işlem uygulanmış (400 °C, 2 saat) konumda akımsız Ni-B kaplamaların kesitindeki kaplama kalınlığındaki değişim (sırasıyla Y<sub>0,8</sub>=0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>1,4</sub>=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>2,0</sub>=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y<sub>2,6</sub>=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>)..... 75
- Şekil 8.8. Değişen NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki kaplanmış konumdaki (Isıl işlem öncesi) sertlik değerleri (sırasıyla Y<sub>0,8</sub>=0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>1,4</sub>=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>2,0</sub>=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y<sub>2,6</sub>=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>)..... 77
- Şekil 8.9. Değişen NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki ısıl işlem uygulanmış konumdaki (400 °C, 2 saat) sertlik değerleri (sırasıyla Y<sub>0,8</sub>=0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>1,4</sub>=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y<sub>2,0</sub>=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y<sub>2,6</sub>=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>)..... 77

Şekil 8.10. Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu akımsız Ni-B kaplamaların aşınma testi sonrasındaki SEM mikrografları (a) 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$  b) 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$  c) 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$  d) 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  (x50)..... 80

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı akımsız nikel kaplama banyolarının tipik kompozisyon, çalışma koşulları ve uygulamaları.....	9
Tablo 3.1. Akımsız metalik alaşım kaplamaların karakteristikleri ve türleri.....	22
Tablo 4.1. Ni-B/P Akımsız Kaplamalarının Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	27
Tablo 4.2. Akımsız Ni-kaplamaların sertlik değerleri (HV0.1).....	32
Tablo 4.3. Akımsız Ni-kaplamaya karşı Cr-kaplamanın Sürtünme Katsayıları.....	35
Tablo 4.4. Akımsız Ni-P (% 11-12 P) ve Ni-B (% 4-5 B) kaplamalarının farklı çevre şartlarında 20 °C sıcaklık (parantez içinde verilen sıcaklıklar hariç) daki korozyon hızı ( $\mu\text{m}/\text{yıl}$ ).....	37
Tablo 5.1. EN-SiC/PTFE/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> kompozit kaplamalar için kompozisyon ve kaplama koşulları.....	42
Tablo 7.1. Akımsız kaplama banyosunun bileşenleri ve fonksiyonları.....	61
Tablo 7.2. Akımsız kaplama için kullanılan referans banyo koşulları.....	63
Tablo 8.1. NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak ısıl işlem uygulanmış (400 °C, 2 saat) akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki aşınma izi değerleri ve spesifik aşınma hızları.....	78
Tablo 8.2. NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak ısıl işlem uygulanmış (400 °C, 2 saat) akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki sürtünme katsayısı değerleri.....	78

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız kaplama, Nikel-Bor, yüzey ve kesit görüntüsü, Isıl işlem, sertlik, aşınma direnci

Bu çalışmamızda, savunma sanayiinde önemli bir yeri olan akımsız nikel-bor kaplamanın altlık malzeme olarak seçilen St-37 yumuşak çelik (St - 37 DIN 17100) malzeme üzerine otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemiyle indirgeyici madde olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında biriktirilmesi, kaplama numunelerinin kesit ve yüzey görüntüleri, sertlikleri, mikroyapıları ve 400 °C'da 2 saat uygulanan ısıl işlemin ve  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun bu özelliklere etkisi ayrıca ısıl işlem uygulanmış numunelere uygulanan aşınma testinde  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun aşınma davranışına etkisi incelenmiştir. Isıl işlemsiz halde akımsız nikel-bor kaplamaların amorf ve kristalin bölgelerin karışımından oluştuğu, yüzeylerinden uniform, porozitesiz ve tipik karnabahar-vari bir görünüm sergilediği, kesit görüntülerinden ise kaplamaların yine porozitesiz, üniform kaplama kalınlığına sahip oldukları ve kesitte kolonsal ve dendiritik yapının birlikte büyüdüğü görülmüştür. Artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile mikroyapıdaki amorf bölgelerin konsantrasyonunun arttığı, yüzey ve kesit görüntülerinde ise mikroyapıdaki tanelerin boyutu azalmış ve daha sık ve homojen bir tane dağılımı görülmüştür, kaplama kalınlığı 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyona kadar artmış ondan sonra azalma eğilimi göstermiştir ısıl işlem, kaplama kalınlığında bariz bir değişim göstermemiştir. Isıl işlemle birlikte kaplama yapısında meydana gelen kristalizasyon ve artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuyla kaplama bünyesine dahil olan bor içeriğindeki artış sertlik değerlerinde artış sağlamıştır. Akımsız nikel-bor kaplamalarının aşınma testleri incelendiğinde, artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile aşınma sonrası meydana gelen aşınma izi genişliğinde azalma görülmüş, dolayısıyla spesifik aşınma hızları da buna bağlı olarak azalmıştır, spesifik aşınma hızlarındaki azalma, kaplamaların sertliklerinde meydana gelen artışla ilgili olup en iyi aşınma direnci 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu kaplama banyosunda elde edilmiştir. Aşınma sonrası her bir numunedeki SEM mikrografları incelendiğinde 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu banyoda gerçekleştirilen kaplama numunesinde kaplamadaki nikel ve karşıt malzemedeki demir atomları arasındaki çözünürlük nedeniyle bir adhezyon (tutunma) un yanında kayma yönü boyunca ince kanalların oluşumu gözlenirken, diğer numunelerde belirgin bir adhezyon gözlenmeyip kayma yönü boyunca oluşan ince kanallar daha net bir şekilde ortaya çıkmıştır.

# OPTIMIZATION OF BORON CONCENTRATION IN ELECTROLESS Ni-B COATINGS

## SUMMARY

Keywords: Electroless coating, nickel-boron, surface and cross sections, heat treatment, hardness, wear resistance

In this study, deposition of the electroless nickel-boron coating which has an important place in the defence industry on St-37 mild steel chosen as a substrate material with the autocatalytic chemical reduction method by using  $\text{NaBH}_4$  as a reducing agent with different  $\text{NaBH}_4$  concentrations, cross-sections and surface images of the coating samples, their hardness, microstructures, the effects of heat treatment applied at 400 °C and 2 hours and  $\text{NaBH}_4$  concentration on these properties and in addition, the effect of  $\text{NaBH}_4$  concentration on the wear behaviour was investigated in the wear test applied to heat treated samples. It was observed that in the coated state, electroless nickel-boron coatings consist of a mixture of amorphous and crystalline regions, uniform, without porosity and typical cauliflower-like appearance, whereas, the cross-sectional images, have a without porosity, uniform coating thickness and columnar and dendritic structure grow together. The concentration of amorphous regions in the microstructure increased with increasing  $\text{NaBH}_4$  concentration, and in the surface images and cross-sections, the size of grains in the microstructure decreased and a more frequent and homogenous grain distribution was observed. The thicknesses of the coating increased up to 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$  concentration and showed a tendency to decrease after this concentration. The heat treatment did not show a significant change in the thicknesses of the coatings. Crystallization in coating structure with heat treatment and the increase in boron content which is included in the coating structure with increasing  $\text{NaBH}_4$  concentration increased the hardness values. When the wear tests of the electroless nickel-boron coatings were examined, the specific wear rates were decreased due to the decrease in the wear trace width after the wear depending on  $\text{NaBH}_4$  concentration. When the SEM micrographs in each sample were examined, an adhesion due to the solubility between the nickel atoms in the coating and the iron atoms in the counter materials and furthermore, the formation of thin grooves along the sliding direction observed, whereas in the other samples, no clear adhesion was observed, but thin grooves formed along the sliding direction appeared more clearly.

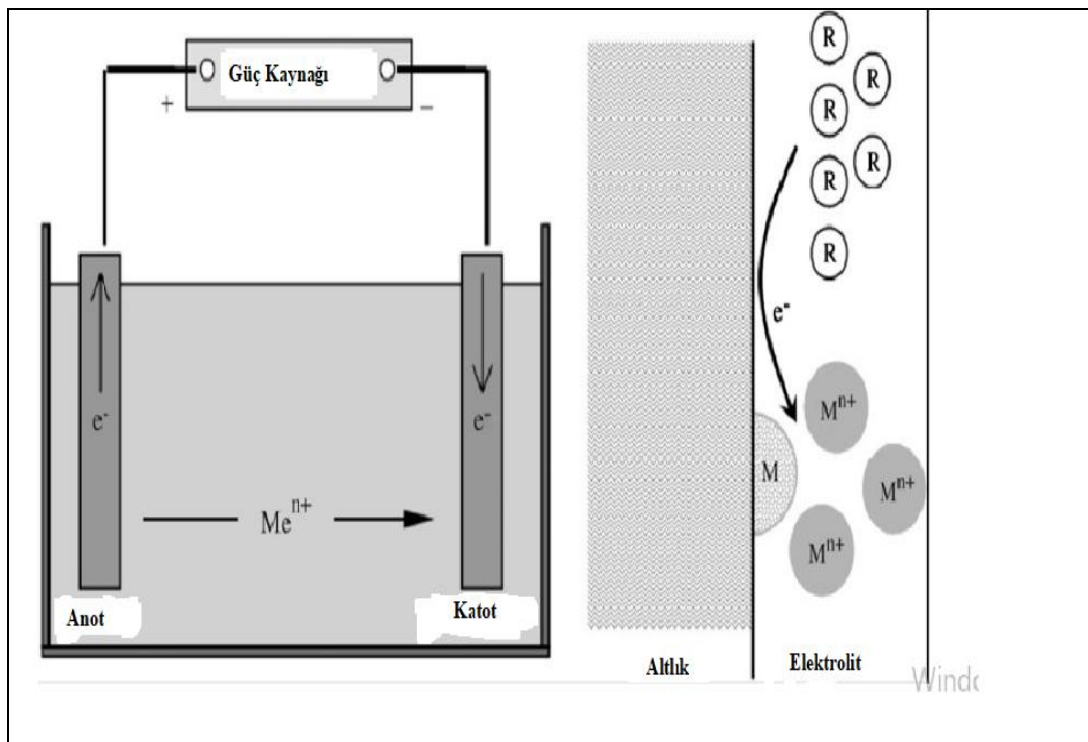


## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kaplamalar, malzemelerin yüzey özelliklerinde iyileştirmeler sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu hususta, geçtiğimiz yıllar içerisinde akımsız metal biriktirme proseslerine büyük önem verilmiştir [1]. Akımsız kaplama, metal-metaloid alaşımlarının metallere de dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere çeşitli türdeki altlık malzemeler üzerinde birikmesine imkan veren bir yüzey mühendisliği işlemidir [2]. Malzemelerin yüzeylerini iyileştirmek için birtakım sert kaplamalar geliştirilmiştir. Genel olarak bu kaplamalar, aşınma ve sürtünme davranışlarını kontrol etmek için altlık malzemelerin üzerine tatbik edilir. Depozisyon (biriktirme) işlemleri arasında akımsız kaplama, özel bir ekipman kullanılmaksızın aşınmaya dayanıklı sert kaplamaların üretimine imkan vermektedir [3]. Akımsız kaplama yönteminin ilk defa başarıyla uygulanışı, 1946 yılında Brenner ve Riddel tarafından boruların iç yüzeylerini nikel-fosfor alaşımlarıyla kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç sene sonra ise Schlesinger borhidrür iyonunu keşfetmiş ve indirgeyici ajan olarak bu kimyasalla elde edilen akımsız nikel-bor kaplamalarının gelişmesine yol açmıştır. Akımsız kaplamanın prensibi nispeten basittir; sulu çözelti içerisinde yerleştirilen metal iyonlarının, bir dış akım kaynağına ihtiyaç duyulmadan kimyasal bir madde ile indirgenmesi esasına dayanır [2].

Akımsız kaplama prosesi, çözelti içerisindeki metal iyonlarının indirgenmesinin ve kaplama tabakasının, çözeltinin kendisinde mevcut olan bir kimyasal bileşiğin, yani bir iç akım sağlayan indirgeyici maddenin oksidasyonu yoluyla gerçekleşen bir otokatalitik yöntemdir.

Daldırma ile kaplamadan akımsız kaplama işleminin farkı, metal biriktirmenin otokatalitik olarak kimyasal indirgeme işlemi olduğu ve akımsız kaplama işleminin kaplama elektrotları kullanmadığı ve çekirdeklenme başladıktan sonra metal yüzeyinde otokatalitik bir reaksiyon olduğu yönündedir. Öte yandan, bir daldırma kaplama çözeltisi, altlık malzemenin yüzeyinin çözelti içindeki daha soy bir metal ile yer değiştirmesi üzerinde çalışır. Genellikle elektrokimyasal yöntemler veya elektrokaplama prosesi altında gruplandırılmış olsalar da Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi elektrolitik ve akımsız kaplama prosesleri altında ayrımlar yapılmalıdır [4].



Şekil 1.1. Bir dış güç kaynağı ile beraber elektrolitik kaplama işlemi için kurulan hücre (sol taraf); elektron kaynağı olarak indirgeyici ajan, R ile akımsız kaplama hücresi (sağ taraf) [4].

Akımsız kaplama yöntemi, kaplanacak malzeme yüzeyinin uygun bir işlem gördüğü sürece altlık malzemesinin boyut, şekil ve doğasından bağımsız olarak üniform, ince bir kaplama tabakası sağlayabilir. Elektro kaplama yönteminin aksine, sadece düz yüzeylerin değil aynı zamanda partiküllerin de kaplanması için kullanılabilir, hiçbir harici akım kaynağı kullanılmadığı için kaplama esnasındaki reaksiyon hızı nispeten daha kolay kontrol edilebilir ve ayarlanabilir. Farklı tür akımsız metal kaplamalar arasında, nikelin mükemmel aşınma ve korozyon direnci nedeniyle uygulamalardaki önemi kanıtlanmıştır [5]. Kaplama işleminin spontane (doğasından gelen) ve

otokatalitik yapısı, nikel-bor da dahil olmak üzere akımsız kaplamaların oluşumu üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve birkaç yazar, son yıllarda kaplamanın başlatılmasını ve/veya büyümesini araştırmıştır. Bununla birlikte altlık malzeme konumunun ve niteliğinin etkisi hakkında bilgi hala oldukça sınırlıdır çünkü çoğu yazar karşılaştırmayı zorlaştıran elverişli bir kaplama işlemi ile birlikte tek bir altlık malzeme üzerinde çalışmaktadır. Bununla birlikte, altlık malzemesinin yüzey durumunun kaplama işlemini ve aynı zamanda kaplamanın özelliklerini de etkileyeceği gösterilmiştir [2].

### **1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı**

Bu çalışma çerçevesinde, akımsız kaplamaların tarihçesi, gelişimi, türleri ve kullanım alanlarına değinilmiştir, ayrıca akımsız kaplama türleri içerisindeki Ni-B kaplamalara özel olarak değinilmiş ve bu kaplamaların diğer akımsız kaplama türlerine göre avantaj/dezavantajları, uygulama alanları, kimyasal reaksiyonları, sertlik, aşınma direnci gibi malzeme özelliklerine  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun etkisi incelenmeye çalışılmış ve faz analizleri, yüzey mikroyapıları ve kesit görüntüleri ısıtılmış halde incelenmiş ve uygulanan ısıtma işlem sonrasında meydana gelen değişimler ve aşınma testleri sonrasında aşınma davranışlarına  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun etkisi üzerinde durulmuştur.

## **BÖLÜM 2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR**

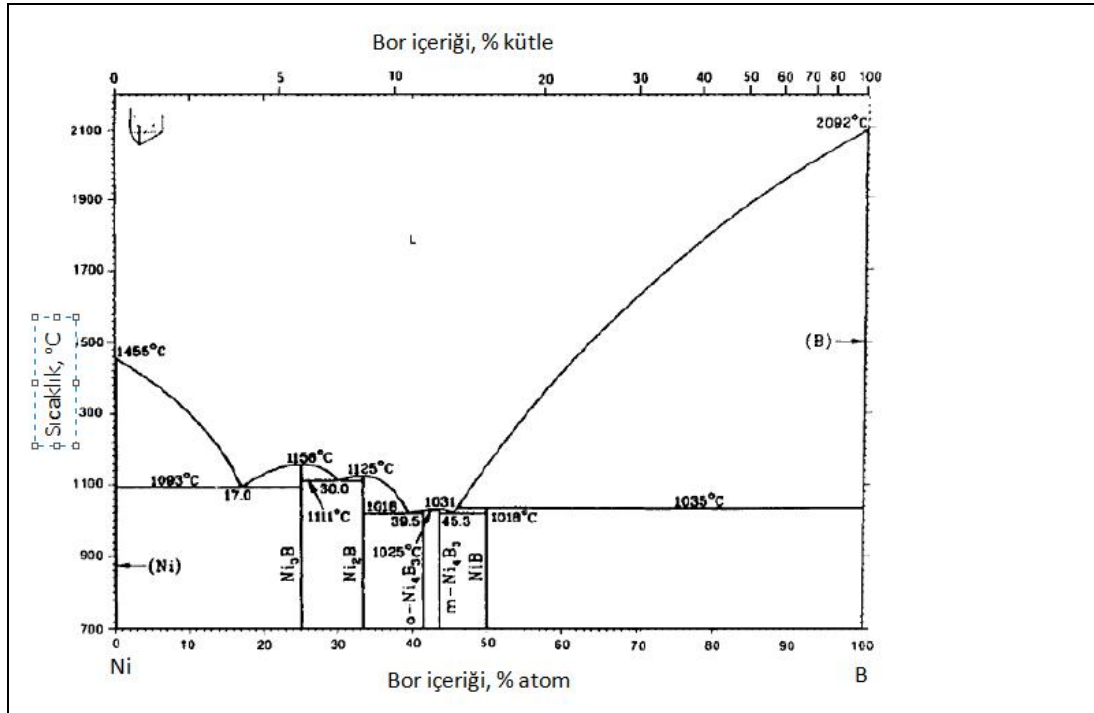
Akımsız biriktirme prosesi, çeşitli endüstriyel uygulamaların zorunlu ihtiyaçlarını karşılayabilmek için Brenner ve Riddell'in 1946'da bu prosesi icat etmesinden bu yana çeşitli modifikasyonlara uğramıştır. Akımsız kaplamaların çeşitli türleri içerisinde akımsız nikel kaplamalar; sert, aşınma ve korozyona dayanıklı bir yüzey eldesi yeteneğinden dolayı büyük bir popülerlik kazanmıştır. Hipofosfit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamalar, yaygın olarak kabul görmüş ve son yıllarda borhidrür ile indirgenmiş akımsız kaplamalar, dikkat çekmeye başlamıştır. Bor, en önemli amorf elementlerden biri olduğu için, çeşitli bor içeren alaşımlar üstün özelliklerin araştırılması için hazırlanmıştır [6].

Akımsız kaplamalar içerisinde akımsız nikel kaplamalar, aşınmaya ve korozyona dayanıklı sert bir yüzey sağlama kabiliyeti nedeniyle en büyük ticari öneme sahip olur. Akımsız nikel kaplama işlemleri; Ni-P, Ni-B ve saf Ni-kaplamalar olarak gruplandırılmıştır. Bu kaplama banyolarındaki indirgeyiciler sırasıyla hipofosfit, borhidrür veya dialkilamino boran ve hidrazindir. Akımsız Ni-B kaplama için kullanılan bor içerikli indirgeyiciler arasında borhidrürler, indirgeme işleminin verimliliği, işlemin maliyet etkinliği ve kaplamaların özellikleri açısından amino boranlara tercih edilirler. Borhidrür ile indirgenmiş akımsız Ni-kaplamaların başlıca avantajları, kaplanmış durumda iyi sertlikleri ve üstün aşınma dirençleridir. Akımsız Ni-B kaplamaların sertliği, kaplamanın içerisine dahil edilen bor miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir kaplamadaki bor içeriği arttıkça kaplamanın sertliğinin de arttığı ifade edilmiştir. Genel olarak sert kaplamalar, altlık malzemelerin aşınma direncini artırabilir [1].

## 2.1. Avantajları

Akımsız nikel kaplamalar, geleneksel elektro kaplamaların çevre dostu bir alternatifi olarak geniş çapta kabul görmüşlerdir. Sahip olduğu özellikleri; özellikle sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özellikleri havacılık ve otomotiv gibi sektörlerde uygulamalarına imkan vermektedir. Ayrıca, herhangi bir malzemeyi kaplayabilme ve üniform kalınlıkta bir kaplama oluşturabilme kabiliyetleri, tercih sebepleri üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Hipofosfit ile indirgenmiş Ni-P kaplamalar, zaten halihazırda yaygın bir şekilde kabul görmüş olup üstün sertlikte ve aşınma direncinde bir yüzey elde etme isteği doğrultusunda, Ni-B kaplamaları geliştirilmiştir [7].

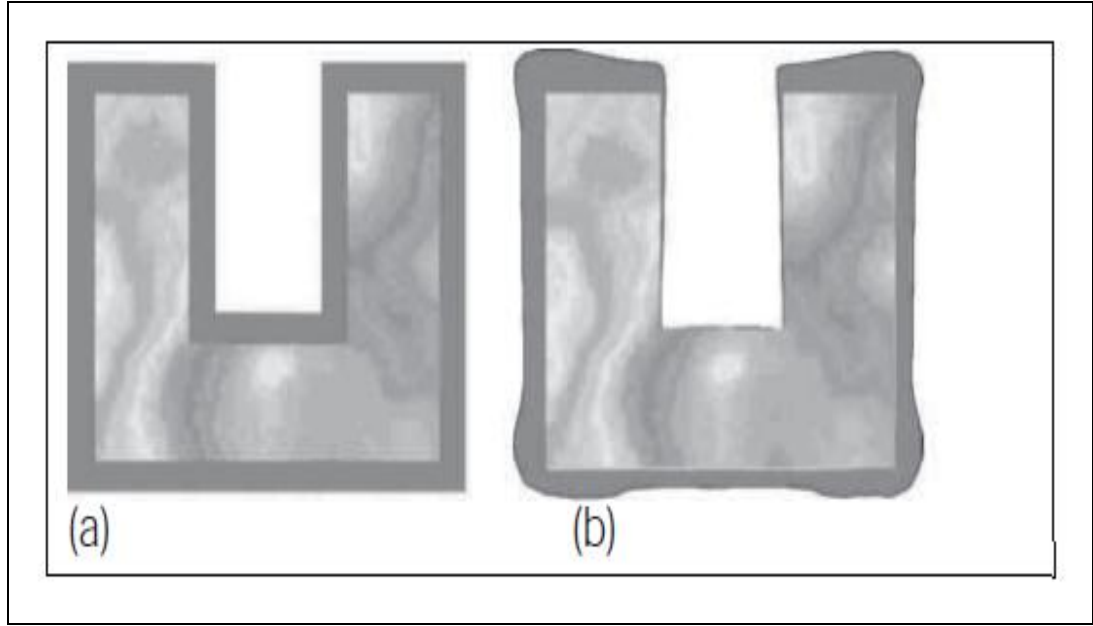
Akımsız Ni-B kaplamalarının, kaplanmış konumda Ni-P kaplamalardan daha sert olduğu, ayrıca ısıl işlemle beraber Ni-B kaplamaların sertliğinin daha da arttırıldığı bulunmuştur. Ni-B kaplamaların uygulanan ısıl işlem ile sertliğinin artması, genel olarak Ni-B faz diyagramına göre Ni-B fazlarının çökmesini sağlayan kaplama yapısının modifikasyonuna atfedilir. Sertlik ile beraber, aşınma direnci artar ve Ni-B kaplama yapısı özellikle ısıl işlemden sonra daha yüksek aşınma dirençli hale gelir [7]. Şekil 2.1.'de Ni-B ikili denge diyagramı gösterilmiştir [8].



Şekil 2.1. Ni-B faz diyagramı [8].

Akımsız metal biriktirme yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında zaman özellikle elektro biriktirme yöntemine göre birçok avantajı vardır bunlar; düzensiz yüzeylerde basitlik, homojen bir kaplama tabakası eldesine imkan verme, kaplama için özel bir ekipmana ihtiyaç duyulmama vs.sayılabılır [1].

İlaveten, akımsız kaplamalar içerisinde Ni-B kaplamalar, sert krom ve akımsız Ni-P kaplamalara göre daha sert dolayısıyla aşınmaya karşı daha dayanıklıdır [3]. Şekil 2.2.'de elektriksel ve akımsız Ni-kaplamaların kaplama üniformalıklarının karşılaştırılması gösterilmiştir [9].



Şekil 2.2. a) Akımsız ve b) elektrolitik nikel kaplanan parçaların kaplama homojenliğinin karşılaştırılması [9].

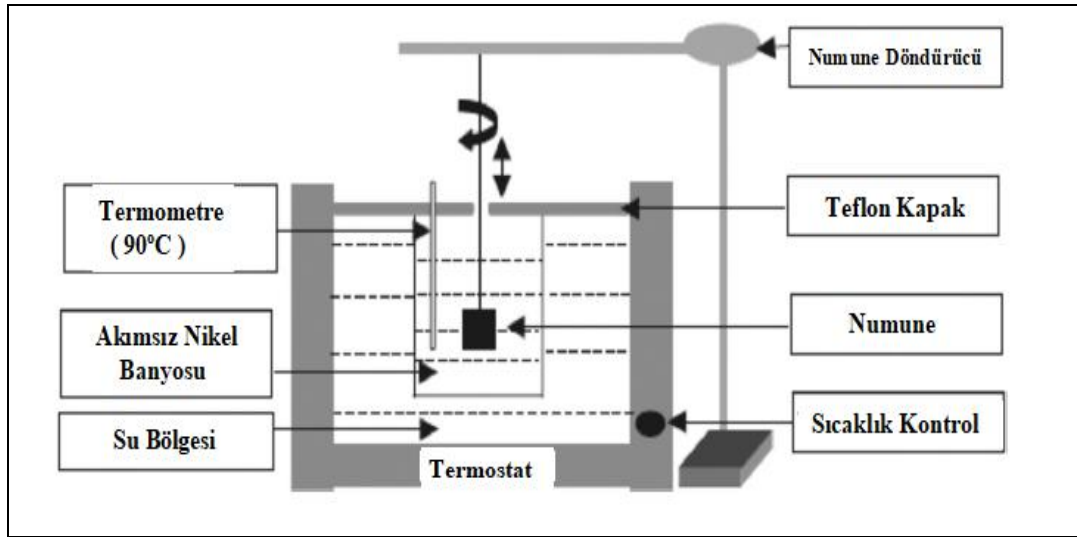
## 2.2. Dezavantajları

Akımsız Ni-kaplamaların üstün özelliklerinin yanında bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; kaplama işleminde kullanılan kimyasalların yüksek maliyeti, oluşturulan kaplamaların kırılabilirliği, akımsız nikel kaplama uygulanmadan önce önemli oranda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko içeren bakır kaplı alüminyum alaşımlarına ihtiyaç duyulması, elektrolitik kaplamalarla karşılaştırıldığında nispeten düşük kaplama hızları vs. sayılabilir [10].

## 2.3. Akımsız Ni-Kaplama Banyo Bileşenleri

Bir akımsız kaplama banyosu için temel gereksinimler; metal iyonlarının konsantrasyonu, indirgeyici ajanlar, kompleks yapıcı ajanlar, banyo stabilizatörleri ve pH ve sıcaklığın kontrolüdür. Akımsız kaplama esnasında metal iyonları, kimyasal bir etki ile elektron verici olan indirgeyici ajanlar tarafından metal atomlarına indirgenirler. Metal iyonları ise elektron alıcıları olup bunlar elektron vericileri ile tepkimeye girerler. Bu fenomen, kullanılan redükleyici maddenin oksitlenmesine izin veren akımsız, kimyasal reaksiyonu hızlandıran bir otokatalitik

işlemdir. Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi, genellikle akımsız kaplamada kullanılan cihazın temel diyagramı gösterilmektedir [4].



Şekil 2.3. Akımsız kaplamalarda genellikle kullanılan cihazın temel diyagramı [4].

### 2.3.1. Nikel iyonları kaynağı

Nikel iyonlarının kaynağı, herhangi bir nikel tuzu olabilir ancak nikel klorür heksahidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4$ ) en popüler indirgeyici ajanlardır [11].

Akımsız nikel kaplamalarda metal kaynağı olarak suda çözünebilir nikel tuzları kullanılır. En çok tercih edilen nikel katyon kaynağı nikel sülfat olmasına rağmen, diğer nikel tuzları da bazı uygulamalarda yer alır. Ticari asidik akımsız nikel kaplama banyolarında nikel sülfat kullanılırken, alkali kaplama banyolarında ise nikel klorür tercih edilir. Eğer kaplama korozyona karşı dirençli uygulamalarda kullanılacaksa nikel sülfat tercih edilir. Nikel sülfatla karşılaştırıldığında nikel asetat kullanımı banyo performansında ve kaplama kalitesinde önemli bir iyileşme sağlamaz. Nikel asetatın kazandırdığı küçük bir avantaj, fiyatının nikel sülfattan biraz daha az olmasıdır [12].



### 2.3.2. İndirgeyici ajanlar

Akımsız kaplama işlemlerinde kullanılan sodyum hipofosfit, amino boran, sodyum bor hidrür gibi bir çok indirgeyici ajan ticarileşmiştir. (Tablo 2.1.) [4].

Tablo 2.1. Farklı akımsız nikel kaplama banyolarının tipik kompozisyon, çalışma koşulları ve uygulamaları [4].

Akımsız Kaplama Banyosu	Saf Nikel	Asidik Ni-P/B	Alkali Ni-P/B
pH	10,5-11	4,5-5 Orta ve yüksek P/B; 6,0-6,5 düşük P/B	8,5-14
Sıcaklık (°C)	85-90	75-95	25-95
Kaplama hızı (µm/saat)	6-12	10-25	10-15
Metal tuzu veya kaynağı	Nikel asetat	Nikel sülfat, nikel klorür	Nikel sülfat, nikel klorür
İndirgeyici ajan	Hidrazin	Sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, dimetil aminoboran (DMAB)	Sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, dimetil aminoboran (DMAB), hidrazin
Kompleks yapıcı ajan	EDTA (tetra sodyum tuzu), glikolik asit	Sitrik, laktik, glikolik, propiyonik asitler, sodyum sitrat, suksinik asit	Sitrik, laktik, glikolik, propiyonik asitler, sodyum sitrat, sodyum asetat, sodyum pirofosfat
Stabilizör		Tiyoüre, kurşun asetat, ağır metal tuzları, tiyoorganik	Tiyoüre, kurşun asetat, ağır metal tuzları, tiyoorganik bileşikleri, talyum, selenyum,
pH düzenleyici		Sodyum hidroksit, sülfürik asit	Sodyum hidroksit, sülfürik asit, amonyum hidroksit

#### 2.3.2.1. Sodyum hipofosfit banyosu

Ticari olarak kullanılan akımsız nikel kaplamaların büyük bir kısmı, sodyum hipofosfit ile indirgenmiş çözeltilerden elde edilir. Bu tür banyoların bor bileşikleri veya hidrazin ile indirgenmiş olanlarına kıyasla başlıca avantajları; nispeten daha düşük maliyet, daha kolay kontrol edilebilirlik ve kaplama tabakasının nispeten daha iyi korozyon direncidir [4, 10, 13].

### 2.3.2.2. Aminoboran banyoları

Ticari olarak kullanılan N-dimetil aminoboran (DMAB) ve N-dietil aminoboran (DEAB) olmak üzere iki tip aminoboran vardır. Bunlar, borhidrürlere göre nispeten daha geniş bir pH aralığında etkili indirgeyici ajanlardır. Öyle ki amino boran içerikli nikel banyoları hem asidik hem de alkali banyolarda rahatlıkla çalışabilir [4, 10, 13]. Bunlardan, N-dimetil aminoboran sulu bir ortam içerisinde rahatlıkla çözünür, ancak kaplama çözeltilisinde çözünmeden önce etanol gibi kısa zincirli bir alifatik alkol ile karıştırılmalıdır. Aminoboran bileşikleri, plastikler, metal olmayan malzemeler ve ayrıca bakır, altın, gümüş ve kobalt gibi diğer metal malzemelerin akımsız olarak kaplanmasında da iyi bir indirgeyici ajan olarak kullanılabilir [10, 13].

### 2.3.2.3. Sodyum borhidrür banyoları

Borhidrür iyonu, akımsız nikel kaplamalar için mevcut olan en güçlü indirgeyici ajandır [4, 10, 13]. Herhangi bir suda çözünebilir borhidrür kullanılabilir ancak sodyum borhidrür genellikle tercih edilir [13]. Asidik ve nötr pH aralıklarında, borhidrürlere rahatlıkla hidrolize olur ve nikel iyonlarının varlığında nikel borür oluştururlar [4, 13]. Bu indirgeyici ajanın kullanılmasıyla elde edilen akımsız kaplamalar, mükemmel sertlik, aşınma direnci ve yağlayıcılık sergiler ve diğer bor bileşikleriyle indirgenerek elde edilen akımsız kaplama tabakalarından daha tutarlı fiziksel özelliklere sahiptir [10]. Bununla beraber yüksek işlem pH ı nedeniyle borhidrürlü kaplama banyoları alüminyum altlıklar için kullanılamaz [4, 10, 13].

### 2.3.2.4. Hidrazin banyoları

Hidrazin de diğer indirgeyici ajanlar gibi akımsız nikel kaplama elde etmek için kullanılmıştır. Hidrazin banyoları, 90-95 °C aralığındaki sıcaklıklar ve 10-11 aralığındaki pH değerlerinde çalışırlar. Bununla birlikte hidrazinin yüksek sıcaklıklardaki kararsızlığı nedeniyle, bu tür banyolar çok kararsız ve kontrol edilmesi zordur [10, 13]. Hidrazin banyolarında kaplama hızı yaklaşık olarak 12

$\mu\text{m/saat}$  tir [13]. Hidrazin ile indirgenen kaplama çözeltisinden gelen kaplama tabakası % 97 ila 99 aralığında nikel içermesine rağmen metalik bir görünüme sahip değildir ayrıca kaplama tabakası kırılğan olup zayıf korozyon direnciyle birlikte yüksek gerilmelere sahiptir. Günümüzde hidrazin ile indirgenen akımsız nikel kaplama banyolarının ticari kullanımı yok denecek kadar azdır [10,13].

### 2.3.3. Kompleks yapıcı bileşenler

Akımsız nikel çözeltilerinin kendiliğinden ayrışmasını önlemek ve indirgenme reaksiyonunun sadece katalitik yüzey üzerinde gerçekleşmesini sağlamak için kompleks yapıcı ajanlar eklenir. Kompleks yapıcı ajanlar, reaksiyon için mevcut olan serbest nikel miktarını kontrol etmek için eklenen organik asit ve bunların tuzlarıdır. Çözeltiyi stabilize etmek ve nikel fosfit çökmesini geciktirmek için işlev görürler. Kompleks yapıcı ajanlar kaplama çözeltisini de tamponlar ve indirgenme reaksiyonu ile hidrojen iyonları üretildiği için pH ın çok hızlı bir şekilde düşüşünü önlerler. Bununla birlikte amonyak, hidroksit veya karbonatların da hidrojeni nötralize etmek için periyodik olarak ilave edilmesi gerekebilir. Kaplama çözeltisinde kullanılan kompleks yapıcı ajanlar ayrıca özellikle kaplamadaki fosfor/bor içeriği, iç gerilmeler ve porozite üzerine olmak üzere kaplama kalitesinde de etkili olabilir [4, 13].

### 2.3.4. Hızlandırıcılar

Kompleks yapıcı ajanlar kaplama hızını düşürür ve kaplama hızının ekonomik olmayan bir şekilde düşmesine yol açabilirler. Bunun üstesinden gelmek amacıyla hızlandırıcılar olarak adlandırılan organik katkı maddeleri, genellikle kaplama çözeltisine az miktarda ilave edilir. Hızlandırıcıların hipofosfit molekülündeki hidrojen ve fosfor atomları arasındaki bağı zayıflatarak, daha kolay bir şekilde birbirinden ayırıp katalitik yüzeye absorbe edilmesine izin verdiği düşünülmektedir [4, 13]. Tablo 2.1.'deki gibi lisetelenmemiş olsa da suksinik asit de sıklıkla bir hızlandırıcı olarak kullanılır [4].

### 2.3.5. Stabilizörler ve yan ürünler

Bir akımsız nikel kaplama banyosundaki indirgenme reaksiyonu, kaplamanın tahmini bir hızda ve yalnızca kaplanacak olan altlık malzeme üzerinde olacak şekilde kontrol edilmelidir. Bunu sağlamak için, stabilizörler olarak da bilinen inhibitörler ilave edilir. Tablo 2.1.'deki gibi [4] inhibitörlerin ilavesi, kaplama banyosu ve kaplama tabakasına faydalı etkilerinin yanı sıra zararlı etkilere de sebep olabilir. Az miktarda bazı inhibitörler, kaplama hızını ve/veya kaplamanın parlaklığını artırır; diğerleri ise özellikle metaller veya kükürt bileşikleri iç gerilme ve poroziteyi artırır ve sünekliliği azaltır, böylece kaplamanın korozyona ve aşınmaya karşı direnci azalır [4, 13].

Akımsız nikel kaplama çözeltileri, sadece beklenmedik bir şekilde ayrışmak için inhibitörsüz şekilde günlerce ve saatlerce çalışabilir. Ayrışma genellikle çözeltide kolloidal katı partiküllerin bulunmasıyla başlar. Bu partiküller, yabancı maddenin (toz veya patlama ortamı gibi) varlığının bir sonucu olabilir veya ortofosfit konsantrasyonu, çözünürlük sınırını aştığı için banyo içerisinde meydana gelebilir. Kaynağı ne olursa olsun partiküllerin geniş yüzey alanı redüksiyonu hızlandırarak kendi kendine hızlanan zincir reaksiyonu ve ayrışmaya yol açar, bu durum genellikle artan hidrojen oluşumu ve çözelti boyunca ince bir şekilde ayrılmış siyah bir çökeltinin ortaya çıkmasından önce gelir. Bu çökelti, nikel veya nikel fosfit yada nikel borürden oluşur [13].

Kendiliğinden ayrışma, çözeltiye eser miktarda katalitik inhibitör ilave edilerek kontrol edilebilir. Bu inhibitörler, çözeltide bulunan herhangi bir kolloidal partikül üzerine absorbe edilir ve yüzeylerinde nikelin indirgenmesi önlenir. Geleneksel olarak hipofosfit ile indirgenmiş akımsız nikel ile kullanılan inhibitörler üç tipte olmuştur: tiyoüre gibi kükürt bileşikleri, molibdat veya iyodür gibi oksijen anyonlar, ve kurşun, bizmut, kalay veya kadmiyum gibi ağır metaller. Daha yakın zamanlarda oleat ve bazı doymamış asitleri içeren organik bileşikler, bazı fonksiyonel çözeltiler için kullanılmıştır. Organik sülfür, tiyo bileşikleri ve selenyum ve talyum gibi

metaller, aminoboran ve borhidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplama çözeltilerini inhibe etmek için kullanılır [13].

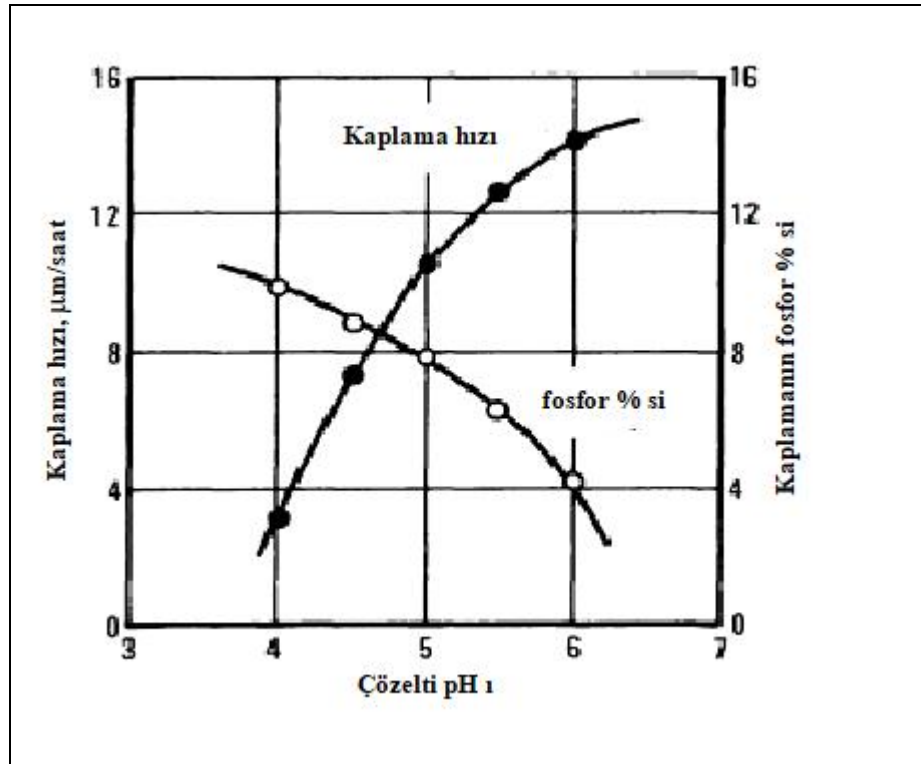
Akımsız nikel kaplama prosesi esnasında indirgenme, ortofosfit veya borat ve hidrojen iyonlarının yanısıra altlık malzemeden çözünen metalin yan ürünleri kaplama çözeltisinde birikmektedir. Bunlar, kaplama banyosunun performansını ve ömrünü etkileyebilir, yani yan ürünler kaplama hızını etkileyebilir ve kaplama tabakasının fosfor/bor oranını hafifçe yükseltebilir [4, 13].

Kaplama çözeltisinde nikel indirgendikçe, ortofosfit iyonu çözeltide birikir ve bazı noktalarda reaksiyona etki eder. Ortofosfit ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ) konsantrasyonu arttıkça kaplama hızında hafif bir düşüş ve kaplamanın fosfor içeriğinde hafif bir artış meydana gelir. Sonuç olarak, kaplama çözeltisinde ortofosfit birikimi, nikel fosfitin çökmesine ve kaba kaplama tabakalarına ve kaplama çözeltisinin kendiliğinden ayrışmasına neden olur. Ortofosfit iyonu ayrıca nikel ve fosfor ile birlikte yüksek gerilmeli, gözenekli bir tabaka oluşturarak birikir [13].

Metaborat iyonunun ( $\text{BO}_2^-$ ) borhidrürün redüksiyonundan veya borik asidin amino boranların indirgenmesinden gelen birikiminin akımsız nikel kaplama banyoları üzerinde çok az bir etkiye sahiptir. Hem borhidrür hem de aminoborat banyoları, kaplama hızında sadece hafif bir azalmaya yol açarak ve ayrışma olmadan sayısız yenilenme yoluyla çalıştırılmıştır. Aminoboran ile indirgenmiş çözeltiler ile borik asidin ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) çözünürlüğü muhtemelen aminin varlığında kompleks bir aminoboratin oluşumu yoluyla arttırılır [13].

İndirgenme reaksiyonu ile elde edilen hidrojen iyonları, ( $\text{H}^+$ ) kaplama banyosunun pH mın düşmesine neden olur. Bununla birlikte, üretilen hidrojen miktarı kullanılan indirgeyici ajana bağlıdır. Daha az verimli olduklarından hipofosfit ile indirgenmiş çözeltiler, bor bileşikleriyle indirgenmiş çözeltilerden daha fazla hidrojen iyonu üretme eğilimindedirler. Kaplama banyosunun pH ı hem çözelti hem de kaplamanın kompozisyonu üzerine güçlü bir etkiye sahiptir. Bu durum Şekil 2.4.'de gösterilmiş olup 82 °C'da 33 g/L nikel sülfat ve 20 g/L sodyum hipofosfit içeren bir banyoda

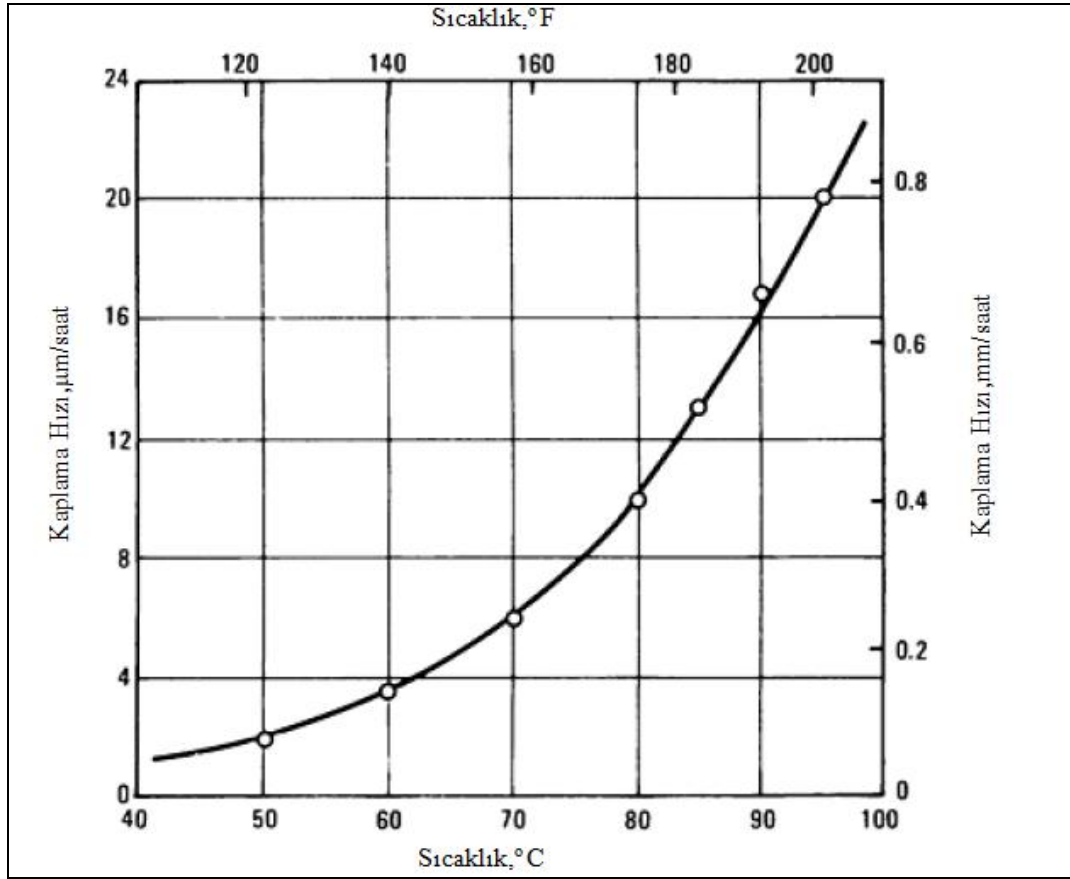
değişen çözelti pH değerlerinden kaynaklanan kaplama hızı ve fosfor içeriğine değinilmiştir [13].



Şekil 2.4. Çözelti pH'ının kaplama hızı ve kaplama fosfor içeriği üzerine etkisi [13].

### 2.3.6. Enerji

Akımsız kaplama için hazırlanan bir nikel çözeltisinde bulunan enerji veya ısı miktarı, kaplama hızını etkileyen en önemli değişkenlerden birisi olup kaplama banyosundaki sıcaklık, enerji içeriğinin bir ölçüsüdür. Sıcaklık, hipofosfit ile indirgenmiş asidik çözeltilerin kaplama hızı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Kaplama hızı, genellikle 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok düşüktür, ancak artan sıcaklıkla beraber hızlı bir şekilde artar. Bu durum, Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. Bor ile indirgenmiş çözeltilerde de kaplama hızına sıcaklığın etkisi benzerdir. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, akımsız nikel çözeltileri ayrışabilir, dolayısıyla çoğu çözeltiler için tercih edilen çalışma sıcaklık aralığı 85 ila 95 °C'dir [13].



Şekil 2.5. Çözelti sıcaklığının kaplama hızına etkisi (Hipofosfit banyosunda pH=5 değerinde deney yapılmıştır.) [13].

### 2.3.7. Akımsız Ni-kaplamaların uygulama alanları

Brenner ve Riddell 'in 1946'da akımsız Ni-kaplamayı keşfinden 70 yıl sonra, çeşitli endüstriyel uygulamaların zorunlu ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla akımsız kaplama işlemi bazı değişikliklere uğramıştır. Akımsız kaplama prosesi ile yapılan Ni-kaplamalar; elektronik, otomotiv, havacılık, tıp, petrokimya, gıda ve askeriye gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Akımsız Ni-kaplamaların bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olması; kaplamanın yüksek korozyon direnci, kaplama kalınlığının ve manyetik ve elektriksel özelliklerin üniformluğu gibi özelliklerin bir kombinasyonu ile açıklanabilir [14].

## **BÖLÜM 3. AKIMSIZ NİKEL ALAŞIM KAPLAMALAR**

Akımsız kaplama ile elde edilen Ni-alaşimleri, alaşım elementlerine göre sınıflandırılırlar. En yaygın olarak kullanılan ve üzerinde çalışılan, indirgeyici madde olarak hipofosfit kullanılarak elde edilen Ni-P alaşım kaplamadır. Akımsız Ni-B alaşimleri (borhidrür iyonu veya amino boranın indirgeyici madde olarak kullanıldığı) da endüstriyel gereksinimleri destekleyen çok ilginç özelliklere sahip ikinci en çok kullanılan akımsız Ni-alaşım kaplama türüdür. Ni-P alaşım kaplamalarla karşılaştırıldığında akımsız Ni-B kaplamaları daha yüksek bir sertlik (500-700 HV<sub>100</sub> dan 900 HV<sub>100</sub> a kadar), daha iyi aşınma ve çizilme dirençleri ve ümit verici elektriksel davranışlara sahiptir. Elektro-nikel kaplamalarla karşılaştırıldığında, akımsız Ni-B, homojen kaplama kalınlığı dağılımı konusunda çok daha üstün olup bu durum, karmaşık şekilli ve minyatür özellikli bileşenleri kaplarken önemli bir faktördür. Buna ek olarak, akımsız Ni-B kompozit kaplamalar, daha yüksek korozyon direnci, üstün mekanik özellikler ve dielektrik altlıklar (elektronik uygulamalar için önemli) gibi daha geniş bir malzeme yelpazesinde kaplama yapabilme kabiliyeti sunabilir [14].

Akımsız kaplamalar, kaplanmış formlarında amorf veya nano-kristalin yapıya sahip olurlar ve 300-400 °C sıcaklık aralığındaki ısıtılardan sonra kristalin Ni ve Ni<sub>3</sub>P çökeltileri oluşmaya başlar. Bu işlem, çökelti sertleşmesi yoluyla sertliğin artmasına ve bir dereceye kadar elektrokimyasal korozyon direncinin azalmasına yol açar [15].

### **3.1. Akımsız Ni-P Kaplamalar**

#### **3.1.1. Asidik banyoda Ni-P alaşım kaplamalar**



Sıcak asidik çözeltilerin alkali çözeltiler üzerinde birçok avantajı olduğu bulunmuştur. Sıcak asidik akımsız nikel kaplama banyoları neredeyse sadece nispeten kalın kaplamaların metaller üzerine biriktirilmesi için kullanılırlar. Asit çözeltilisinden elde edilen kaplamaların kalitesi nispeten daha yüksektir ve banyo çözeltisi kaplama işlemi esnasında daha kararlıdır. Bununla birlikte ısıtma (kristalizasyon) üzerine termal stabilite, çözeltiliye bağlı olmamalıdır kaplamadaki fosfor içeriği, özelliklerine göre kolaylıkla kontrol edilebilir. Bunlar alt sınıflara ayrılabilir:

1. % 3-5 P (Düşük Fosforlu) Kaplamalar; bu kaplamalar mükemmel aşınma direncine sahip olup yoğun kostik soda çözeltilerinde mükemmel korozyon direncine sahiptir.
2. % 6-9 P (Orta Fosforlu) Kaplamalar; Korozyona karşı koruma ve aşınma direnci birçok uygulama için yeteri kadar iyi olup kaplama banyoları ekonomiktir.
3. % 10-14 P (Yüksek Fosforlu) Kaplamalar; Bu tür kaplamalar çok sünek ve korozyona karşı dirençlidir. Özellikle klorürlere karşı korozyon direnci ve aynı zamanda mekanik gerilmeye sahiptir [4].

Tipik bir banyo bileşimi 33 g/L nikel sülfat, 20 g/L sodyum hipofosfit, 28 g/L laktik asit, 16 g/L sodyum süksinat ve 0,003 g/L kurşun ( $Pb^{+2}$ ) dir. Çalışma koşulları pH 5-6, sıcaklık 85-95 °C olup 25 µm/saat lik bir kaplama hızına müsade edilir [4].

### 3.1.2. Alkali banyoda Ni-P alaşım kaplama

Sıcak alkali Ni-P kaplamaları genellikle sodyum hipofosfit ile indirgenir. Tipik bir banyo bileşimi; 30 g/L nikel klorür, 10 g/L sodyum hipofosfit, 65 g/L amonyum sitrat ve 50 g/L amonyum klorürdür. Çalışma koşulları; pH 8-10, sıcaklık 80-90 °C olup 10 µm/saat lik bir kaplama hızına müsade eder [4]. Alkali çözeltilisinin ana dezavantajı, 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek kararsızlığıdır ki burada banyo pH'ı amonyak kaybı nedeniyle aniden düşer. Bu tür banyoların ana avantajı düşük sıcaklıklarda plastikler üzerine nikel kaplanabilmesidir, tipik banyo bileşimi 20 g/L nikel klorür, 24 g/L sodyum hipofosfit, 45 g/L sodyum sitrat ve 30 g/L

amonyum klorürdür. Çalışma koşulları pH 8-9, sıcaklık 30-40 °C olup 8 µm/saat lik bir kaplama hızına müsade eder. Kaplamalar, elektronik endüstrisi için iyi bir lehimlenebilirlik sağlar, bununla birlikte nispeten düşük korozyon direnci, çeliğe daha zayıf bir adhezyon ve yüksek pH değerlerinden dolayı alüminyumun işlenmesindeki zorluk, başlıca sınırlamalardır. Kaplama hızı sıcaklığa oldukça bağımlıdır ve bu nedenle alkali banyolarda kalın kaplamaların biriktirilmesi için çok az endüstriyel kullanım görülmüştür. Sıcak asidik hipofosfit ile indirgenmiş banyolar, çelik ve diğer metallerin kaplanmasında sıklıkla kullanılırken sıcak alkali hipofosfit banyoları plastikler ve metalik olmayan malzemelerin kaplanması için kullanılır. Banyoların ani ayrışması, akımsız nikel kaplamadaki en büyük sorundur ve bu prosesin maliyetinde bir artışa ve çevresel olarak tehlikeli atık ortaya çıkmasına neden olur. Banyoların normal ömrünü arttırmak için bu tür banyolara banyo dengeleyicileri ilave edilmiştir. Organik bir katkı maddesi olarak sodyum benzen sülfonatin berraklaştırmaya neden olduğu ve stabilize edici etkilere sahip olduğu ve iyi bir kaplama hızı ve üstün adhezyona sahip kaplama tabakası ürettiği bulunmuştur [4].

Yin ve ark., ağır metal  $Pb^{+2}$  iyon dengeleyicilerinin rolünden dolayı bu tür kompleks akımsız kaplama sistemini anlayabilmek için teorik bir model geliştirmiştir. Stern-Grahame elektriksel çift tabakasının yapısı ve kuantum mekaniğinin tünelleme teorisi, banyoda bulunan akımsız nikel kaplama mekanizması ve banyonun stabilitesini açıklamak için uygulanmıştır [4].

Xiao ve ark., stabilizör olarak  $Cd^{+2}$  ilavesi üzerinde çalışmışlardır. Düşük konsantrasyon aralıklarında Ni-P kaplamalarının kaplama hızı ve P-içeriği üzerinde ihmal edilemeyecek bir etkiye sahip olmasına rağmen akımsız nikel kaplama banyosunun stabilitesini önemli ölçüde arttırır [4].

Diğer çalışmalarda tiyoüre ve maleik asit ilavesi, akımsız nikel banyosunun stabilitesini önemli ölçüde arttırır. Buna ek olarak akımsız nikel kaplamalarda nano tane boyutu üzerinde bir etkisi vardır ve böylece kaplamaların korozyon direncini

arttırır. Kaplama banyosuna az miktarda yüzey aktif madde ilavesi, yüzey aktif madde içermeyen banyodan % 25 daha fazla kaplama hızını arttırır [4].

Ashasi-Sorkhabi ve ark., ilave edilen nadir toprak elementlerinin, asidik hipofosfit esaslı akımsız Ni-P kaplama banyosundaki etkilerini incelemiştir. Kaplama banyolarına optimum miktarda nadir toprak elementleri ilavesi, nadir bulunan toprak elementsiz banyoya kıyasla kaplama hızını arttırabilir ve kaplamanın mikroyapısını inceltir ve pürüzsüz, düzgün ve ayna vari kaplamalar üretebilir [4].

Yeni bir izotermal olmayan kaplama sistemi prosesi, 180 °C kadar yüksek altlık malzeme çalışma sıcaklığı altında akımsız nikel kaplamak için kullanılabilir ve elektroliti kötüleştirmeden, bozmadan ve banyonun ayrışmasını otomatik olarak hızlandırmadan artan bir kaplama hızı sağlar. Altlık malzemenin sıcaklığı arttıkça, kaplama hızı da artar. Bununla birlikte banyo sıcaklığının etkisi göz ardı edilemez, banyo sıcaklığı yüksek olduğunda kaplama banyosu “Cannizzaro” reaksiyonu ile ciddi bir şekilde tahrip edilir, bu izotermal olmayan yöntem, belirli koşullarda konvansiyonel izotermal yöntemden daha fazla kaplama hızlarının artmasını sağlar [4].

Srinivasan ve John, metal iyonlarının kaynağı olarak nikel metan sülfonat kullanarak yeni bir akımsız kaplama banyosu hazırlamışlardır. Sülfat iyonlarının yokluğu, akımsız nikel banyo çözeltisinin banyo ömrünü arttırmaktadır. Nikel sülfonatın daha yüksek çözünürlüğünden ötürü az miktarda nikel sülfonat, banyo yenilenmesi için gereklidir. Metal sülfonat anyonlarının konsantrasyonu, banyo yaşıyla artar. Yaşlanmış çözeltiye kalsiyum ilavesi, ortofosfitin selektif olarak uzaklaştırılmasına ve dolayısıyla akımsız nikel banyo ömrünün artmasına izin verecektir [4].

S.Y.Monir Vaghefi ve S.M.Monir Vaghefi, akımsız Ni-P kaplamalarının fosfor içeriğini tahmin etmek için iki gizli katmanı olan çok katmanlı ileriye beslemeli sinirsel ağ modeli geliştirmişlerdir. Bu model, çeşitli endüstrilerdeki Ni-P kaplamalarının fosfor içeriğini ayarlamak için kullanılabilir ve aynı grup, ayrıca

akımsız Ni-P kaplamalarının sertliğini ayarlamak için de bir işlemi modellemiştir [4].

### **3.2. Akımsız Ni-B Kaplamalar**

#### **3.2.1. Asidik banyoda Ni-B alaşım kaplama**

Bu tür banyolarda DMAB, genellikle bor içeriklerinin % 0.1 ila % 4 arasında değişen akımsız Ni-B kaplamaları için asidik banyoda indirgeyici bir madde olarak kullanılır. Sıcak asidik banyonun başlıca avantajı, onun kararlılığıdır ve bu banyoda elde edilen kaplama ~1350 °C'lik çok yüksek bir ergime noktasına sahiptir. Endüstriyel aşınma uygulamalarında nikel-fosfor unkinden daha yüksek olan sertlikleri için kullanılırlar. Bor oranı % 1 den büyük olduğu zaman iyi lehimleme ve ultrasonik bağlanma özelliklerine sahiptirler. Bor, genellikle alkil amin ile bir miktar hızlandırıcı kullanılarak % 5 e kadar indirgenebilir. Tipik bir banyo bileşimi 30 g/L nikel klorür, 3 g/L DMAB, 20 g/L sodyum asetat, 20 g/L sodyum süksinat ve 10 g/L sodyum sitrattır. Çalışma koşulları; pH 5-6, sıcaklık 50-60 °C olup 15-20 µm/saat lik bir kaplama hızı verir [4].

#### **3.2.2. Alkali banyoda Ni-B alaşım kaplama**

Alkali akımsız Ni-B kaplamanın bor içeriği, indirgeyici ajanların sırasıyla amino boran (N-alkil amino boranlar) ve sodyum bor hidrür olduğu zaman ağırlıkça % 0.2 ila 4 ve ağırlıkça % 4 ila 7 aralığında olmaktadır. Bu banyolar genellikle 20-90 °C sıcaklık aralığında çalışırlar, çoğunlukla alkali Ni-B serin banyolar tercih edilmiştir çünkü yüksek sıcaklıklarda kaplama banyosu kararsız hale gelir ve endüstriyel kullanımı sınırlıdır. Bu alkilamin boran banyoları genellikle çok daha yavaş bir kaplama hızına sahiptir. EDA gibi kompleks yapıcı ajanlar, nikel hidroksitin çökmesini kontrol etmek için kullanılırlar. Tipik bir alkali banyo bileşimi; 30 g/L nikel klorür, 60 g/L etilendiamin, 1,2 g/L sodyum borhidrür, 0,07 g/L talyum nitrat ve 40 g/L sodyum hidroksittir çalışma koşulları; pH 14, sıcaklık 90 °C olup 20-25 µm/saat lik bir kaplama hızına müsade eder [4].

Tipik bir alkali soğuk banyo bileşimi; 30 g/L nikel sülfat, 3 g/L DMAB, 15 g/L amonyum sitrat, 15 g/L amonyum klorür ve 0,0002 g/L 2-metkaptobenzotiyazol dür. Çalışma koşulları; pH  $\geq$  7,5, sıcaklık 25-35 °C olup 7-12  $\mu$ m/saatlik bir kaplama hızına müsade eder. Bor hidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamalarının başlıca avantajı, kaplanmış koşullarda sertlik ve üstün aşınma dirençleridir [4].

Dervos ve ark., yarım saatten daha kısa sürede ve normalde birkaç aylık süreçleri gerektiren geleneksel yaklaşımlarla yüzey sertlik değerlerine yol açan inert bir atmosferde ısıtma gerektiren bir vakum ısıtma tekniği önermiştir yüksek vakum ortamında 5 dakikalık ısıtma işlemi, bazı durumlarda sert krom kaplamanın çevreye zararlı atıkları olmaksızın lokal olarak 200 HV'a ulaşılan krom a eşdeğer yüzey mikrosertliği ile sonuçlanır yöntem, sert krom kaplamaların yerini alması gereken çeşitli endüstrilerde kullanılabilir [4].

Kanta ve ark.; % 95 Ar ve % 5 H<sub>2</sub> ortamında ve 400 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtma işlemleri ve termokimyasal işlemler de dahil olmak üzere farklı son işlemlere sahip yumuşak çelik üzerine akımsız Ni-B kaplamayı incelemiştir termokimyasal işlem, azot esaslı bir atmosferde 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ve amonyak ile muamele edildikten sonra gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve termokimyasal işlemlerden sonra Ni-B kaplamalar kristalleşir ve bu durum kaplamalarda nikel ve nikel borürler üretmiştir [4].

Aynı yazarlar, Ni-P kaplamanın dış katmanı tarafından korunan sırasıyla çelik altlık ve özel olarak hazırlanmış alüminyum altlık üzerine Ni-P ve Ni-B sistemini hazırlamışlar ve Ni-B dan daha düz bir yüzey ve daha soy elektrokimyasal davranış bulmuşlardır. Ayrıca nanokristalin akımsız Ni-B kaplamaları yumuşak çelik altlıklar üzerine kaplamaların aşınma ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için sentezlenmiştir [4].

### 3.3. Polialaşım Kaplamalar

İlave metal elementlerinin akımsız kaplamalara dahil edilmesi; kimyasal, mekanik, fiziksel, manyetik ve diğer elde edilebilir özelliklerin iyileştirilmesinin önemli bir aracı olabilirler [16]. Akımsız kaplama yöntemi, alaşımlı kaplamaların kaplanması için hassas proseslerden biridir. Üçlü ve dörtlü alaşımlar literatürde polialaşım olarak adlandırılmaktadır [4].

Ni-Co-P, Ni-Fe-P ve Ni-Co-Fe-P nin bazı alaşımları üstün manyetik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek koerziviteli filmler yüksek yoğunluklu kayıtlar için benimsenmiş olup düşük koerziviteli alaşımlar ise yüksek hızlı bilgisayarlar için öne sürülmüştür. Üçlü bir alaşım olan Ni-Cu-P (%1 Cu), standart Ni-P alaşımına kıyasla yüksek korozyon direncine ve yüksek sünekliğe sahiptir. Molibden içeren üçlü alaşım (Ni-Mo-B) iyi bir lehmlenebilirliğe sahiptir (% 17 atom Mo, % 0.3 atom B) ve non-ferromanyetikliği, onun elektronik endüstrisinde özellikle kullanışlı olmasını sağlar. Tungsten (% 10 atom W) içeren üçlü alaşımlar, sertlik ve korozyon direncinde bir artış sağlar ve % 40 a kadar kalay içeren alaşımlar, iyi korozyon dirençli malzemeler olarak göz önünde tutulur. Genellikle polialaşım, eşsiz kimyasal ve yüksek sıcaklık direnci veya elektriksel, manyetik veya non-manyetik özelliklerin gerekli olduğu uygulamaları bulurlar. Arzu edilen fiziksel ve mekanik uygulamalar için farklı alaşımlar kaplanır ve alaşım seçimi; uygulamalara ve ekonomik hususlara bağlıdır. Akımsız kaplanan alaşımların özellikleri ve metalik non-metalik alaşım kaplamaların türleri Tablo 3.1.'de verilmiştir [4].

Tablo 3.1. Akımsız metalik alaşım kaplamaların karakteristikleri ve türleri [4].

Kullanım	Alaşım Tipleri
Korozyondan korunma	Ni-P, Ni-P-Mo, Ni-Sn-P, Co-P, Co-P-Mo, Ni-Cu-P
Aşınma direnci	Ni-B, Ni-B-Tl, Ni-B-Mo, Ni-B-Sn, Co-P, Co-P-W, Co-B; Ni-P-SiC, Ni-P-WC (dispersiyon)
Manyetik	Au-Ni, Au-Co; Ni-Co-P, Ni-Co-B, Ni-Fe-P
Lehmlenebilirlik	Sn-Pb, Ni-P
Yüksek sıcaklık	Co-W-B, Ni-Re-P
Difüzyon Bariyeri	Ni-P

Üçüncü elementin Ni-P kaplamada birlikte birikimi, kaplamanın özelliklerini etkiler. Akımsız Ni-P kaplamaya Cu veya Sn gibi elementlerin dahil edilmesi, kaplamanın amorf halinin termal stabilitesini artırır, paramanyetik davranışın korunmasını sağlar ve kaplamanın korozyon direncini artırır. Kaplamadaki Cu içeriği ağırlıkça % 17,2 olduğunda, Ni-Cu-P kaplamalarının ani korozyon performansı optimum seviyededir. Ni-Cu-P sistemine Cu ilavesi, Ni'nin selektif olarak çözünmesini hızlandırmakta ve böylelikle kaplamanın yüzey tabakasında P ve Cu elementlerinin zenginleşmesine neden olmaktadır. Pasivasyon tabakası, Ni'nin çözünmesini ve Ni-Cu-P kaplamanın korozyon direncini artırarak tüm çözeltiliye doğru Ni<sup>+2</sup> difüzyonunu engeller, bu kaplama sadece pratik baca gazı yoğunlaşması için değil, aynı zamanda ısı eşanjörlerindeki potansiyel uygulamalar içinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak yumuşak çelik Ni-Cu-P/Ti/TiN üzerindeki hibrit çok katmanlı kaplamalar, yumuşak çelik üzerindeki sadece Ni-Cu-P ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayısı ve nano-sertlik bakımından iyileştirilmiş bir mekanik davranışa sahiptir bu nedenle hibrit çok katmanlı kaplamaların bu tipleri, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerin aynı anda iyileştirilmesi için prospektife sahip olabilirler [4]. Yüksek fosforlu (P ≥ kütle % 10) kaplamalara Sn (kütle % 1-2) veya Cu (kütle % 3-4) ilavesi amorf akımsız Ni-P kaplamalarının kristallenme sıcaklığını artırır. Yuan ve ark., ultra yüksek yoğunluklu manyetik kayıtlar için anodik alümina membranında büyük ölçekli ve üniform, akımsız Ni-W-P alaşımlı nanotel dizileri üretmeyi başarmıştır ayrıca Ni-P kaplamaya W ilavesi, termal stabiliteyi ve mekanik özellikleri etkili bir şekilde geliştirmiştir [4].

Ni-W-P kaplama banyosuna bakır veya kalay ilavesi, artan kristalinite ile Ni-W-Cu-P ve Ni-W-Sn-P dördü kaplamalara neden olmuştur. Akımsız Ni-W-P kaplama sistemi, bir depolama konteynırını biyodizel ile korozyon saldırılardan koruyan potansiyel bir malzeme olarak kullanılabilir. Başka bir çalışmada Ni-W-P sisteminde lazerle yüzey işlemi, kalıntı amorf yapıya sahip nanokristalin Ni-fazı ve Ni<sub>3</sub>P çökeltisi üretmiştir kaplamaların korozyon performansı lazer yüzey işlemi ile büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Porozite, bireysel fazların bütünleşik yoğunluk oranları, fazların tane boyutları, mikrogerilme ve kalıntı gerilme de göz önünde bulundurulmuştur. Lazer parametrelerinin seçimi; kaplama kalınlığına, alaşım

özelliklerine vs. bağlıdır [4]. Wang, kompleks yapıcı bir ajan olarak sodyum sitrat ve bir tampon madde olarak borik asit kullanarak akımsız Ni-Fe-P alaşımlarını akımsız biriktirmiştir. Burada demir sülfatın varlığının alaşımın biriktirilmesi üzerinde engelleyici bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur kaplamalardaki demir % si kesinlikle yüksek değerlere ulaşmamıştır nitekim % 15,6 dan daha az olduğu gözlemlenmiştir [4].

Kaplamaların mekanik özellikleri Fe içeriği arttıkça ve P içeriği azaldıkça iyileştirilir. Üçlü akımsız Ni-Zn-P alaşım kaplama, yeni bir tip kurşunsuz lehim ve Ni-8Zn-8P kaplama filmi ile reaksiyona giren Alt Yumru Metalizasyonu (UBM) olarak kullanılmış ve Ni-8Zn-8P kaplama filmi, Ni-P kaplama filminden daha iyi termal stabilite göstermiştir. Bu üçlü Ni-Zn-P kaplama filmi, UBM uygulaması için geleneksel olarak kullanılan Ni-P veya Au/NiP film için bir alternatif olabilir [4].

Duhin ve ark., Pd-sitrat ile aktive olan aminopropiltrioksolan (APTS) kullanarak p-tipi Si (100) üzerinde Ni-alaşımlarının (Ni-P, Ni-W-P, Ni-W-B) akımsız kaplanması ile NiSi kontaklarını geliştirmek için yeni bir yöntem önermiştir. Ni-akımsız kaplama, NiSi ince katmanlarının geliştirilmesi için uygulanabilir. APTS aktivasyon prosesleri ile akımsız kaplama ve ilişkili silanizasyon sıvı fazdan yapılabilir bu işlem nispeten basit olup karmaşık vakum kaplama sistemi gerektirmez sonuç olarak buharlaştırma ve püskürtme tekniğine kıyasla daha basit ve daha düşük maliyetli bir işlem sunar. Bununla birlikte geliştirilmiş özelliklere sahip tabakalar elde etmek için daha fazla optimizasyona ihtiyaç duyulması gerekir [4].

Pang ve ark.,  $\gamma$ -aminopropiltrioksi silan (APTES) kullanarak, uçucu kül senosferleri (FACs) üzerindeki akımsız Ni-Co-P kaplama için bir ön işlem hazırlamış ve bu da alaşım kaplamaların sürekliliğini ve üniformluğunu önemli ölçüde arttırmıştır. Kaplama hızı, NiSO<sub>4</sub>/CoSO<sub>4</sub> molar oranına, sodyum hipfosfit konsantrasyonuna ve kaplama banyosunun pH na bağlıdır ve Ni<sup>+2</sup>/Co<sup>+2</sup> molar oranı arttıkça, akımsız Ni-Co-P kaplamalarının kaplama hızının arttığı bulunmuştur. NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> konsantrasyonunun ve pH ın artışı da katmanların kaplama hızını



arttırabilir. Kaplanmış konumdaki Ni-Co-P amorf fazı sinterleme sıcaklığındaki artış ile kristal fazlara dönüşmüştür. Buna ek olarak, kompozitin yumuşak manyetik özellikleri kaplamaların kobalt içeriği ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça daha iyi olur. Ticari Fe-3% Si elektrik çeliğinde akımsız kaplama ile çekirdek kaybını azaltmak için yeni bir ticari yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, elektrik çeliğinin yüzeyine manyetik ince filmin akımsız kaplamasını içermektedir film yapısı amorf olup kütlece % 56-59 Ni, % 32-35 Co ve % 8-10 P değerlerinden oluşmuştur. Elektrik çeliğinin çekirdek kaybını, akımsız Ni-Co-P kaplama kullanarak azaltmak mümkündür. 0.3 T (manyetik akı yoğunluğu) de manyetize edilen 1 m kalınlığındaki Ni-Co-P ile çekirdek kaybı azalması elde edilmiştir [4].

## **BÖLÜM 4. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ**

Akimsız Ni-biriktirme prosesi, değişen kimyasal kompozisyonlarda P/B alaşımı üretmek üzere kullanılan hassas bir yöntemdir. Formülasyona ve işlem kimyasına bağlı olarak, film kompozisyonları fosfor için ağırlıkça % 2 ila 14 ve bor için % 0,1 ila 10 arasında değişmektedir. Alaşım içeriğindeki bu değişim, önemli avantajlara sahiptir [4].

Kaplanmış konumda Ni-P alaşımları; üniform, sert, nispeten kırılğan, kaygan ve kolaylıkla lehimlenebilir ve korozyona oldukça dayanıklıdır. Bu özelliklerin kombinasyonu, kaplamaları birçok ciddi uygulamalar için oldukça uygun hale getirir ve çoğunlukla daha pahalı ve daha az bulunan alaşımların yerine kullanılmasına müsaade eder. Ni-B alaşım kaplamaların özellikleri çoğunlukla birkaç farklılığa sahip Ni-P kaplamaların özellikleriyle benzerdir [4].

Isıl işlem görmüş Ni-B alaşım kaplamalarının sertliği sert krom kaplamalara kıyasla oldukça yüksek olup aşınma ve abrazyona karşı oldukça dirençlidir. Ni-B kaplama filmleri, Ni-P kaplamalardan daha pahalıdır ancak korozyon direnci nispeten daha zayıftır. Akimsız Ni-P/B kaplamalarının tipik fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 4.1.'de özetlenmiştir [4].

Tablo 4.1. Ni-B / P Akımsız Kaplamalarının Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri [4].

Özellik	3-4% P	6-9% P	11-12% P	0.5-1% B	3-5% B
Yapı	Mikrokristalin	Mikrokristalin ve amorf karışımı	Amorf	Kristalin	Mikrokristalin ve amorf karışımı
İç gerilme (MPa)	-10	+40	-20	+500	+110
Likidüs (°C)	1275	1000	880	1440	1170
Yoğunluk (gm/cm <sup>3</sup> )	8,6	8,1	7,8	8,6	8,25
Termal genişleme katsayısı (mm/m.°C)	12,4	13	12	-	12,1
Elektrik direnci (ohm.cm)	30	75	100	10	89
Termal iletkenlik (W/cm.K)	0,6	0,05	0,08	-	-
Özgül Isı (J/kg.K)	1000	-	460	-	-
Manyetik Koerzivite (A/m)	10000	110	0	-	-
Çekme Mukavemeti (MPa)	300	900	800	-	110
Süneklik (% uzama)	0,7	0,7	1,5	-	0,2
Elastisite Modülü (GPa)	130	100-120	170	-	120

## 4.1. Fiziksel Özellikler

### 4.1.1. Kaplama üniformluğu

Bu, önemli bir fiziksel özellik olup akımsız Ni-kaplama prosesinin önemli bir avantajıdır. Kompleks geometrilere ve şekillere sahip olan parçalarda üniform kalınlık elde etme kabiliyeti bulunmaktadır. Tipik olarak elektro kaplama ile ilgili

olan akım yoğunluğu faktörü burada etkili değildir; bu nedenle keskin kenarlar, derin girintiler ve ücra noktalar akımsız nikel kaplama prosesi ile üniform kalınlığa sahip olacak şekilde kolayca kaplanır. Elektro kaplama prosesi, projeksiyonlarda aşırı birikmeye ve kenarlara neden olur ve son zımparalama işlemi gerekebilir. Akımsız biriktirme prosesi, bu dezavantajları önler [4].

#### 4.1.2. Yapı

Akımsız Ni-P kaplamalar, düşük ve orta fosfor düzeyinde amorf ve mikrokristalin nikel karışımıdır, ancak fosfor içeriği yüksek olduğunda tamamen amorf yapıya sahip olur. 800 °C'e ısıtıldıktan sonra kaplamaların nihai ürünlerinin hepsi Ni<sub>3</sub>P ve ymk nikel, kararlı fazıdır. Kararlı Ni<sub>3</sub>P fazının oluşumundan önce orta ve yüksek fosfor içerikli NiP<sub>2</sub> ve Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> gibi ara seviyelerde metastabil fazlar oluşabilir. Ni-P, 220-260 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapısını değiştirmeye başlar ve kaplama yapısı kristalleşmeye başlar ve amorf yapısını kaybeder. Nikel fosfit (Ni<sub>3</sub>P), sıcaklık 320 °C'nin üzerine çıktığı zaman ilk olarak alaşım içerisinde oluşur. Yüksek korozyon direnci, sertlik ve aşınma direnci beklenen sıcaklıkta 400 °C'de 1 saat ısıtıldıktan sonra maksimum kristalize yapıya ulaşılır. % 9 dan fazla fosfor içeren kaplamalarda Ni<sub>3</sub>P matriksi oluşurken neredeyse saf nikel, düşük fosfor içeriğine sahip kaplamalardaki baskın fazdır. Isıl işlem uygulanan numunelerde oksit tabakası havayla birleştiğinden dolayı mavi renkten sakınmak için, vakum fırınında tutulmalıdır. Isıl işlem gören numune daha yüksek sertlik ve aşınma direnci sağlar ancak korozyona karşı direnci azalır [4].

Ni-B akımsız kaplamalarda, ticari kaplama % 5 B içerir ve Ni-P kaplamaların aksine Ni-B (Ni<sub>2</sub>B) karışık camsı yapı ile kristalin nikel içerir. Bu kaplamalar, karışık kristalin ve amorf yapı içerir. Ni-P kaplama gibi Ni-B kaplama da nikel borür partikülleri (Ni<sub>3</sub>B) nin oluşturduğu 250 °C'nin üzerinde kristallenmeye başlar ve 370-380 °C'de kaplama kristalleşir. Sonuç olarak Ni-B alaşımı, intermetalik bileşikler (özellikle Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B) den oluşmaktadır [4].

### 4.1.3. Yoğunluk

Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların yoğunluğu, aynı alaşım içeriğine benzerlik gösterir. Bu, fosfor/bor içeriği ile ters orantılıdır. Yoğunluk değeri,  $8,5 \text{ g/cm}^3$  (düşük P-lu) ile  $7,75 \text{ g/cm}^3$  (yüksek P-lu) aralığında değişirken, % 5 B için bu değer  $8,25 \text{ g/cm}^3$  tür [4].

### 4.1.4. Ergime noktası

Akımsız Ni-P kaplamaları kesin bir ergime noktasına sahip olmayıp elektrolitik olarak kaplanan nikelde farklı olarak bir ergime aralığına sahiptir. Saf nikel,  $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir ergime noktasına sahiptir, ancak Ni-P kaplamadaki P-içeriği arttıkça kaplama daha düşük sıcaklıklarda yumuşamaya başlar. % 11 P içeren akımsız Ni-P kaplamaları en düşük ergime noktasına sahip olup  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Düşük fosforlu kaplamalar (% 3 ten daha az P-lu)  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında en yüksek ergime noktasında sahiptir. Ni-B kaplamaların ergime noktası nispeten daha yüksektir. Sodyum borhidrür ile indirgenmiş % 5 B içeren akımsız Ni-B kaplama  $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir ergime noktasına sahipken, DMAB ile indirgenen banyolarda ise yaklaşık  $1350\text{-}1360 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [4].

### 4.1.5. Elektriksel direnç

Akımsız nikel kaplama alaşımlarının elektrik direnci saf nikelde daha yüksektir. Saf nikelin özgül direnci  $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm}$  dir. Fosfor içeriği arttıkça elektriksel direnç de artar ve kaplama koşullarına bağlı olarak  $30\text{-}100 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm}$  olur. Akımsız Ni-P kaplamalara uygulanan ısıtma işlemi, kaplamaların iletkenliğini artırabilir ve elektriksel direnci etkiler. % 9 P lu Ni-P kaplamanın elektriksel direnci kaplanmış konumda  $89 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm}$  iken ısıtma işlemi sonrasında bu değer  $43 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm}$  olur. Ni-B akımsız kaplamaların elektriksel direnç özelliği, Ni-P kaplamaların elektriksel direnç özelliği ile benzer olup % 5 B-lu Ni-B kaplama için bu değer  $89 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.m}$  dir. Ni-B kaplamaların başlıca uygulama alanları düşük elektriksel direnç gösteren endüstrilerdir [4].

#### 4.1.6. Manyetik özellikler

Akımsız Ni-kaplama için yegane en geniş uygulama, bilgisayar bellek diskleri için bir alt katmandır. Bu uygulamanın gerekliliklerini yerine getirmek için 250-300 °C'lik bir sıcaklıkta 1 saatlik pişirme çevrimleri sonrasında dahi kaplamanın manyetik olmaması gerekir bunun için birden fazla pişirme aşaması şarttır. Bu yüksek fosfor içerikli kaplamanın manyetik özelliği en önemli bir fiziksel özellik olmakla beraber ağırlıkça >% 10,5 P oranları ile elde edilebilir. Yüksek pişirme sıcaklığında mikrokristalin ve homojen tane boyutlarının muhafaza edilmesi, kaplamaların termo-manyetik özelliklerini sağlamak için anahtar gereksinimlerdir. Ni-P kaplama, non-manyetik bir özelliğe sahip iken, Ni-B kaplamalar doğada çok zayıf olarak ferromanyetik özelliğe sahiptir. Yeterince yüksek fosfor içeriğine sahip olan akımsız nikel, amorf yapıda ve bu nedenle de non-manyetik özelliktedir ve genel olarak manyetik kaplamalar için bir alt tabaka olarak kullanılır, bu tür depolama sistemleri, okuma/yazma kafaları ile depolama ortamı arasında en alt düzeyde ayırım yapılmasına ihtiyaç duyulması nedeniyle zorlu bir tribolojik ortamı temsil etmektedir [4].

#### 4.2. Mekanik Özellikler

Mekanik özellikler esas olarak kaplamadaki fosfor/bor içeriğine göre değişir. Kaplamalar normal olarak yüksek mukavemetli olup sınırlı süneklığe ve yüksek elastisite modülüne sahiptirler. Ticari kaplamaların maksimum çekme mukavemeti 700 MPa'ı aşar ve kaplamaların hasara uğramadan yüklenmeye karşı dayanıklı olmasını sağlar [4].

##### 4.2.1. İç gerilme

Akımsız Ni-kaplamalardaki iç gerilme, kaplama kompozisyonunun ana fonksiyonudur. Daha düşük fosfor içerikli kaplamalarda, kaplama tabakası ile altlık malzeme arasındaki termal genişleme farkından dolayı, 15-45 MPa'lık çekme gerilmeleri ortaya çıkar. Bu tür kaplamalardaki gerilmelerin yüksek olması, çatlak

oluşumunu ve poroziteyi artırır. 220 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısı işlem esnasındaki yapısal değişiklikler, akımsız nikel kaplamalarının hacimsel olarak % 6 ya kadar azalmasına neden olur. Bu, çekme mukavemetini arttırırken basma mukavemetini azaltır. Kaplama tabakasının gerilmesi, ortofosfatların veya ağır metallerin birlikte biriktirilmesinin yanı sıra kaplama çözeltisinde aşırı kompleks yapıcı ajanların bulunmasıyla da arttırılabilir. Düşük miktarlarda bazı metaller bile gerilmeye ciddi bir artış meydana getirebilir, yüksek iç gerilme seviyeleri, kaplamaların sünekliğini de azaltır [4].

#### 4.2.2. Süneklik

Akımsız Ni-P kaplamaların sünekliği de kompozisyona bağlı olarak değişir. Kompozitlerin birlikte biriktirilmesi, kaplamaların özelliklerini etkileyecektir. Nispeten yüksek fosfor içeriğine sahip kaplanmış (ısı işlem uygulanmamış) koşullardaki kaplama tabakaları, % 1-1,5 arasında (uzama kadar) bir sünekliğe sahiptir. Bu, çoğu mühendislik malzemesinden daha az bir sünekliğe sahip olmasına rağmen, birçok kaplama uygulaması için yeterlidir. İnce film kaplamalar, kırılma olmaksızın kendilerinin etrafında tamamen eğilip bükülebilir. Bununla birlikte düşük fosfor ile süneklik büyük ölçüde azaltılır ve sifıra yaklaşabilir. Akımsız Ni-B kaplamanın sünekliği, yüksek fosfor içerikli Ni-P kaplamalarının 1/5 i kadardır (% 0,2). Bununla birlikte, ısı işleminin bu kaplamalar üzerinde sınırlı bir etkisi vardır [4].

#### 4.2.3. Çekme mukavemeti

Ni-P kaplamalarının çekme mukavemeti değeri, Ni-B kaplamalarından daha yüksektir. Kaplanmış konumda düşük fosfor içerikli Ni-B kaplamalar için bu değer 450-500 MPa arasında değişir. Isıl işlem görmüş Ni-P, kaplanmış konumdaki haline göre daha düşük bir çekme mukavemeti değerine sahiptir ancak sertlik değeri ısı işlemle birlikte artar. Bu değer, 200-300 MPa olarak tespit edilmiştir [4].

#### 4.2.4. Sertlik

Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalarının kaplanmış konumdaki sertlikleri (Tablo 4.2.) [4] pek çok sertleştirilmiş alaşımlı çeliklerinkine eş değerdedir. Bu durum, tipik olarak 150-400 HV<sub>0.1</sub> değerlerine sahip elektrolitik olarak kaplanan nikelin aksine tam tersidir. EN-kaplamalar, krom ile kıyaslanabilecek derecede sertliklere çıkarmak için ısıtılma tabii tutulabilir. Maksimum sertlik yaklaşık olarak 400 °C sıcaklıkta 1 saatte veya 260 °C sıcaklıkta 10 saatte elde edilebilir. EN-kaplamaları, yüksek sıcaklıktaki servis koşullarında sertliklerini koruyabilme kabiliyeti, fosfor veya bor içeriklerinin artmasıyla artar, ancak 385 °C'nin üzerinde hızlı bir şekilde azalır [4].

Ni-B kaplamaları, yüksek sıcaklıklarda aşınmaya daha iyi direnme eğilimindedir ve bu nedenle bu koşullar altında daha yaygın şekilde kullanılırlar. Fosfor/bor içeriği açısından, kaplanmış ve ısıtılma uygulanmış koşullardaki akımsız nikel kaplamaların sertliği Tablo 4.2.'de karşılaştırılmıştır [4].

Yan ve ark., akımsız kaplama banyosunda laktik asit/asetik asit oranını değiştirerek kaplanmış konumda % 8 P-oranına sahip 910 HV<sub>0.1</sub> gibi yüksek sertlik değerinde bir kaplama geliştirmiş ve buna bağlı olarak da yüksek aşınma direnci elde edilmiştir [4].

Tablo 4.2. Akımsız Ni-kaplamaların sertlik değerleri [4].

Fosfor/Bor İçeriği	Kaplanmış halde	Isıtılma uygulanmış halde (400 °C, 1 saat)
% 2-3 P	650	1200
% 6-9 P	620	1100
% 10-12 P	520	1050
% 1-5 B	700	1280
% 5-10 B	570	1120

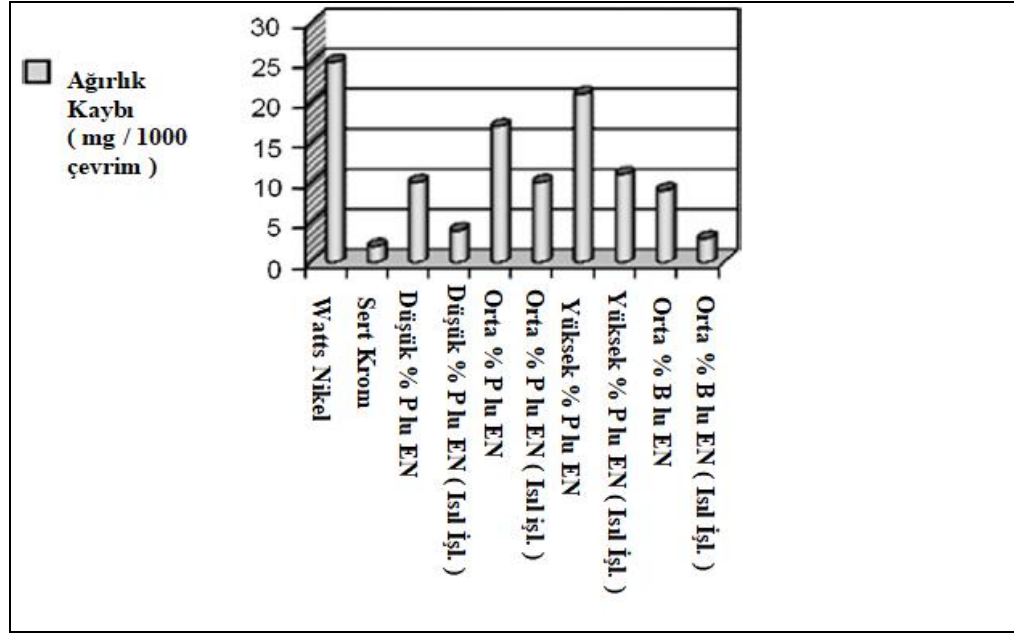


#### 4.2.5. Lehimlenebilirlik

Akımsız Ni-P kaplamaları, Ni-B kaplamalara göre nispeten kolay bir şekilde lehimlenebilir. Bu tür akımsız kaplamalar, alüminyum gibi hafif metallerin lehimlenmesini kolaylaştırmak için elektronik uygulamalarda kullanılır. Reçine ile hafif bir şekilde aktive edilmiş flaks (RMA) geleneksel Sn-Pb lehimi ile birlikte en yaygın olanıdır. Komponentin 100 °C civarındaki ön sıcaklığı, birleştirmenin kolaylığını ve hızını artırır ve bu flaks sadece kaplama yüzeyini ıslatmak için gereklidir [4].

#### 4.2.6. Aşınma direnci

Akımsız nikel, çökelti sertleştirilmiş şartlarda aşınma uygulamalarında en çok kullanılan malzeme olup yüksek sertlik ve aşınma direnci ile karakterize edilir. Isıl işlemlerle birlikte bu özellikler daha da artırılabilir. Bir saat süreyle 400 °C'de ısıtma işlemi, sertlik ve aşınma direncinde 'sert' krom kaplamaları ile karşılaştırılabilir optimal sertliği sağlar. 290 °C civarındaki sıcaklıklarda uzun süre uygulanan ısıl işlemler (30-40 hafta) 1700-2000 HV<sub>0.1</sub> aralığında sertlik değerleri meydana getirebilir. Bu düşük sıcaklıktaki işlemler, daha yüksek sıcaklıktaki işlemlerden daha ince bir nikel borür dağılımına ve altlık malzeme demir bazlı bir alaşım olduğunda kaplamanın içindeki demir borürler (Fe<sub>2</sub>B ve Fe<sub>3</sub>C<sub>0.2</sub>B<sub>0.8</sub> gibi) in oluşumuna neden olur [4]. Şekil 4.1., düşük fosforun yüksek fosfordan daha iyi olduğunu ve ısıl işlem görmüş Ni-B kaplamanın sert kromla kıyaslanabilir aşınma direncine sahip olduğunu göstermektedir [4].



Şekil 4.1. Çeşitli kaplamaların Taber Aşınma Direnci [4].

Sahoo; banyo sıcaklığı, nikel kaynağı çözeltilisinin konsantrasyonu, indirgeyici ajanın konsantrasyonu ve tavlama sıcaklığı gibi dört proses parametresine sahip L27 Taguchi ortogonal dizaynına dayanan minimum aşınma için kaplama prosesi parametrelerini optimize etmiştir. Buradaki sonuç, tavlama sıcaklığı ve banyo sıcaklığının aşınma özelliklerini kontrol etmede en önemli etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır [4].

Banyo sıcaklığı ile nikel kaynağı çözeltilisinin konsantrasyonunun etkileşimi, birtakım önemli etkilere sahiptir. Kendiliğinden birleştirilmiş Ni, Cu ve Ni-P kaplamalarındaki aşınma performansı, sürtünme yüzeylerinde akımsız Ni-P kaplama ile incelenmiştir. Sürtünme esnasındaki akımsız Ni-P kaplama, Cu/Cu ve Ni/Ni sürtünme sistemlerindeki transfer partiküllerinin büyümesini artırır [4].

Kaplama malzemesinin inklüzyonu nedeniyle partiküllerin orijinal yüzeyden daha sert olduğu görülmüştür. Sürtünme esnasındaki kaplama ile birleştirilmiş transfer partiküllerinin büyümesindeki artışın sebebi de budur [4].

Hem korozyon hem de aşınma direnci için akımsız Ni-kaplamaların en geniş kullanım alanı, sıvıların veya gazların akışını kontrol eden vanalardır. Akımsız

Ni-kaplamaların aşınma uygulamalarındaki diğer kullanımları; alüminyum piston kafaları, uçak motor milleri, uçak endüstrisindeki gaz türbinleri ve motor montajı bileşenleri ve diferansiyel pinyon bilyalı miller, yakıt enjektörleri, yuvarlak başlıklı vidalar, disk fren pistonları, transmisyon itme pulları, mafsal pimleri ve hortum kuplajı gibi otomotiv parçalarını içermektedir [4].

Madencilik uygulamalarında ve abrazif aşındırıcı koşulların hakim olduğu bağlantılı malzeme taşıma ekipmanlarında sert krom kaplama yerine akımsız nikel kaplama kullanılmıştır. Akımsız Ni-kaplamanın çok önemli bir uygulaması aşınmış yüzeylerin kurtarılmasıdır çünkü özellikle sadece belirli alanları kaplamak mümkündür. Bu yüzden neredeyse hiç işleme veya taşlama işlemleri gerektirmez [4].

#### 4.2.7. Sürtünme özellikleri

Bu özellikler, krom kaplamalara benzer şekilde fosfor/bor oranlarına ve uygulanan ısı işlemlere göre değişiklik gösterir. Fosfor içeriği kaplamaya doğal yağlayıcılık sağlarken plastik kalıplama gibi uygulamalar için çok faydalı olabilir. Çeliğe karşı akımsız Ni-B kaplama için sürtünme katsayısı, yağlanmış koşullar altında 0,12-0,13 ve yağlanmamış koşullar altında 0,43-0,44 tür [4].

Akımsız Ni-kaplama ve krom kaplamanın kaplanmış koşullarda ve 400 °C (EN400) ve 600 °C (EN600)' deki sürtünme katsayısı değerleri Tablo 4.3.'de listelenmiştir. Karşı yüzeyler elmas ve yalın karbonlu çeliktir. Akımsız Ni-kaplamaların sürtünme katsayısı krom kaplamalarınkinden daha yüksektir [4].

Tablo 4.3. Akımsız Ni-kaplamaya karşı Cr-kaplamanın Sürtünme Katsayıları [4].

Kaplama	Karşıt Elmas	Karşıt yalın C'lu çelik (080M40)
Cr	0,03-0,04	0,81-0,88
EN	0,18	0,96
EN400	0,30	0,95
EN600	0,06	0,90

### 4.3. Korozyon

Akımsız Ni-kaplamaların yegane yaygın uygulaması, çok sayıda korozif ortamlarda üstün korozyon koruması sağlamaktır. Akımsız Ni-kaplama, çelik ve alüminyuma göre daha soydur. Porozitesiz bir bariyer kaplaması sağlayarak kaplanan altlık malzemeyi korur. Kaplamanın yüksek fosfor ve pasiflikteki amorf doğası nedeniyle korozyon direnci mükemmeldir ve birçok ortamda saf nikel veya krom alaşımlarından daha üstündür. Amorf alaşımlar, korozif ataklara karşı polikristalin malzemelerden daha iyi korozyon direncine sahiptirler. Yüksek P-içeriğine sahip alaşımlar, nötr veya asidik ortamlarda daha düşük P-içeriğine sahip olan alaşımlara göre korozif ortamlara karşı daha dirençlidir [4]. Düşük P-içeren (% 3-4) alaşımlar, kuvvetli alkalilere karşı yüksek P-içeriğine sahip alaşımlardan daha dirençlidir. Akımsız Ni-kaplamaya uygulanan ısıl işlem, yaklaşık 250 °C civarında nikel fosfit oluşturmaya başlar ve kalan malzemenin fosfor içeriğinde bir azalma gözlenir. Bu durum, kaplamaların korozyon direncinde azalmaya yol açar. Ni-B alaşım kaplamalar, yüksek fosfor içeren Ni-P kaplamalara göre daha az korozyon direnci gösterirler ve bu durum, Tablo 4.4.'de gösterilmiştir [4].

Tabloda verilen sonuçlara ek olarak, testler benzen, deniz suyu (% 3.5 tuz, doymun H<sub>2</sub>S, 95 °C), karbon tetraklorür, potasyum hidroksit (% 50), sodyum hidroksit (% 45), su (damıtılmış, N<sub>2</sub> giderilmiş, 100 °C), su (damıtılmış, doymun O<sub>2</sub>, 95 °C) ve su (% 3.5 tuz, 95 °C) ortamlarındaki hiçbir kaplama, korozyon hızı göstermemektedir, sıcaklık aksi belirtilmedikçe hepsinde 20 °C'dir [4].

Petrol endüstrisinde uzun borular ısı değişimi için kullanılmaktadır ve bu borular paslanmaz çelikten imal edilmiş olup çelikten daha ucuz olduğu için kademeli olarak akımsız Ni-kaplı çelik ile değiştirilmektedir. Bununla birlikte, akımsız kaplama; akımsız biriktirme esnasında hidrojen kabarcıklarının oluşması nedeniyle birçok pim deliği (pin-hole) ne sahiptir. Bu pim delikleri, kaplamanın korozyona karşı koruma yeteneğini azaltır [4].

Akımsız Ni-kaplama üzerine uygulanan sol-jel seramik kaplama sayesinde kaplama yüzeyindeki pim delikleri azaltılabilir. Tek katmanlı farklı inorganik ve hibrit seramik solları, akımsız Ni-P kaplı yumuşak çelik üzerine kaplanmış ve bunu takiben de 400 °C’de 1 saat süreyle ısıtılarak işlem uygulanmıştır. Diğer özelliklerini değiştirmeden akımsız kaplamanın korozyon direncini arttırmak için hibrit/inorganik silis, alümina ve yitriya ile stabilize edilen zirkonya çözeltileri kullanılmıştır. Titanyum solüne inorganik molibden tuzu veya kromat ilavesi de ayrıca, akımsız nikel kaplama üzerindeki sol-jel filminin kalitesini geliştirmektedir [4].

Tablo 4.4. Akımsız Ni-P (% 11-12 P) ve Ni-B (% 4-5 B) kaplamalarının farklı çevre şartlarında 20 °C sıcaklık (parantez içinde verilen sıcaklıklar hariç) daki korozyon hızı ( $\mu\text{m} / \text{yıl}$ ) [4].

Ortam	Ni-P (% 11-12 P)	Ni-B (%4-5 B)
Asetik asit, buzlu	0,8	84
Aseton	0,08	sıfır
Alüminyum Sülfat, % 27	5	-
Amonyak, % 25	16	40
Amonyum nitrat, % 20	15	Çok hızlı
Amonyum sülfat, doymuş	3	3,5
Tuzlu su, % 3,5 tuz, CO <sub>2</sub> ce doymuş (95°C)	5	-
Kalsiyum klorür, % 42	0,2	-
Sitrik asit, doymuş	7	42
Kuprik asit, % 5	25	-
Etilen glikol	0,6	0,2
Demir klorür, % 1	200	-
Formik asit, % 88	13	90
Hidroklorik asit, % 5	24	-
Hidroklorik asit, % 2	27	-
Laktik asit, % 85	1	-
Kurşun asetat, % 36	0,2	-
Nitrik asit, % 1	25	-
Okzalik asit, % 10	3	-
Fenol, % 90	0,2	Sıfır
Fosforik asit, % 85	3	Çok hızlı
Sodyum karbonat, doymuş	1	Sıfır
Sodyum hidroksit, % 50 (95°C)	0,2	-
Sodyum sülfat, % 10	0,8	11
Sülfürik asit, % 65	9	-
Su, asit minerali, 3,3 pH	7	-

## BÖLÜM 5. AKIMSIZ NİKEL KOMPOZİT KAPLAMALAR

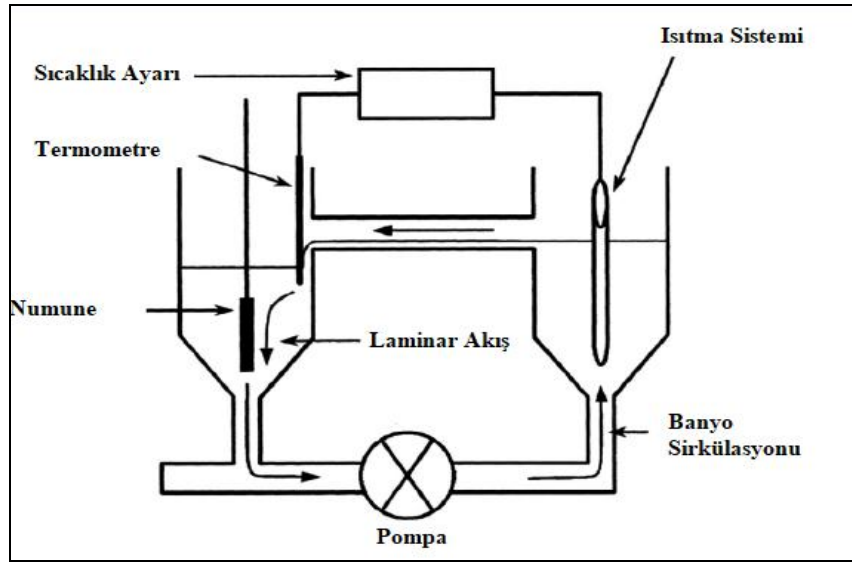
Kompozit malzemelerin (sert partikül veya non-metalik) akımsız kaplama ile birlikte biriktirilmesi, akımsız kompozit kaplamalar olarak adlandırılır. Aşınmaya dirençli kompozit, ince partiküllü malzemelerin biriktirilmesi ile üretilir. Elmas, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi sert partiküller ve politetrafloroetilen (PTFE) partikülleri gibi katı lübrikant (yağlayıcı) lar beraber biriktirilir. Diğer intermetalik bileşiklerin küçük partikülleri ve florokarbonlar bir akımsız Ni-B/P matrisine disperse edilebilir [4]. Akımsız kompozit kaplamalarda başlangıçta başarılı olunamamış ve çoğu kez banyo ayrışması ile sonuçlanmıştır bunun sebebi, ince partiküllerin dağılımı, normal renkli akımsız kaplama banyosunun yüzey alanı yükünü yaklaşık 700-800 kat artırır ve bu da banyoda dengesizliğe yol açar. Bununla birlikte uygun dengeleyiciler yardımı ile akımsız Ni-kompozit kaplamalar hazırlanmıştır. Elektro-birlikte biriktirmeden farklı olarak akımsız kaplama, yüzeylerin doğru olarak yeniden üretilmesine olanak sağlar ve sonraki mekanik bitirme işlemlerini ortadan kaldırır. Bu kaplama, iş parçasının yüzeyindeki partiküllerin çarpışması ve çökmesi ve sonra da bu partiküllerin birikmesi esnasında Ni-P matrisi tarafından çevrelenmesi ile genişletilir. Metal matris ile birleşik ince partiküller arasında hiçbir moleküler bağ yoktur [4].

Guglielmi, kompozit kaplamaların elektro biriktirilmesi işlemi için matematiksel bir model önermiştir. Deneysel sonuçlar, Guglielmi tarafından önerilen mekanizma ile uyumludur [4].

EN-PTFE, EN-SiC, EN-TiO<sub>2</sub> ve EN-SiO<sub>2</sub> kompozit banyolarının tipik kompozisyonu ve kaplama koşulları Tablo 5.1.'de gösterilmiştir. Partikül boyutu, mikronaltı alümina ve PTFE den 5 µm lik elmasa kadar değişir [4].

Apachitei ve ark., küresel şekilli  $Al_2O_3$  partiküllerinin düzensiz partiküllerden daha iyi bütünleştiğini göstermiştir. Partikül şeklindeki fark da kaplamanın bitirme işleminin türüne dayanmaktadır [4].

Büyük açısız ve küçük yuvarlak partiküllerden sırasıyla çok pürüzlü ve çok düz yüzeyler oluşmuştur. SiC, CrC,  $ZrO_2$  veya  $Al_2O_3$ , grafit ve PTFE gibi partiküller çoğu yazar tarafından araştırılmıştır [4].



Şekil 5.1. Akımsız kompozit kaplamalar üretmek için önerilen deney düzeneği [30].

Akımsız Ni-kompozit kaplamanın esasları aşağıda özetlenmiştir:

1. Banyo Stabilitesi; ince partiküllerin dispersiyonu, yüzey alanı yüklemesini artırır ve kaplama banyosunun ayrışmasına neden olur.
2. Karıştırma; Elmas, SiC ve  $Al_2O_3$  gibi sert partiküller karıştırılarak süspansiyon halinde tutulur ve kaplamada adsorbe edilmiş halde kalırlar. Cisimlerin yüzeyin tüm parçaları düzenli olarak yukarı doğru olacak şekilde döndürülmesi ve/veya yuvarlanması tavsiye edilir. Kaplama çözeltisinin karıştırılması önemli bir faktördür.
3. Partiküllerin Boyutu; Uygun şekil ve boyuttaki partiküller, çözeltide çözünmeyen karakterde olmalı, yüzey kirleticilerinden arındırılmış olmalı ve banyo süspansiyonunda asılı halde tutulmalıdır. Partikül boyutu kaplamada önemli bir role sahiptir.

4. Partiküllerin Konsantrasyonu; Bazı kritik konsantrasyonların üzerinde, bu ikincil faz partiküllerinin aralarındaki ortalama mesafedeki azalmaya bağlı olarak aglomere olma olasılığı vardır, bu ise partiküllerin ya doymunluğuna yada birleşme seviyesinde hafif bir düşüşe neden olarak yerleşmesine neden olur. Konsantrasyon, partiküllerin kaplamadaki dispersiyonunda oldukça önemli bir faktördür.
5. Yüzey Aktif Madde; Bu tür katkı maddeleri, PTFE, grafit ve MoS<sub>2</sub> gibi yumuşak partiküllerin ilave edilmesinde özellikle önemli bir faktördür. Yüzey aktif maddeler ikincil faz partiküllerinin ilavesinde önemli bir rol oynamaktadır [4].

Yukarıda da belirtildiği gibi, akımsız Ni-kaplama banyosundaki disperse haldeki partiküllerin konsantrasyonu, ilave seviyesini etkilemekte önemli bir rol oynamaktadır. Her kompozit kaplama, kendine has özelliklere sahiptir. Hacimce % 20-25 SiC içeren kaplama salt Ni-P alaşım kaplamadan daha yüksek maksimum sertlik değeri bulmuştur. Hacimce % 20-25 PTFE, onlarla kaplanmış mühendislik malzemeleri arasındaki sürtünmeyi azalttığı bulunmuştur. Bu tür kompozit kaplamalar, özellikle aşınma direnci veya düşük bir sürtünme katsayısı gerektiğinde standart ticari ürünlerdir. Kompozit kaplamalarda grafit, PTFE ye alternatiftir, ancak PTFE, sağlam bir endüstriyel uygulamaya sahiptir [4].

Sodyum dodesil sülfat (SDS), SiC partiküllerinin dispersiyonunu ve ıslatılabilirliğini arttırmak için kullanılır. Grosjean ve ark., Forafac-500 ilavesi ile SiC partiküllerinin birlikte biriktirilmesinin hacimce % 19 dan % 53 e kadar çıkabildiğini göstermiştir [4].

Ger ve Hwang, yüzey aktif madde ilavesinin PTFE partiküllerinin daha yüksek seviyede bütünleşmesini sağladığını ve bunların banyo içindeki konsantrasyonlarının kritik olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu durumdan, yukarıda da belirtildiği gibi birkaç faktörün ikincil faz partiküllerinin akımsız Ni-P/B matriksine dahil edilmesini etkilediği anlaşılmaktadır [4]. Ger ve arkadaşları, başka bir çalışmada karşılaştırma için Ni-P-PTFE kaplamada iki farklı yüzey aktif madde (setil trimetil amonyum



bromür (CTAB) ve FC134) kullanmışlardır. Kaplamanın kompozisyon değişimi, altlık malzemelerin başlangıç aşamasına bağlı olarak yüzey aktif maddelerin katodik reaktivitesi ile kuvvetli bir şekilde ilişkilidir [4].

Yüzey aktif maddelerin katodik reaktivitesi daha yüksektir; eş zamanlı olarak PTFE partikülleri birlikte birikmede daha kolay gömülürler. PTFE yüklemesinin hacimsel fraksiyonu, bir altlık üzerinde yüzey aktif maddelerin katodik reaktivitesi, biriktirilen tabakanınkinden daha düşük olduğunda birlikte biriktirilen kaplamanın büyümesiyle artar. Birlikte biriktirilen tabakanın büyümesiyle birlikte PTFE hacimsel fraksiyon artışı, altlık malzeme/birlikte biriktirilen tabakalar arasında iyi bir adhezyon sağlayacaktır [30].

Yeni yapılan bir çalışmada, PTFE ilavesi ve yüzey aktif maddelerin uygun tip ve konsantrasyonu, Ni-P matriksindeki PTFE partiküllerinin düzgün dağılımını ortaya çıkarmıştır. CTAB ve polivinilpirolidon (PVP), kaplamada PTFE partiküllerinin üniform dağılımını sağlarken SDS ise buna izin vermemiştir. Akımsız Ni-kaplamaları üzerindeki proses parametrelerinin ve koşullarının etkisini derinlemesine anlamak ve birleştirme için kullanılan ikincil faz partiküllerinin karakteristik özellikleri, iyi bir kompozit birleştirme sağlamak için gerekli olan ilk adımdır [4].

Tablo 5.1. EN-SiC/PTFE/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> kompozit kaplamalar için kompozisyon ve kaplama koşulları [4]

Kompozisyon/ Koşul	EN-SiC	EN-PTFE	EN-TiO <sub>2</sub>	EN-SiO <sub>2</sub>
Nikel sülfat (g/L)	26-30	26-30	15	18-20
Sodyum hipofosfit (g/L)	28-30	28-30	14	20-15
Sodyum asetat (g/L)	35-45	35-45	13	10-15
Laktik asit (mL/L)	20-25	20-25	-	2-5
Tiyüüre (mg/L)	3-5	3-5	1	-
Diğer	8-10 g/L SiC tozu, 100-150 mg/L Yüzey aktif madde	6-8 mL/L PTFE, dispersiyon	12 mL/L HF (%40), 8 g/L amonyum biflorür, 120 mL/L TiO <sub>2</sub> solü	2-5 mL/L sitrik asit, 2 g/L CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O, 6 g/L SiO <sub>2</sub>
pH	4,8	5	6,5	4,8
Sıcaklık (°C)	86-88	86-88	80-82	89-91

### 5.1. Yapı

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> partiküllerinin bir araya getirilmesi, akımsız Ni-P kaplama matrisinin yapısını değiştirmez. Bununla birlikte, B<sub>4</sub>C partiküllerinin birleşmesinin kristalit boyutlarını etkilemeksizin nikel kristalitlerinin yönünü etkilediği bulunmuştur. B<sub>4</sub>C partikülleri içeren tabakalarda Ni, daha az yönlendirilmiş olma eğilimindedir [4].

Balaraju ve Rajam; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin, akımsız Ni-P kaplama matrisine katılmasının kompozit kaplamanın yapısını etkilemediğini, [4] buna karşılık Apachitei ve ark.; kaplanmış konumdaki akımsız Ni-P-SiC kompozit kaplamanın XRD paterninde SiC refleksiyonunu (yansımaları) gözlemlemiş ve bu durum, partiküllerin yüksek oranda (kütlece % 7) birlikte biriktirilmesinden kaynaklanması muhtemeldir [4].

Jiaqiang ve ark., 400 °C'de 1 saat ısıl işlem uyguladıktan sonra nikel kristaline, nikel fosfite ve nikel silisitlere kristalleşen akımsız Ni-P matrisindeki SiC partiküllerinin dahil edilmesini gözlemlemiştir. Buna göre 600 °C'deki ısıl işlemde sonra latis

yapısı nikelin kafes yapısına yaklaşan  $Ni_3Si$  haricinde nikel silisitlerin özel bir difraksiyon piki görülmemiştir. Kompozit kaplamaların kristalizasyon ve reaksiyonunun nihai ürünleri; Ni,  $Ni_3P$ ,  $Ni_3Si$  ve serbest karbon olarak görülmüştür [4].

## 5.2. Uygulamaları

Akımsız kompozit kaplamaların ana uygulamaları; aşınma direnci, yüzey sürtünme katsayısı ve sert yüzey gerektiren malzemelerin işlenmesi ve son işlemleri için geçerlidir. Ni-P-SiC; (~50  $\mu m$  kalınlık) plastikler, kauçuklar gibi malzemeler için tasarlanan kalıpların ömrünü 15 kat artırır. Bu malzeme, plastik endüstrisinde aşınma kalıplarını hızlandırılmış korozyondan (krom kaplamalara göre daha iyi) koruyabilir ve takviyeli plastik ön uç parçaları gibi otomotiv parçaları ve aşınmayı azaltmak ve maça kutularından kum maçalarını kırılmadan serbest bırakmaya yardımcı olmak için dökümhanelerde kullanılabilir [4].

Ni-P-PTFE; yapışmayan, yanmayan, yüksek kuru kayganlık, düşük sürtünme, aşınma ve korozyona karşı dayanıklı yüzeyler sağlar kauçuk ve plastik komponentler için kalıplarda, pompalar ve valfler, petrol ve gaz endüstrisi için kelebek vanalar, bağlantı elemanları, hassas makina parçaları, alüminyum hava tüpleri, karbüratör ve boğucu şaftlar için kullanılır. Bu, sızıntı oranını düşürür ve kriyojenik (sıfır-altı) uygulamalar için valfin güvenli bir şekilde çalışmasını sağlar. Kısmi millerinde yapışkan kaplamaların oluşmasında kuru yağlama ve düşük sürtünme katsayısı vardır. Diğer uygulamalar arasında zincirler, kilit parçaları, valfler, pistonlar, piston ringleri, rulman yatakları, maden ekipman parçaları ve kalıplar bulunmaktadır [4].

Ni-P-C kompozit kaplamalar; yüksek derecede aşındırıcı alüminyum alaşımlarından yapılan rabyalar, grafit için broşlama takımları, viskoz kauçuk kütleler için valfler, tekstil makinaları için iplik kılavuzları ve sürtünmeli tekstürize edici diskler, yüksek devir hızının kaymadan iletimi, tekstil endüstrisindeki iplik frenleri, değişken dişliler, sürtünmeli debriyajlar ve vida dişleri, bilyalı oluklarda mikro yüzey işleme için kullanılan profilli elmas aletlerinde uygulama alanı bulur [4].

## **BÖLÜM 6. AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARA TEORİ YAKLAŞIMLAR**

Akımsız Ni-B kaplamalar, kaplama esnasında bor elementinin dahil edildiği akımsız nikelin bir varyasyonu ile elde edilir. Akımsız Ni-B kaplamalar aşağıdaki nedenlerden ötürü abrazif aşınmaya karşı metalik malzemelerin korunması için iyi bir adaydır [11]:

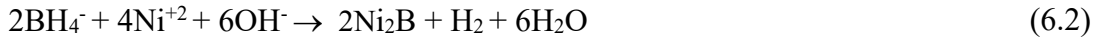
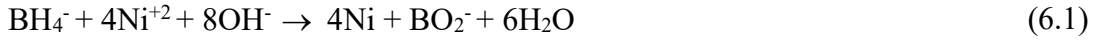
1. Kaplamanın sürekliliği ve kalınlık üniformalığı, boyut toleransının çok iyi kontrol edilmesiyle, işlenmiş ve ebatlı parçalarda birikimine izin verir. Üstelik aşınmış parçanın sıyırılması kullanılıyorsa, parçalar daha fazla işleme gerek kalmadan kaplama ile aşınmaya karşı yenilenebilir.
2. Onların tipik karnabahar-vari yüzeyi, yük taşımaya elverişli olmalarını sağlar ve lübrikat (yağlayıcı) ları tutabilir.
3. Sertlikleri yüksek ve aşınma dirençleri iyidir.
4. Metalik altlık tabakaya adhezyon (yapışma) u iyi ila çok iyi arasındadır [11].

Sonuç olarak; kimyasal ve gıda sanayii, havacılık ve otomotiv parçaları, kesme takımları (örneğin testereleler) ve ateşli silahlar gibi çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulur [11].

### **6.1. Nikel-Bor Kaplama Banyosundaki Reaksiyonlar ve Kontrol Parametreleri**

Herhangi bir EN-kaplamanın özellikleri, bu kaplamanın biriktirilmesinde kullanılan kimyasal banyo bileşenlerinin türüne ve konsantrasyonuna, ayrıca sıcaklık ve kaplama süresine bağlıdır. Bu nedenle akımsız kaplama prosesi hem teorik hem de pratik bakış açısından önemlidir. Borhidrür iyonları asit veya nötr çözeltilerde kolaylıkla hidrolize olur.

Bununla birlikte kaplama çözeltilisinin pH değeri 12 nin üzerinde tutulursa ayrışma önlenemez ve nikel ve borun bir alaşımı elde edilecektir. Bu kaplama prosesi için kabul edilen reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir [10]:



Bununla birlikte bu reaksiyonlar tamamlanmamıştır, çünkü borhidrür redüksiyonu sırasında ortaya çıkan kompleks hidrojen giderme ve oksidasyon reaksiyonları gözardı edilir ve nikel birikimi esnasında hidrojenin açığa çıktığı varsayılır. Buna ek olarak, kristalin nikel borürün ( $\text{Ni}_2\text{B}$ ) kaplamanın bir parçası olarak üretildiğini ve çözeltiyi stabilize etmek için kullanılan talyum ve diğer metallerin birlikte birikimini göz ardı ettiği yanlış anlaşılmıştır [10].

### 6.1.1. Anodik ve katodik reaksiyonlar

Tüm akımsız biriktirme, karışık potansiyel kontrol altında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu, kaplanmış yüzeylerde eş zamanlı olarak ortaya çıkan anodik (oksidasyon) ve katodik (redüksiyon) reaksiyonların gerçekleştiği anlamına gelir. Anodik reaksiyonda indirgeyici ajan olan  $\text{NaBH}_4$  oksitlenir ve elektronlar salınır ve bu elektronlar katodik reaksiyonda toplanacak olan metalleri (Ni ve Ti) indirgemek için kullanılır. Borhidrür ile anodik reaksiyon, aşağıda gösterildiği gibi bir dizi aşamada gerçekleşir. İlk reaksiyon, borhidrürün katalitik yüzeylerde hidrojen giderme işlemidir [10]:



Bu reaksiyon sadece bir hidrojen giderme katalizörü olan metallerde başlayabilir (örneğin, demir). Bu aşamada inert kalamayan bir metal, katalitik olmayan akımsız kaplamaya karşı dayanıklı olacaktır. Ardından, nikelin indirgenmesi için gerekli olan elektronlar, hidrojeni giderilmiş borhidrür iyonunun oksidasyonu ile üretilir [10]:



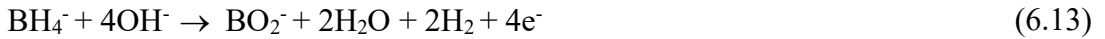
Bor hidroksitler de dehidrojene edilebildiği için, bu son ürün olan bir borat a ulaşılana kadar daha fazla hidrojen molekülü ve elektron üreten reaksiyon zincirinin sadece ilkidir [10]:



Hidrojen iyonlarının dehidrojenasyon ile üretildiği iki reaksiyon mümkündür, yani hidrojen gazı veya ilave su ve ilave elektron üreten oksidasyon reaksiyonları mümkün olmaktadır [10]:

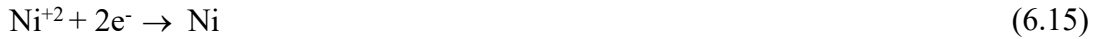


Buna göre gelen anodik reaksiyon, 6.13 ve 6.14 denklemleriyle verilen aşağıdaki iki reaksiyondan birisi olabilir [10]:

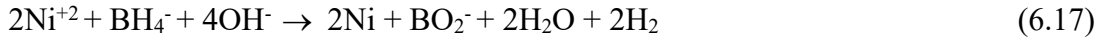


Bu reaksiyonların meydana geldiği süre; pH, potansiyel ve özellikle de kaplanan metale bağlıdır. Bakır ve nikel gibi metaller ile sadece hidrojen birleşmesi (redüksiyon) mümkün iken platin ve paladyum ile sadece oksidasyon meydana

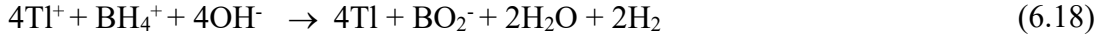
gelebilir. Böylece nikelin borhidrür ile indirgenmesinin etkinliği, daha soy metaller ile mümkün olanın yaklaşık yarısı kadardır. Her iki reaksiyon tipi de altın ve talyum gibi metaller ile oluşabilir. Muhtemelen bu nedenle, borhidrürle indirgeme ile nikel üretiminde kullanılan çözeltilere talyum (ve bazı başka metallerin) eklenmesinin verimliliklerini yaklaşık % 20 den yüzde 50 ye yükselttiği düşünülmektedir. Borhidrür içeren çözeltilerde oluşan katodik reaksiyonlar daha açıktır. Nikel ve talyum gibi stabilizörler doğrudan redüksiyon ile birikirler [10]:



Böylece, nikel birikimi için genel reaksiyon şöyledir [10]:



Talyum birikimi için reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [10]:



Borun birikimi de benzer şekilde olup boratın indirgenmesi ile amorf bor (nikel borür değil) birikir [10]:



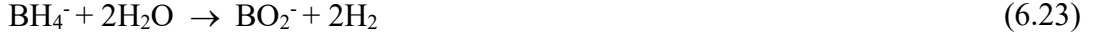
Genel reaksiyon şöyledir [10]:



Üçüncü bir katodik reaksiyon da ayrıca alkali ortamlarda, diğer bir değişle metal yüzeyinde suyun indirgenmesinden meydana gelebilir [10]:



Aşağıdaki reaksiyon, herhangi bir kaplamayı biriktirmeden indirgeyici ajanı harcadığı için, akımsız kaplamanın verimsizliğinin büyük bir kısmının sebebidir [10]:



Bu reaksiyon, asidik çözeltilerde borhidrürün hidrolizi ile benzerdir. Borhidrür içeren banyoların yüksek derecede çalışan pH'larından ötürü nikel hidroksitin birikmesini önlemek için güçlü kompleks yapıcı maddeler ilave edilir. Amonyak, amin ve imino bileşikleri, asetatlar, sitratlar ve tartaratlar içeren bu çözeltilerle birçok farklı kompleks yapıcı denenmiştir. Ancak etilen diaminin en etkili olduğu kanıtlanmıştır ve günümüzde çoğu çözeltiler için kullanılmaktadır. Alkaliteliği ve yüksek bir pH'ı korumak için genellikle bir alkalinin sürekli olarak eklenmesi gerekir. Bununla birlikte normalde borhidrür banyolar alüminyum altlıklar için kullanılmaz [10].

Son olarak, EN-P banyolarını stabilize etmek için kullanılan ağır metallerin ve sülfid ve tiyo bileşiklerinin çoğu, borhidrür içeren çözeltilerle de etkilidir. Talyum nitrat veya sülfat, banyoyu stabilize etmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Talyum sadece borhidrürün indirgeyici gücünün verimliliğini arttırmakla kalmaz aynı zamanda kaplamanın da kalitesini artırır. Ne yazık ki, talyum bileşikleri oldukça zehirli olup dikkatli bir şekilde tutum ve koruyucu giysiler giyilmesi gerekir. Borhidrür banyoları ile nikel, borhidrür, etilen diamin ve talyum konsantrasyonları ve ayrıca alkalinite seviyesi kritik olup dikkatlice izlenmeli ve ayarlanmalıdır. Banyo kimyasalları, kaplama esnasında genellikle sürekli olarak yığınla yüklemekten ziyade küçük miktarlarda eklenir. Optimum kaplama özelliklerini sağlamak için çözeltinin bileşenlerinin otomatik veya sık sık analiz edilmesi gerekir [10].

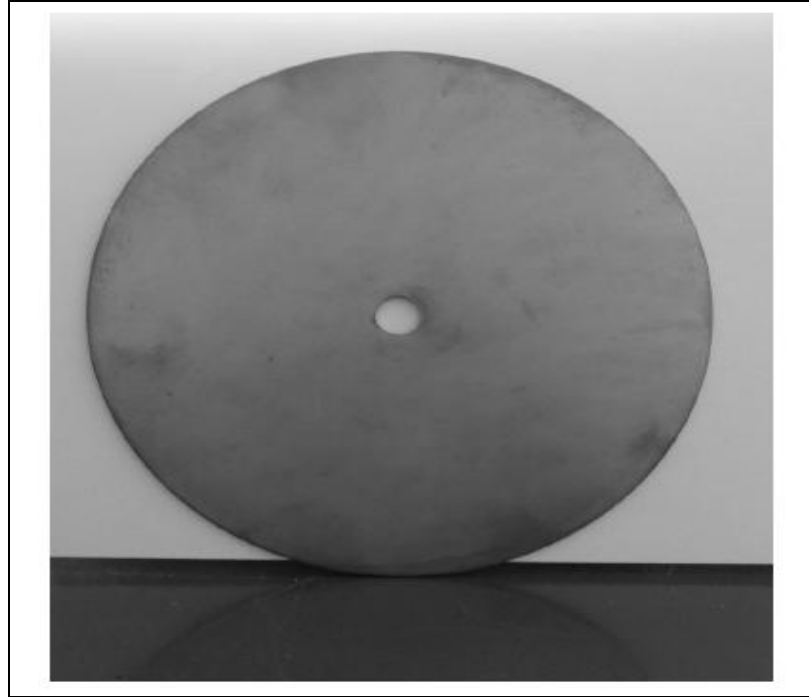
## 6.2. Ni-B Akımsız Kaplamalarının Morfolojisi ve Yapısı

Akımsız Ni-B kaplamalar, bazı yönlerden Ni-P akımsız kaplamalara benzemektedir. Her iki kaplama tipi arasında morfoloji ve yapısal olarak farklar vardır [11].

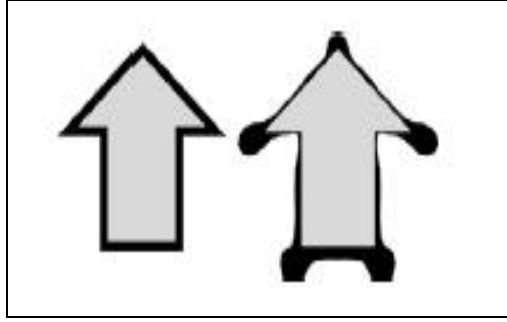


### 6.2.1. Genel bakış ve kaplama hızı

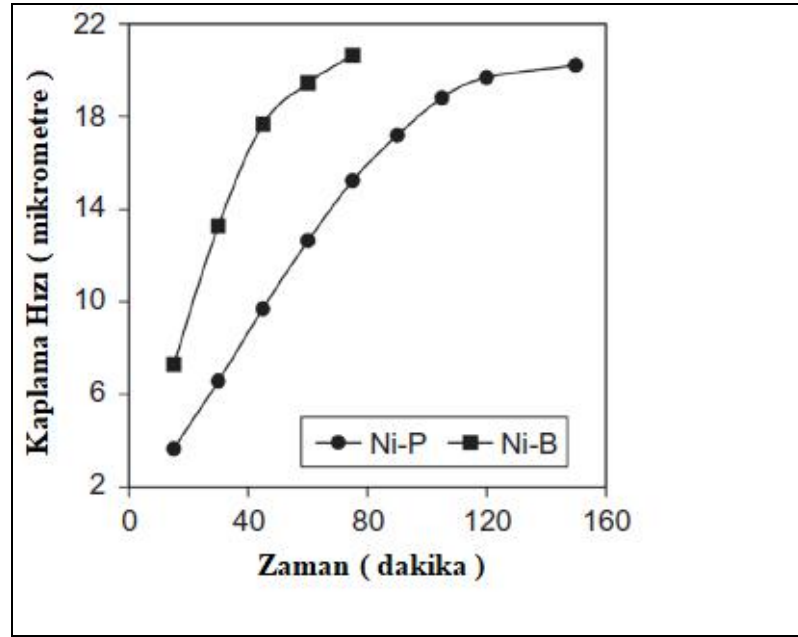
Akımsız Ni-B kaplamalar Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi metalik ve parlak bir görünüme sahiptir. Kaplama prosesinin katalitik yapısı ve dış bir akım kaynağının bulunmaması nedeniyle şekil 6.2.'de gösterildiği gibi elektro kaplamanın aksine proses, kompleks şekillerde dahi oldukça üniform bir kalınlığa sahip kaplamaların elde edilmesine olanak sağlar. Akımsız kaplama esnasında, kaplama oluşum hızı, Şekil 6.3.'de görülebileceği gibi reaktifin kaplama reaksiyonu tarafından sürekli olarak kullanılmasından dolayı zamanla azalmaktadır. Proses boyunca yüksek bir kaplama hızını koruyabilmek için, endüstriyel kaplama tesisleri, çözeltinin azar azar veya yığın halinde yenilenmesini kullanır ve tükenmesine karşı reaktif eklerler [11].



Şekil 6.1. Nanokristalin Ni-B kaplanan parçalara bir bakış [11].



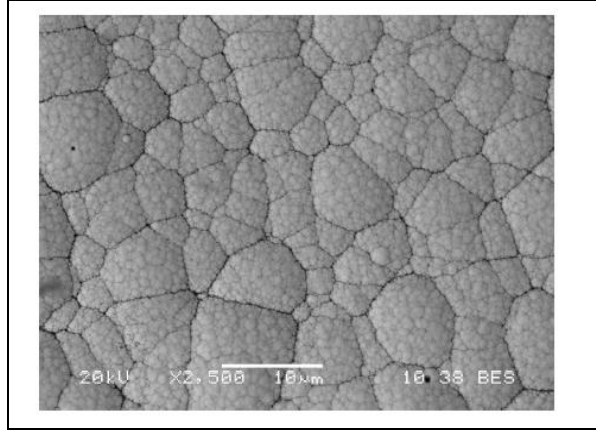
Şekil 6.2. Akımsız kaplama (sol) ve Elektriksel kaplama (sağ) yöntemiyle elde edilen kaplamaların şematik karşılaştırılması [11]



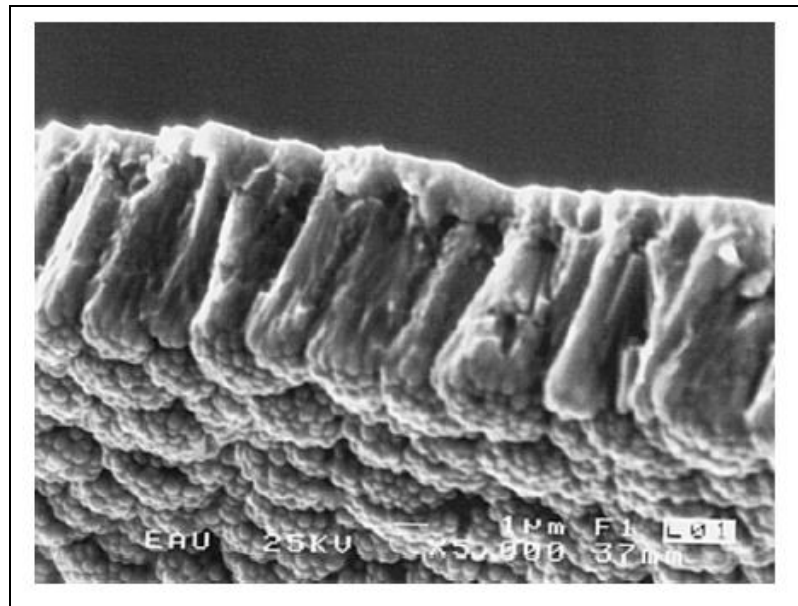
Şekil 6.3. Kaplama süresinin bir fonksiyonu olarak Ni-P ve Ni-B kaplamalarda kaplama hızının değişimi [11].

### 6.2.2. Morfoloji, mikroyapı ve kimya

Akımsız Ni-B kaplamaların yüzey tekstürü Şekil 6.4 ve 6.5’de görüldüğü gibi tipik bir karnabahar-vari yüzey tekstürü (bazı yazarlar ayrıca böğürtlen benzeri olarak tanımlar.) tanımlanmaktadır [11].

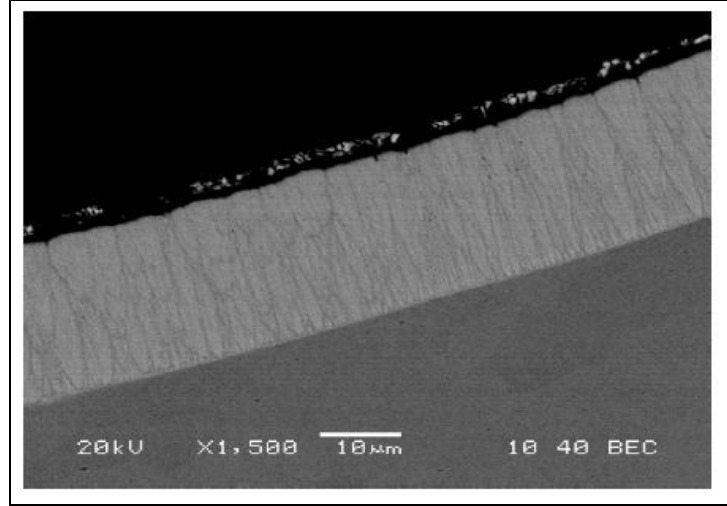


Şekil 6.4. Herhangi bir akımsız Ni-B kaplamanın tipik karnabahar-vari yüzeyi tekstürü [11].



Şekil 6.5. Herhangi bir akımsız Ni-B kaplamanın yüzey ve kesit görüntüsü [11].

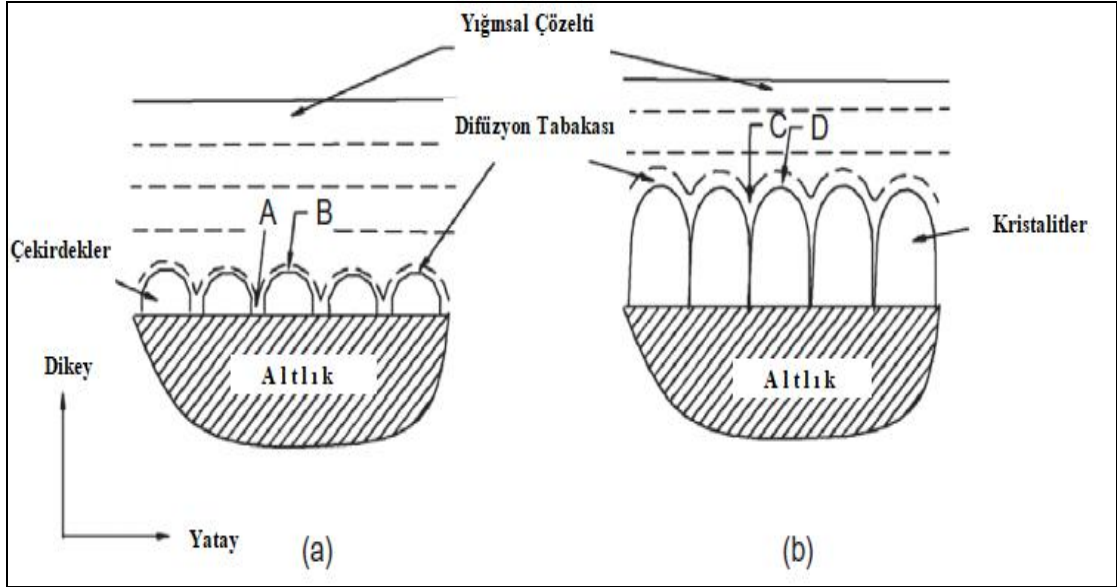
Görüldüğü gibi bu tekil yüzey tekstürünün aşınma uygulamaları için olumlu olduğu ifade edilmiş olup bunun sebebi öncelikli olarak bağlantılı pürüzlülük tipinden ve ikinci olarak da yağlayıcıları kolaylıkla tutabilmesindedir. Yüzey görünümü açık bir şekilde akımsız Ni-B kaplamanın büyüme moduna bağlıdır: Şekil 6.6.'da görüldüğü gibi kaplama, daha sonra içerisinde sütunsal morfolojide büyüyen nodüllerin oluşumu ile başlar. Sütunların üst kısmı tipik karnabahar-vari tekstürü oluşturur [11].



Şekil 6.6. Akımsız Ni-B kaplamanın sütunsal morfolojisi [11].

Rao ve ark., tipik karnabahar morfolojisine diğer büyüyen kolonların varlığı nedeniyle yanal sınırlama ile birleşik difüzyon tabakasının kalınlığının etkisinin sebep olduğunu göstermiştir: Şekil 6.7.'de gösterildiği gibi, difüzyon tabakası, sütun kenarında, konveksiyonla bozulmaya maruz kalan yerleri, üstlerinden daha kalındır. Akımsız nikelin büyümesi, sütunların tepesinde daha hızlıdır, bu da tipik karnabahar-vari yüzeylere yol açar [11].

Akımsız Ni-kaplamalarının kimyasal yapısı homojen değildir ve büyüme yöntemi göz önüne alındığında bu durum şaşırtıcı değildir: Kaplama, kapalı bir sistem olarak düşünülebilecek (ısı enjeksiyonu hariç) banyoda katalize edilmiş bir kimyasal reaksiyon ile oluşturulur ve böylece reaktif tükenmeye tabi tutulur ve bu durum, kaplamanın zamanla değişimine neden olur. Dahası, reaksiyonun katalitik yapısı ve destabilizasyonunun (katalitik bir zehir olarak görev yapan ve aktif bölgelerin parçalarını bloke etmek için altlık üzerine adsorbe olan bir stabilizör ilavesi) önlenmeye yönelik araçların kullanılması kaplamaların durumuyla birlikte varyasyonlarını önermektedir [11].



Şekil 6.7. Ni-B birikimi üzerinde kaplama esnasında difüzyon tabakası ve bunun kaplama oluşumuna etkisi [11].

Akımsız Ni-B kaplamaların kimyasal heterojenliği, akımsız Ni-B kaplamaların alt yüzeylerinde lokal analizler yapan Pal ve ark. tarafından Şekil 6.8.'de gösterilmiştir. Bor konsantrasyonunun sütunların ortasında kenarlarına göre daha yüksek olduğunu, kolonlar arası boşluklarda çok düşük konsantrasyonda olduğu gözlemlenmiştir. Akımsız kaplama oluşumunun zaman çizgisiyle ilgili ise daha önce oluşturulmuş parçaların (yani sütunların merkezi) daha sonra oluşturulmuş parçalardan daha fazla bor içerdiği görülmektedir [11].

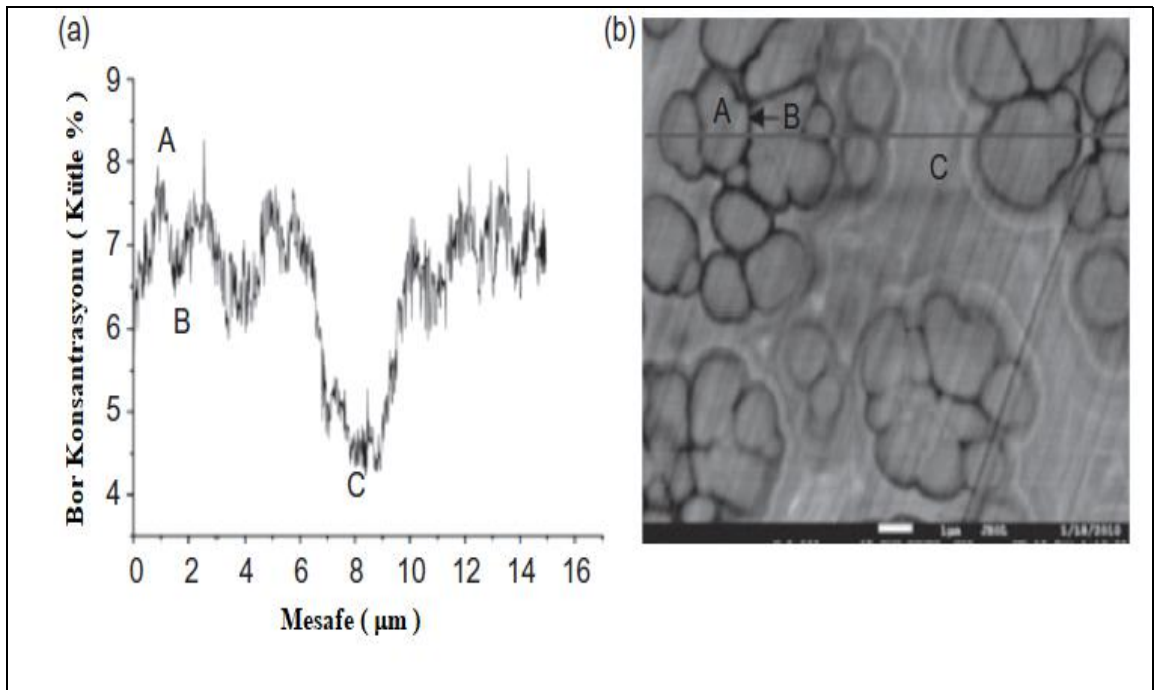
### 6.3. Yapı

Akımsız Ni-B kaplamaların yapısı açık bir şekilde diğer tüm malzemelerde olduğu gibi kimyası ve onun termal geçmişiyle ilişkilidir [11].

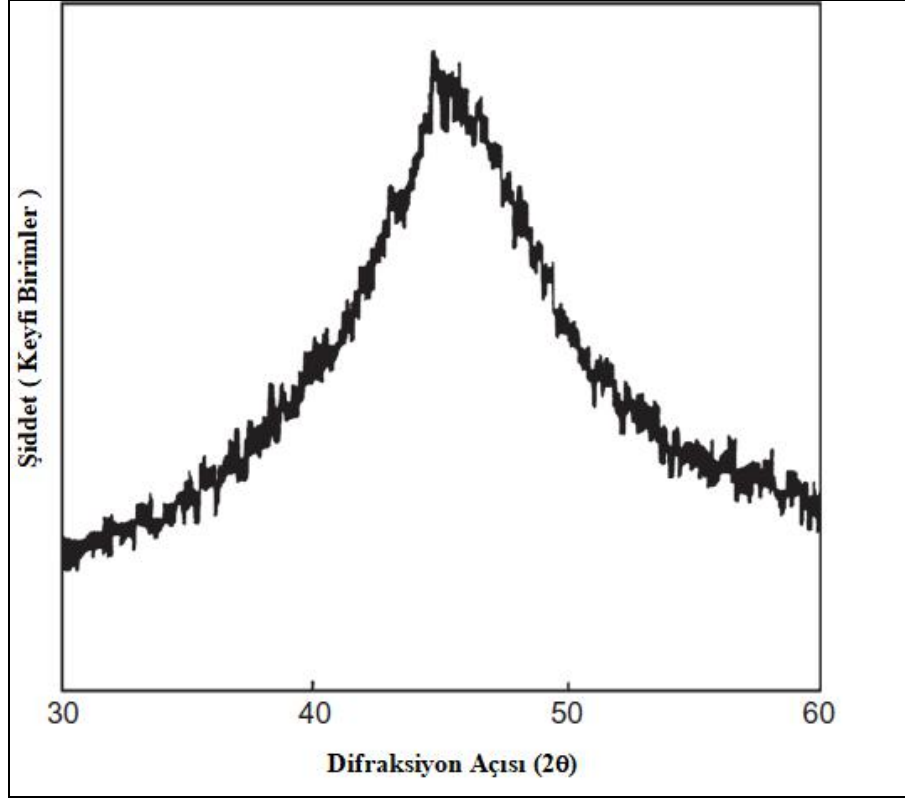
#### 6.3.1. Kaplanmış konumdaki akımsız Ni-B kaplamanın yapısı

Akımsız Ni-B nin kaplanmış konumdaki yapısı sentez yönteminin bir sonucudur: Akımsız kaplama esnasında mevcut olan enerji, denge konumuna ulaşmak için yeterli değildir. Sonuç olarak biriktirilen Ni-B kaplamaları nikelin içerisinde borun süper doymuş katı çözeltileridir. Akımsız Ni-B kaplamanın tane boyutu, bor içeriği arttıkça azalmaktadır ve X-ışın difraksiyon verileri tarafından önerilen Şekil 6.9.'da bor içeriği ağırlıkça % 5 in üzerinde iken amorf olduğu kabul edilmektedir [11].

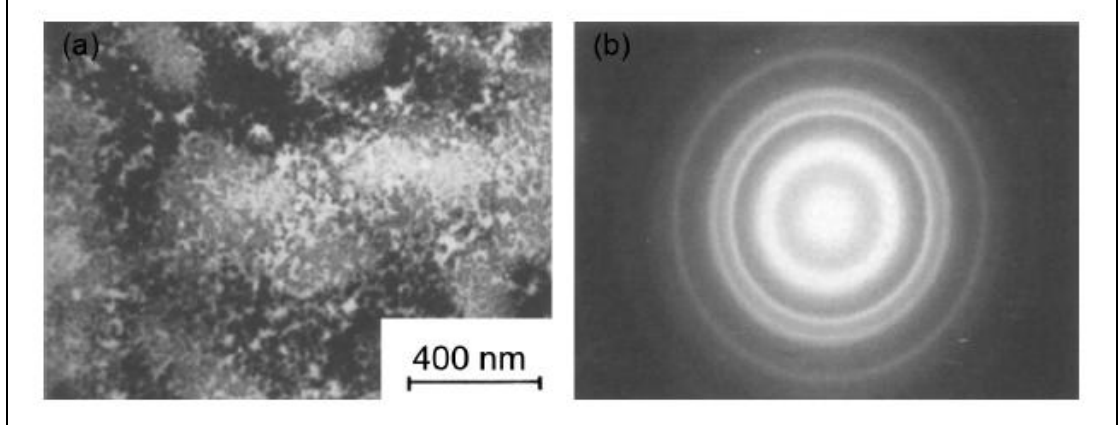
Bununla birlikte, birçok araştırmacı, kaplama yüzeyine paralel olarak ve kesit görüntülerinde transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yüksek bor içeriğine sahip, kaplanmış konumdaki Ni-B gibi biriken yapısan düzenin varlığını sırasıyla Şekil 6.10. ve 6.11.'de göstermişlerdir. Yaklaşık kütlece % 5 bor içeren numuneler için 1 nm ye yakın bir tanecik boyutu belirlenmiştir. Sonuç olarak, nanokristalin akımsız Ni-B kaplamalarının tane boyutu, bor içeriği ile azalır ve yüksek bor içeriği için elde edilen tane boyutu o kadar küçüktür ki bazıları, kaplamayı amorf olarak algılamakla beraber düşük mesafe düzeninin korunduğunu görmüştür [11].



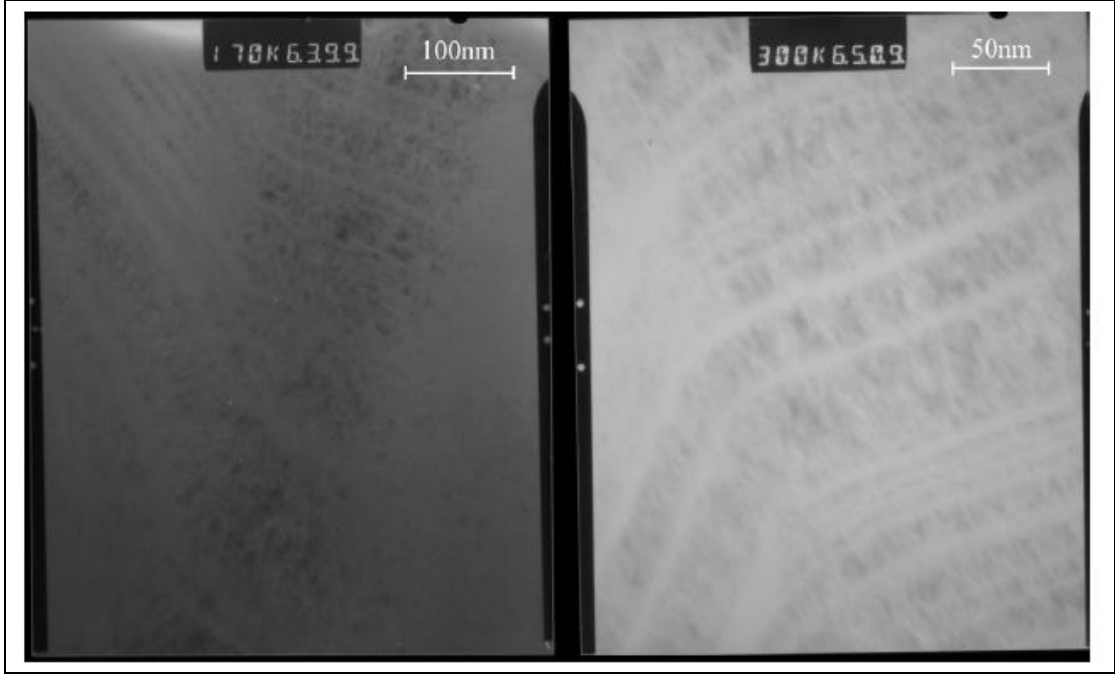
Şekil 6.8. İç yapıdaki lokal kimyasal reaksiyonlar ve akımsız Ni-B kaplama [11].



Şekil 6.9. Kaplanmış konumdaki bir Ni-B akımsız kaplama için tipik X-ışın difraksiyon paterni [11].



Şekil 6.10. a) Kütlece % 4.32 B içeren Ni-B akımsız kaplamadan alınan TEM mikrografı (yüzeyle paralel) b) a) da sunulan mikrografa karşılık gelen SAD paterni [11].



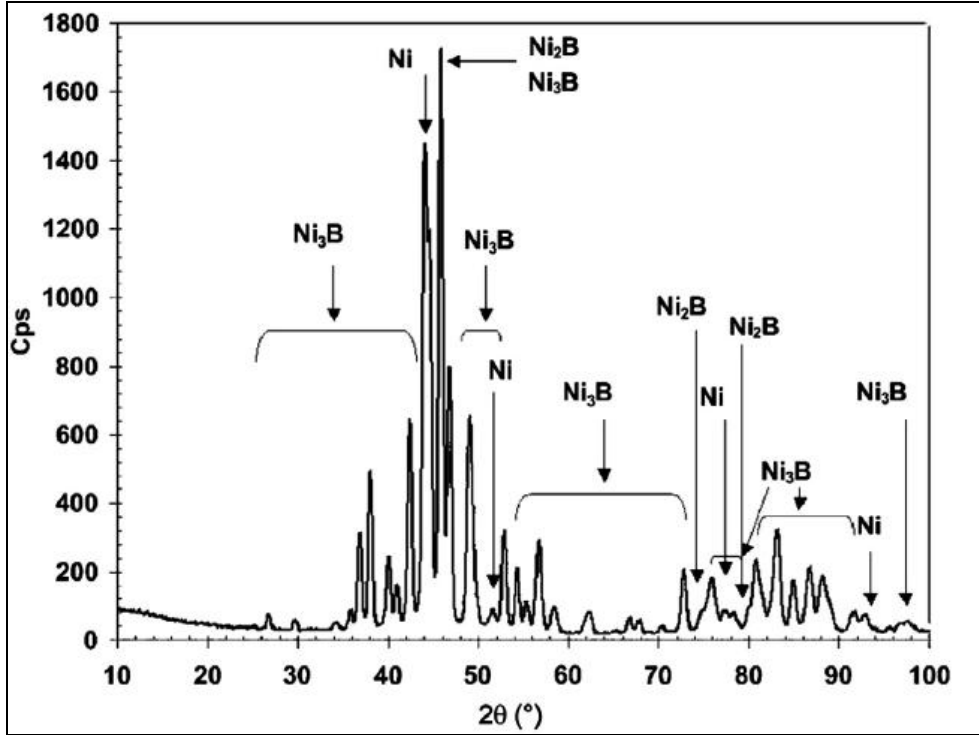
Şekil 6.11. Akımsız, kütlece % 6 B içeren Ni-B kaplamadan alınan TEM görüntüsünün kesit görüntüsü [11].

### 6.3.2. Isıl işlem uygulanmış akımsız Ni-B kaplamanın yapısı

Nanokristalin akımsız Ni-B kaplamalarının ısıtılması, kaplama kimyasına bağlı olarak Ni ve Ni<sub>3</sub>B veya Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B nin bir karışımına, denge durumuna dönmesi için yeterli miktarda enerjiye sebep olabilir. Bununla birlikte, Şekil 6.12.'de görüldüğü gibi nanokristalin Ni, Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B ısıtılması uygulanmış faz diyagramı tarafından tahmin edilemeyen kaplamalarda eş zamanlı olarak bulunabilir [11].

Pal ve ark., bu fenomeni, nispeten düşük sıcaklık nedeniyle ısıtılma tabii tutulmayan kaplama kimyasındaki heterojenliğe atfetmiştir. Genellikle akımsız Ni-B kaplaması için ısıtılma işlemi, hava veya nötr bir atmosfer altında 400 °C'de 1 saat boyunca sürdürülür. Bu koşullar altında tane büyümesi meydana gelir, ancak sınırlı bir şekilde kaplama, Şekil 6.13.'de görüldüğü gibi 40 nm ye yakın bir tane boyutu ile nanokristalin kalmıştır [11].





Şekil 6.12. Isıl işlem uygulanmış (400 °C’de 1 saat) akımsız Ni-B kaplama için X-ışın difraksiyon paterni [11].



Şekil 6.13. Enine kesitte, kütlece % 6 B li ısıl işlem uygulanmış (400 °C, 1 saat) akımsız Ni-B kaplamasından elde edilen TEM mikrografları [11].

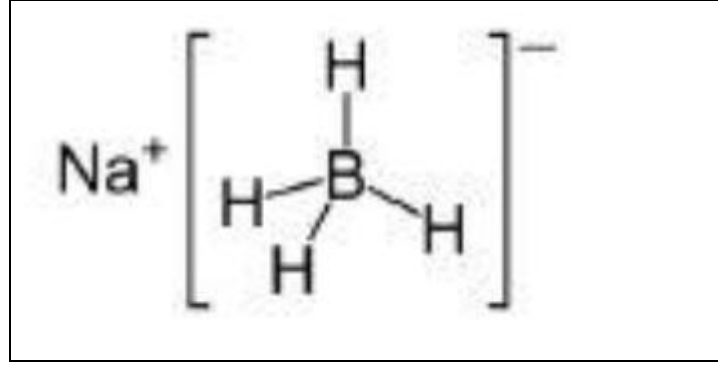
## **BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Akımsız Ni-B kaplama işlemini gerçekleştirmek amacıyla düşük alaşımlı yumuşak St 37 çeliği, kaplama altlığı olarak tercih edilmiştir. Kaplama tabakasının altlık malzemelerin yüzeyine mükemmel bir şekilde tutunması açısından altlık malzemelerin yüzey temizliği oldukça önemlidir, bu bakımdan çelik altlıklar öncelikle 25x35x5 mm boyutlarda parçalara ayrılmıştır, akabinde bu altlık malzemeler yüzey temizliği için önce SiC zımpara ile zımparalanıp polisajlama işlemi ile çelik parçaların yüzeyindeki çapaklar temizlenerek yüzeylerinin ayna parlaklığına getirilmesinden sonra deterjanlı su ile ön yıkama yapılmıştır ve son olarak da altlık malzemeler 10-12 dakika süreyle aseton içerisinde ultrasonik olarak temizlenerek altlık malzemelerden yağ giderme işlemi gerçekleştirilmiştir ve düşük derişime sahip (hac. % 30 luk) HNO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 10 saniye gibi kısa bir süre bekletilip dağlandıktan sonra etil alkol içerisinde altlık malzemeler temizlenip kurutulmuştur. Bu suretle, altlık malzemelerin yüzeyine tutunmuş olan oksit, pas vs. ürünlerin temizlenmeye uygun yörelere ulaşması amaçlanmış ve altlık malzemelerin yüzeyindeki arzu edilmeyen ürünlerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan dağlama işlemi ile altlık malzemelerin yüzeyleri pürüzlü hale getirilerek altlık malzeme yüzeylerinin otokatalitik olarak daha aktif hale getirilmesi ve dolayısıyla kaplama tabakasının altlık malzemelerin yüzeyine daha sağlam bir şekilde adhezyonu (tutunması) mümkün hale getirilmesi amaçlanmıştır.

### **7.1. Kullanılan Kimyasallar**

Otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemiyle Ni-B akımsız kaplama işlemini belirlenen altlık malzeme üzerinde gerçekleştirmek amacıyla gerekli olan kimyasal maddeler ve görevleri aşağıdaki gibidir:

1. Nikel İyonları Kaynağı: Kaplama prosesinde ihtiyaç duyulan nikel iyonlarının temini için genellikle nikel sülfat ve kısıtlı olarak da olsa nikel asetat ve nikel klorür kullanılmakla birlikte [8], bu çalışmada kullanılan kaplama banyosunda nikel klorür ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır.
2. Kompleks Yapıcı Ajan: Akımsız Ni-kaplama prosesinde kullanılan çözeltinin spontane (kendiliğinden) ayrışmasını önlemek ve kaplamanın otokatalitik yüzey üzerinde oluşumunu gerçekleştirmek amacıyla ilave edilirler aynı zamanda çözelti pH'ının çok hızlı bir şekilde düşmesini engellemek için tampon görevi üstlenirler [8]. Bu bağlamda kullanılan kompleks oluşturucu ajanların bir kısmı; asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), propiyonat ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), succinate ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), etilen diamin (EDA) olmakla birlikte [8] bu çalışmada EDA kullanılmıştır.
3. İndirgeyici Ajan: Akımsız kaplama esnasında nikel iyonlarının otokatalitik malzeme yüzeyinde kimyasal olarak indirgenmesini sağlamak amacıyla kullanılan elektron kaynağı olarak işlev gören malzemelerdir. Yaygın olarak sodyum hipfosfit, dimetil amiboboran (DMAB), sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ve hidrazin olup [8] bu çalışmada sodyum borhidrür kullanılmıştır. Borhidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamalarının temel avantajı, kaplanmış halde üstün sertlik ve aşınma dirençleridir [6]. Bor hidrürün redüksiyon etkinliği dimetil amino boran ve sodyum hipofosfitten çok daha yüksektir, öyle ki aynı amaç için sodyum hipofosfitin sağladığı iki elektrona karşılık bazı metallerin indirgenmesi için sekiz elektrona kadar elektron sağlayabilir. Yüksek redüksiyon etkinliğinin yanında fiyat etkinliği de tercih sebeplerinden birisidir ancak borhidrür iyonlarının asidik ve nötr çözelti banyolarında kendiliğinden kolaylıkla ayrışması ve nikelin varlığında nikel borür oluşturması dezavantajdır dolayısıyla gerek kaplama banyosunun kendiliğinden ayrışmasını önlemek gerekse işlem maliyetlerini düşürmek açısından pH kontrolü önemli bir faktördür [6, 17].



Şekil 7.1.Sodyum borhidrür ün kimyasal yapısı [8].

4. Stabilizör (Kararlaştırıcı): Akımsız Ni-kaplama çözeltilerinin bulunduğu banyoların ayrışmasına vs. neden olaran reaksiyonları engellyip kararlı durumda kalmasını sağlayan maddelerdir. Kaplama banyolarına pozitif yönde etki etseler bile kimi zaman kaplama banyolarına negatif yönde etki edebilirler. Örneğin bazı stabilizör amaçlı kullanılan maddeler, kaplama hızında artış sağlarken bazıları ise iç gerilmelerin ve gözeneklerin artmasına yol açabilirler [8]. Bu amaçla kurşunlu veya talyumlu bileşikler kullanılmakta olup bu çalışma kapsamında talyum asetat (TIAs) kullanılmıştır.
5. Alkalinite Elemanı: Akımsız Ni-B kaplama banyolarının bazikliğini sağlamak amacıyla kullanılan malzemelerdir. İndirgeyici ajan olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanıldığı akımsız Ni-B kaplama banyoları, bazik özellikte olması nedeniyle asidik ve nötr banyolarda kolaylıkla ayrışabilirler [6,17], bundan ötürü bu etkiden sakınmak için sodyum veya potasyum bazlı alkalinite elemanlarını kullanmak gereklidir ve bu çalışma kapsamında sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) kullanılmıştır.
6. Sıcaklık: Akımsız Ni-B kaplama işlemini gerçekleştirmek için gereken enerjiyi sağlamak amacıyla belli bir sıcaklık değeri gerekir optimum kaplama sağlayabilmek açısından  $95 \pm 1$  °C'lik sıcaklık değeri, bu çalışma kapsamında tercih edilmiştir. Aşağıda görüldüğü gibi Tablo 7.1.'de akımsız kaplama banyosu bileşimi ve bu bileşenlerin fonksiyonu sunulmuştur.

Tablo 7.1. Akımsız kaplama banyosunun bileşenleri ve fonksiyonları.

Banyo Bileşenleri	Fonksiyonları
Metal İyonları ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Yüze kaplanması istenen malzemeye metal tedarigi
İndirgeyici ( $\text{NaBH}_4$ )	Metalik iyonların indirgenmesi
Kolmpleks Yapıcı Ajan (EDA)	Metal iyonu ile kompleks yapar, Banyo kararlılığını yükseltir.
Stabilizör (TIAs)	Banyonun ayrışmasını engeller.
Alkali Elemanı ( $\text{NaOH}$ )	Kaplama çözeltisinin bazikliğini ayarlar.

## 7.2. Kaplama Banyosunun Hazırlanması

Akımsız Ni-B kaplama banyosunun hazırlanmasına yönelik olan bu çalışmada iki aşama bulunmaktadır; öncelikle ana çözelti ve daha sonrasında ise indirgeyici çözelti olacak şekildedir. Bu çalışma çerçevesinde akımsız Ni-B kaplama banyosu oluşturmak için indirgeyici malzeme olarak sodyum bor hidrür tercih edilmiştir. Çözeltinin pH'ının ayarlanması için de sodyum hidroksit, alkalinite elemanı olarak kullanılmıştır.

Buradaki akımsız kaplama banyolarında modifiye edilen parametre sodyum bor hidrür konsantrasyonu olup sırasıyla 0,80 g/L, 1,4 g/L, 2,0 g/L ve 2.6 g/L olmak üzere dört farklı konsantrasyonlu sodyum borhidrür miktarı aynı referans banyo koşulları için çalışılmıştır. Tablo 7.2.'de referans banyo koşulları verilmiştir.

1. Ana Çözeltinin Hazırlanması: 250 ml lik bir beher içerisine 7,5 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ilave edildikten sonra 25 ml EDA ilave edilir daha sonra çözelti hacmini 250 ml ye tamamlamak için saf su eklendikten sonra nikel klorür tuzunun çözünmesi için çözelti ısıtıcılı karıştırıcıda iyice karıştırılır. Çözünme tamamlanıp banyo sıcaklığı 60 °C'da iken 22,5 g sodyum hidroksit birkaç aşamada olacak şekilde eklenerek karıştırmaya devam edilir çözeltinin pH'ının 13-14 arasında tutulması sağlanır. En son kademede çözeltinin kararlılığını sağlamak için 85 °C sıcaklıkta takriben 0,005 g miktarında TIAs, çözeltiliye ilave edilir.

2. İndirgeyici Çözeltinin Hazırlanması ve Kaplama İşlemi: İndirgeyici çözeltiler hazırlanırken sırasıyla 0,8 g/L, 1,4 g/L, 2,0 g/L ve 2,6 g/L olmak üzere farklı konsantrasyonlarda sodyum bor hidrür, ayrı ayrı olacak şekilde bu çalışma çerçevesinde kullanılmıştır. Bunun için gerekli miktarlarda sodyum bor hidrürler tartıldıktan sonra hacmi 20 ml ye tamamlayana kadar saf su eklenir ve ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılır karıştırma işlemi bittikten sonra banyo sıcaklığı  $95\pm 1$  °C' ye geldikten sonra indirgeyici çözelti ana çözeltiliye büret yardımıyla azar azar eklenir ve çözeltiliye daldırılan kaplama altlığı St37 yumuşak çeliğinin otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemiyle kaplanması işlemi gerçekleştirilir. Bu proses, arzu edilen kaplama kalınlığına ulaşıncaya kadar yahut çözelti içerisindeki metalik iyonlar bitene kadar devam eder [8].

Kaplama prosesi için tercih edilen süre 1 saat olarak belirlenmiştir. Kaplama hızı; kaplama esnasındaki proses şartlarına yani pH, sıcaklık, metal iyon konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu arada kaplama işlemi boyunca çözeltinin pH değerinde zamanla bir düşme gözlenebilir.

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra numuneler kaplama banyosundan çıkarılmış ve saf su ile durulandıktan sonra 60 °C'ye ayarlanmış etüvde iyice kurutulmuştur. Bu işlem adımları referans banyo koşullarına göre dört farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonu için ayrı ayrı yapılmıştır. Şekil 7.2.'de akımsız Ni-B kaplamanın yapıldığı kaplama çözeltisinin banyo düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Akımsız Ni-B kaplama banyosu ve kaplama işlemi.

Tablo 7.2. Akımsız kaplama için kullanılan referans banyo koşulları [6].

Banyo Bileşenleri ve İşlem Şartları	Konsantrasyon
İndirgeyici ( $\text{NaBH}_4$ )	0,8 g/L
Kolmpleks Yapıcı Ajan (EDA) (% 98)	90 g/L
Stabilizör (TIAs)	16 mg/L
Alkali Elemanı ( NaOH )	90 g/L
pH	14
Sıcaklık/Karıştırma Hızı	$95 \pm 1$ °C/500 rpm

### 7.3. Kaplamaların Isıl İşlemi

Her biri farklı konsantrasyonlarda  $\text{NaBH}_4$  ihtiva eden akımsız Ni-B kaplamalara 400 °C’de ve 2 saat süreyle inert (koruyucu) ortamda (% 95 Ar-% 5 He, 1 bar basınç) ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulamamızdaki temel amaç, kaplamanın yapısındaki kristalin yapıdaki Ni fazının yanı sıra, kristalin  $\text{Ni}_2\text{B}$  ve  $\text{Ni}_3\text{B}$  fazlarını ortaya çıkarmaktır. Bu sayede ısıl işlem uygulanmamış kaplama yapısına göre oldukça yüksek sertlik değerleri ve dolayısıyla üstün aşınma direnci değerleri elde edilir ki bu durum daha önce yapılan çalışmalarda [6, 18] da gösterilmiştir.

#### 7.4. XRD Analizi

X-ışın difraksiyon yöntemi; (XRD) mikroyapı analizi, mikroyapıdaki fazların tanımlanması, malzemelerin bileşen analizini incelemek için geniş bir şekilde kullanılan kuvvetli bir tekniktir [19]. Tabiatındaki katı halde bulunan malzemelerin çok büyük bir kısmının kristalin yapıda olduğu göz önünde bulundurulursa bu yapılarda bulunan fazları ve bileşenleri tespit etmek adına sıkça yararlanılan yöntem, X-ışını difraksiyon (X-ray Diffraction) yöntemidir. Bilhassa ince film analizi için elverişli bir yöntemdir. Zira X-ışınlarının dalga boyları atomik aralıkların ölçümü için çok elverişlidir ve bu suretle yapısal araştırmalarda oldukça faydalıdır. Ayrıca X-ışın difraksiyon tekniği analiz edilen malzemelere zarar vermez. Analizde yararlanılan X-ışınlarının dalga boyları genellikle 0,5 Å ile 2,5 Å arasında değişiklik göstermektedir [8].

Bu bağlamda, kaplamaların ısı işleme yapıldıktan sonra kaplama yapısındaki amorf ve kristalin fazları gözlemleyebilmek amacıyla Rigaku® X-Ray Diffractometer marka X-ışın difraktometre cihazı kullanılarak kaplama yapısındaki kristalin Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazları ve Ni fazı ortaya çıkarılmıştır. Kaplamaların XRD analizleri, Co K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda$  K $\alpha$  = 1.79 Å) ile gerçekleştirilmiş olup Şekil 7.2.'de Rigaku ® X-Ray Diffractometer marka X-ışın difraktometre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.3. Rigaku X-Ray Diffractometer Marka X-ışın Difraksiyon cihazı.



### 7.5. Kesit ve Yüzey Hazırlama

Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında hazırlanan akımsız kaplama numunelerinin kesit görüntülerini elde etmek amacıyla numuneler yaklaşık 5 mm genişlikte olacak şekilde hassas kesme cihazında kesildikten sonra hem ısıtma işlemi öncesi hem de ısıtma işlemi sonrası numuneler bakalite alınarak sıcak kalıplanmıştır, numunelerin yüzeyinde, kesme işleminde kullanılan cihazın izleri bulunur, ayrıca kesme esnasında numunenin yüzeyi bir miktar deforme olur. Numuneyi orijinal yapıyı temsil ettiğinden toplam deformasyona uğramış tabakanın kaldırılması gerekmektedir. Bu nedenle numuneler kesildikten ve kalıba alındıktan sonra, mikroskobik inceleme için zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulurlar.

Zımparalama ve parlatma işleminin temel amacı, yüzey pürüzlülüğünü azaltmak suretiyle, ışığı iyi yansıtan bir yüzey elde etmektir. Numuneler Struers LaboPress-1 marka bakalit cihazında sıcak kalıplandıktan sonra sırasıyla 240, 400, 600, 800 ve 1200 nolu zımparalarla Struers LaboPol-5 marka zımparalama makinesinde zımparalanmıştır, artan zımpara numarası kaba zımparadan ince zımparaya doğru gidildiğini göstermektedir. Zımparalama sonrasında kalıplanmış numuneler 0,3 mikronluk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  süspansiyonu ile parlatma çuhasında parlatılmış, parlatılan yüzey etanol ile temizlenmiştir. Şekil 7.3. ve 7.4.'de sırasıyla Struers LaboPress-1 Marka bakalite alma cihazı ve Struers LaboPol-5 Marka zımparalama ve parlatma cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Struers LaboPress-1 Marka bakalite alma cihazı.



Şekil 7.5. Struers LaboPol-5 Marka zımparalama ve parlatma cihazı.

Yüzey görüntüsü incelenmesi için farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında hazırlanan akımsız Ni-B kaplama numuneleri ultrasonik temizleme cihazında asetonla temizlendikten sonra kesiti hazırlanmış numunelerle beraber QUANTA FEG 450 marka FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) yani Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu cihazında kesit ve yüzey görüntüleri incelenmiştir. Kesit görüntülerinden her bir kaplama numunesinin kaplama kalınlığı da tespit edilmiştir. Şekil 7.5.'de QUANTA FEG 450 marka FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.6. QUANTA FEG 450 marka FESEM cihazı.

### 7.6. Kaplamaların Sertliğinin Ölçümü

Sertlik bir malzemenin yüzeyinin plastik deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. Malzeme yüzeyinde plastik deformasyonun oluşması için yüzeye sert, batıcı bir uç bastırarak yahut yüzey üzerine sivri bir uç ile çizik oluşturularak vs. farklı yöntemler kullanılarak sertlik ölçümü yapılabilir. Sertlik değerleri malzemelerin mukavemetleri ile doğrudan alakalı olduğundan dolayı büyük bir öneme sahiptir, zira malzemeleri mukavemetini ölçmekten daha basit bir şekilde tahribatsız olarak ölçülebilir.

Burada ısıtıl işlem öncesi ve ısıtıl işlem yapıldıktan sonra bakalite alınan numuneler zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra kesitlerdeki kaplama kalınlıklarının sertliğini ölçmek amacıyla LEICA VMHT MOT Marka mikrosertlik ölçme cihazında 25 g lık yükün 10 saniye uygulanmasıyla her bir numune için 5 adet sertlik ölçümü alınmış ve daha sonra bu değerlerin ortalaması alınarak her bir kaplama numunesi için sertlik değeri Vicker's cinsinden tespit edilmiştir. Şekil 7.6.' da LEICA VMHT MOT marka mikrosertlik ölçme cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.7. LEICA VMHT MOT marka mikrosertlik ölçme cihazı.

### 7.7. Aşınma Testleri

Çeşitli makine elemanlarının ömürlerine büyük oranda etki eden aşınma, iki cismin birbirine temas halindeki yüzeylerden mekanik veya kimyasal etkenlerden dolayı istenilmediği durumda oluşan malzeme kaybıdır (DIN 50320) [31]. Bu çalışma kapsamında farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında elde edilen akımsız Ni-B kaplamalarının aşınma testleri, CSM ® TRIBOMETER marka aşınma test cihazı olan ball-on disc (düzlem üzeri top) deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deney; 4 N luk yükte, 200 m toplam kayma mesafesinde, oda sıcaklığı (25 °C) nda ve 5000 çevrimde gerçekleştirilmiştir ve deneyde 6 mm çapında paslanmaz çelik bilya kullanılmıştır. Şekil 7.7.'de CSM ® TRIBOMETER marka aşınma test cihazı gösterilmiştir.

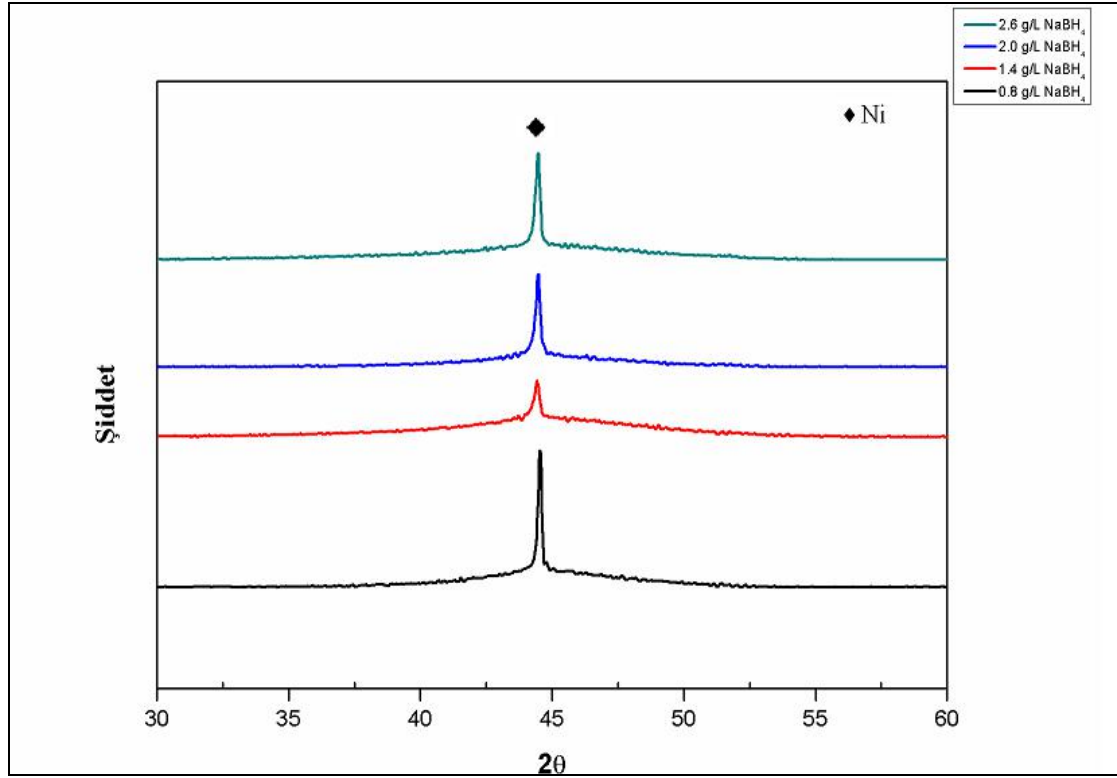


Şekil 7.8. CSM TRIBOMETER Marka aşınma test düzeneği.

## BÖLÜM 8. DENEYSEL SONUÇLAR

### 8.1. Akımsız Ni-B Kaplamaların XRD Sonuçları

Bu çalışma kapsamında aynı referans banyo kullanılarak yapılan farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarına sahip akımsız Ni-B kaplama numunelerinin XRD görüntüleri önce kaplanmış konumda (ısıl işlemsiz) daha sonra ise 400 °C ta 2 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra incelenmiştir.



Şekil 8.1. Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında üretilen akımsız Ni-B kaplamanın kaplanmış (ısıl işlem uygulanmamış) konumdaki XRD paternleri.

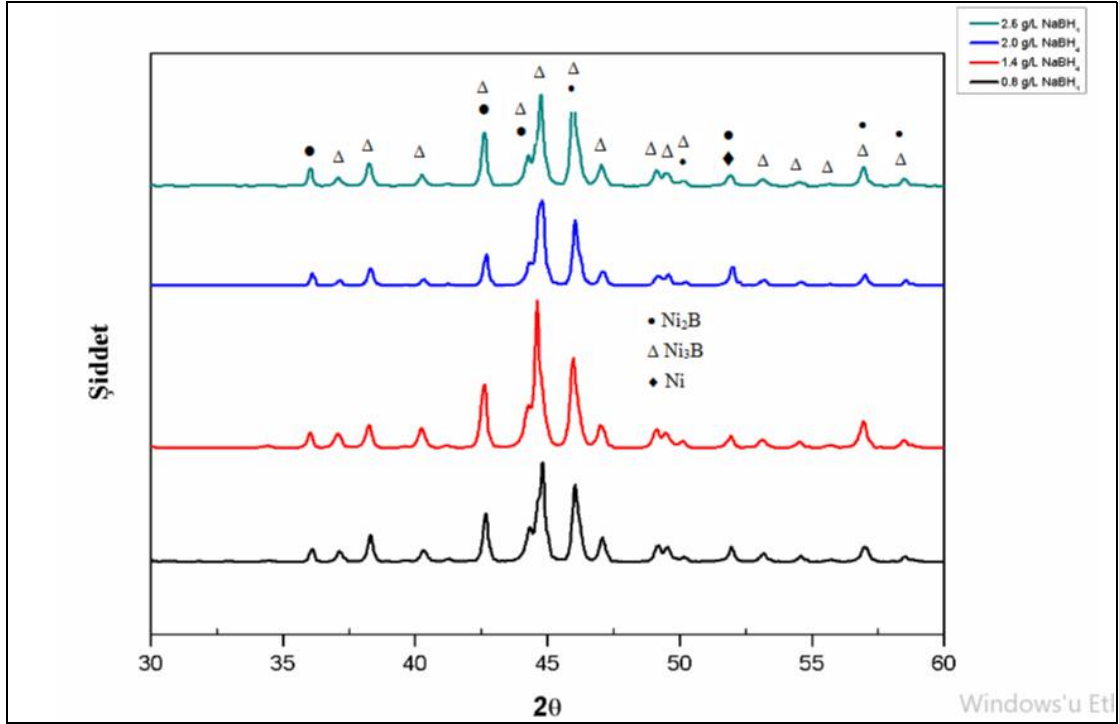
Şekil 8.1.'den görüldüğü gibi ısıl işlem uygulanmadan önceki farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarındaki akımsız kaplamalarının XRD paternlerinde görüldüğü gibi yaklaşık  $2\theta=45^\circ$  de belirgin halde kristalin nikel pikleriyle beraber kısmi geniş bir pik

varlığını göstermektedir bu geniş pikin varlığı, amorf bölgenin göstergesidir. Dolayısıyla ısı işlem uygulanmamış durumda akımsız kaplamalar amorf ve kristalin bölgelerin karışımından ibarettir. Bu durum, daha önce yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır [10, 17, 20]. Bununla beraber, çoğunlukla ısı işlem uygulanmamış (kaplanmış) halde akımsız Ni-B kaplamaların XRD paternlerinde yalnızca amorf bölgenin varlığını gösteren belirgin geniş bir pikin varlığını gösteren çalışmalar da mevcuttur [1, 6, 11, 18, 21, 22].

Teorik olarak, atomların dizilişindeki bir düzensizlik kendini XRD paterninde geniş bir pik olarak belli eder, akımsız kaplama işlemindeki metaloid alaşımlarının segregasyon derecesi, kaplamanın kristal veya amorfliğunun derecesini belirler [6]. Bor segregasyonu şayet kütle % 6,5 ve üzerindeki oranlarda ise bu durumda nispeten yüksek bir oran olduğu için kristalin nikel fazının çekirdeklenmesi bastırılır ve amorf fazın oluşumuyla sonuçlanır, dolayısıyla amorf fazın miktarı, bor kütle % si arttığı nispete artış gösterir [6, 11].

400 °C’de 2 saat ısı işlem uygulanması sonucunda ise Şekil 8.2.’de olduğu gibi kristalin ymk yapıdaki Ni-pikine ek olarak baskın halde kristalin tetragonal yapıdaki  $Ni_2B$  ve ortorombik  $Ni_3B$  pikleri ortaya çıkmıştır. Bu durum, amorf yapıda kristallenmenin, dolayısıyla mikroyapıdaki amorf ve kısmi kristalin fazların karışımından oluşan yapıda kristallenme meydana geldiğini göstermektedir. Burada dikkat edileceği gibi  $2\theta=43^\circ$ ,  $2\theta=44,5^\circ$  ve  $2\theta=50^\circ$  lik difraksiyon açılarında kristalin yapıdaki  $Ni_2B$  ve  $Ni_3B$  fazları belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Bu durum, literatürdeki daha önce yapılan çalışmalarla [6, 11, 18] da hemen hemen örtüşmektedir.

Amorf yapıda kristallenme, uygulanan ısı işlemle beraber kaplama yapısındaki bor un difüzyonu yoluyla mikroyapıda yeni fazların ortaya çıktığını göstermektedir. İlaveten, artan ısı işlem sıcaklığıyla, bu yeni fazlarının daha fazla çökmesi beklenir [8].

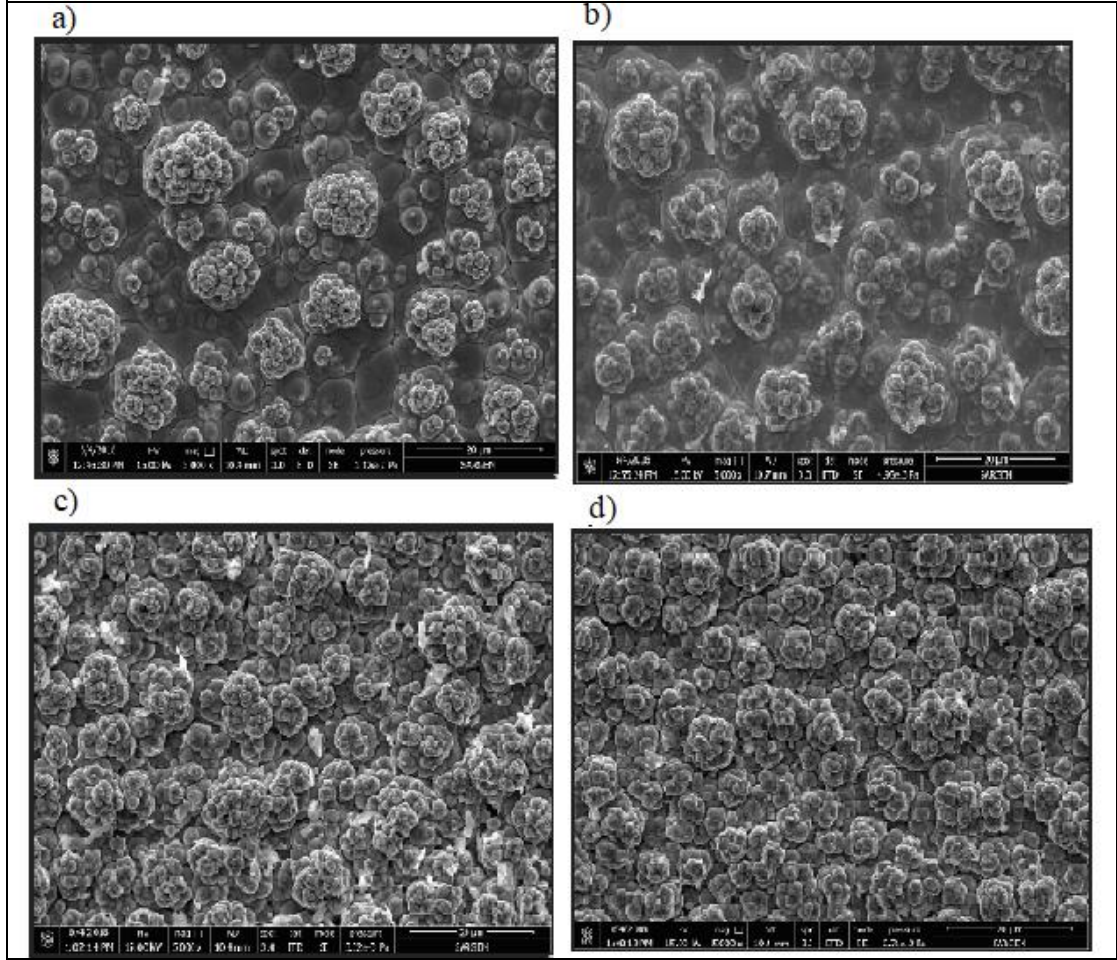


Şekil 8.2. 400 °C ta 2 saat ısıl işlem uygulanan farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlu akımsız Ni-B kaplamanın XRD paterni.

## 8.2. Yüzey Görüntüleri

Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarında aynı referans banyo tatbik edilerek elde edilen akımsız Ni-B kaplamalarının FESEM (Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi ile yüzey görüntüleri Şekil 8.3.'de gösterilmiştir. Şekil 8.3.'de görüldüğü gibi akımsız Ni-B kaplamalarının yüzey görüntüleri, kaplamanın homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamalarının FESEM görüntüleri, tipik bir karnabahar-vari yüzey tekstürü sergiler ki bu durum kaplamaların doğal olarak lübrikant (yağlayıcı) olmasını sağlayan cepler oluşturur ki bu husus, daha önce yapılan diğer bilimsel çalışmalarla da tutarlıdır [6, 11, 14, 17, 18, 22].

Dikkat edilecek olursa kaplama mikroyapılarında artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak mikroyapıdaki tanelerin boyutu azalmaktadır ve taneler mikroyapıda daha sık ve homojen dağılmaktadır. Yani kaplama bileşimindeki NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonundaki artış dolayısıyla artan kütle bor % si ile birlikte mikroyapıdaki taneler daha ince tane boyutlu ve daha homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir, nitekim bu durum daha önce yapılan çalışmalardan çıkarılabilir [11, 18].



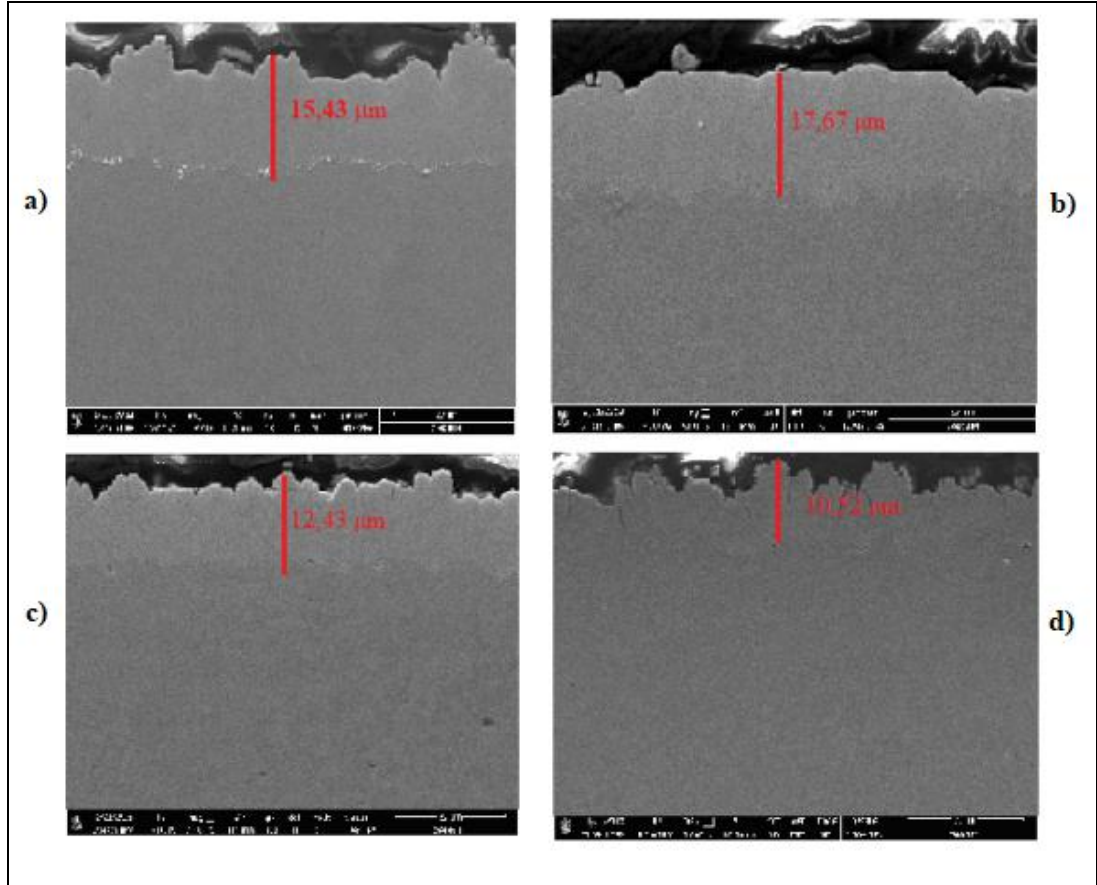
Şekil 8.3. Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında üretilen akımsız Ni-B kaplamalarının FESEM deki yüzey görüntüleri:a) 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$  b) 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$  c) 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$  d) 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  (x5000).

### 8.3. Kesit Görüntüleri ve Kaplama Kalınlıkları

Şekil 8.4. ve Şekil 8.5.'de sırasıyla görüldüğü gibi farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında aynı referans banyo esas alınarak elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların kaplanmış konumdaki (ısıl işlem öncesi) ve  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 2 saat ısıl işlem uygulandıktan sonraki kaplamaların kesit görüntüleri sunulmuştur.

Buna göre, Şekil 8.4.'den akımsız kaplama numuneleri için kesitlerdeki kaplama kalınlığının homojen olduğu ve mikroyapıda sütunsal ve dendritik tane yapısının birlikte geliştiği görülmektedir ayrıca kaplamalardaki  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu arttıkça sütunsal ve dendritik tane yapısının sıklaştığı görülmüştür ve kesitteki kaplama yapısında herhangi bir porozite varlığından sakınılmıştır.

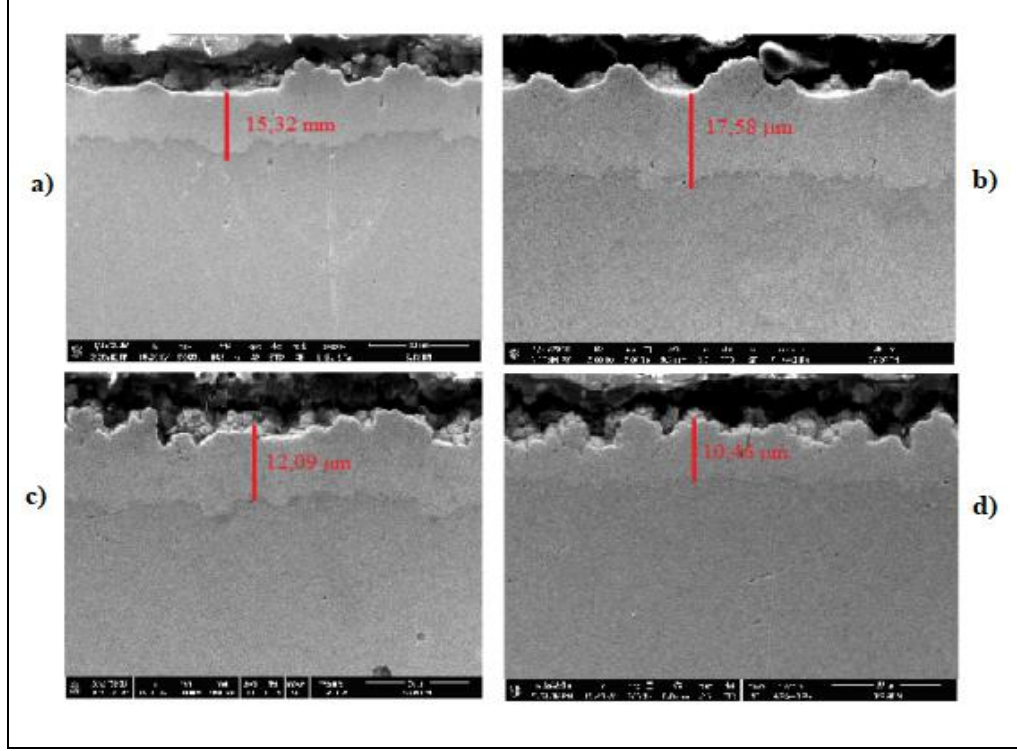




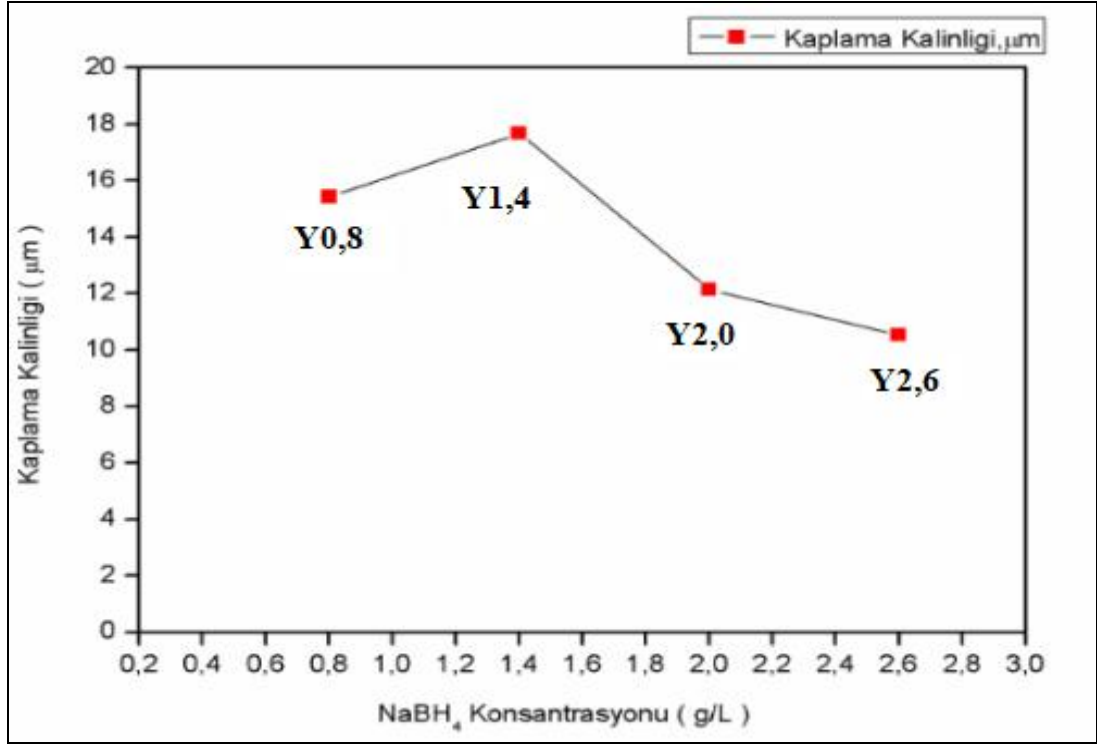
Şekil 8.4. Kaplanmış konumdaki farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarına sahip akımsız Ni-B kaplamalarının kesit görüntüleri: a) 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$ , b) 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$ , c) 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$ , d) 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  (x5000).

Şekil 8.5.'de ise uygulanan ısıl işlem ile sütunsal ve dendritik yapının çok daha sıklaştığı görülmüştür, uygulanan ısıl işlem, kaplamaların kesitindeki kalınlıklarda çok fazla bir değişime sebebiyet vermemiştir ve homojen kaplama kalınlığı ve porozitesiz mikroyapı muhafaza edilmiştir. Isıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrasındaki farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarındaki akımsız kaplama numunelerinin kesit görüntülerinden kaplama kalınlıkları, FESEM analizinden tespit edilmiştir ve sırasıyla 0,8 g/L, 1,4 g/L, 2,0 g/L ve 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu koşullarında elde edilen akımsız kaplamaların kesitlerindeki kalınlıklar kaplanmış konumda; 15,43  $\mu\text{m}$ , 17,67  $\mu\text{m}$ , 12,14  $\mu\text{m}$  ve 10,52  $\mu\text{m}$  ölçülmüştür. 400 °C'da 2 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra kaplama kalınlık değerleri sırasıyla 15,32  $\mu\text{m}$ , 17,58  $\mu\text{m}$ , 12,09  $\mu\text{m}$  ve 10,46  $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. Şekil 8.6. ve 8.7.'deki diyagramlara göre sırasıyla kaplanmış konumda ve ısıl işlem sonrasındaki kaplama kalınlık değerleri artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna göre önce artmış daha sonra ise kalınlıkta azalma

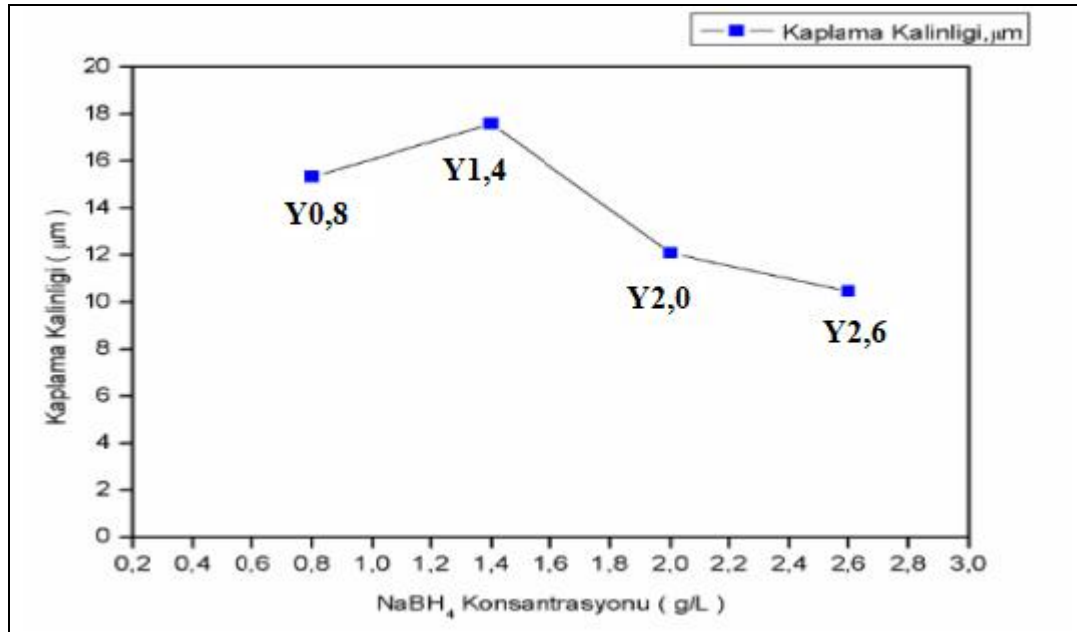
görmüştür. Kaplama kalınlığında meydana gelen azalmanın sebebi, belli bir  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun üzerinde akımsız kaplama banyolarında meydana gelen ayrışmalardır.



Şekil 8.5. 400 °C'da 2 saat ısıtma işlemi uygulanan farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna sahip akımsız kaplama numunelerinin kaplama kalınlıkları a) 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$ , b) 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$ , c) 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$ , d) 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  (x5000) .



Şekil 8.6. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak kaplanmış konumda akımsız Ni-B kaplamaların kesitindeki kaplama kalınlığındaki değişim (sırasıyla Y0,8= 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y1,4=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y2,0=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y2,6=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>).



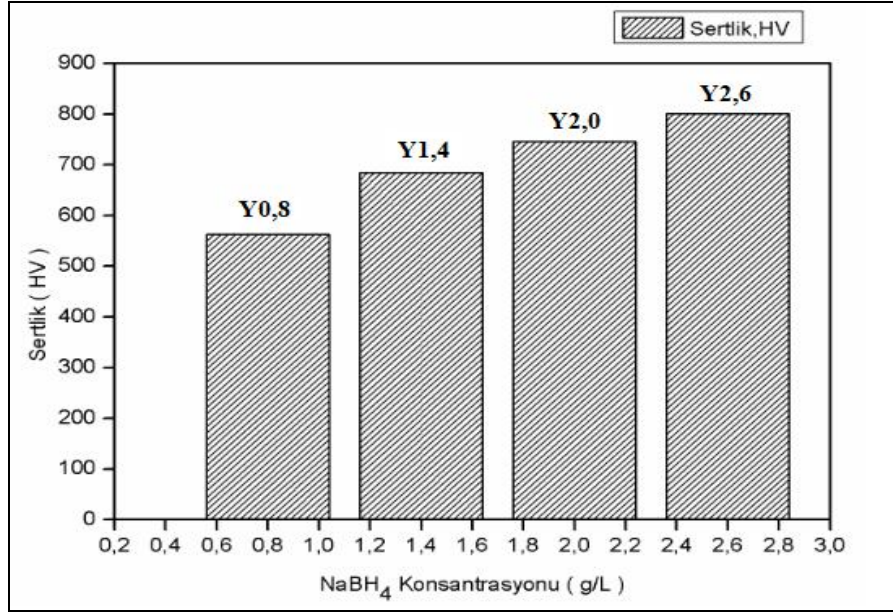
Şekil 8.7. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak ısıtılmış (400 °C, 2 saat) konumda akımsız Ni-B kaplamaların kesitindeki kaplama kalınlığındaki değişim (sırasıyla Y0,8=0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y1,4=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y2,0=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y2,6=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>).

#### 8.4. Akımsız Ni-B Kaplamalarındaki Sertlik Verileri

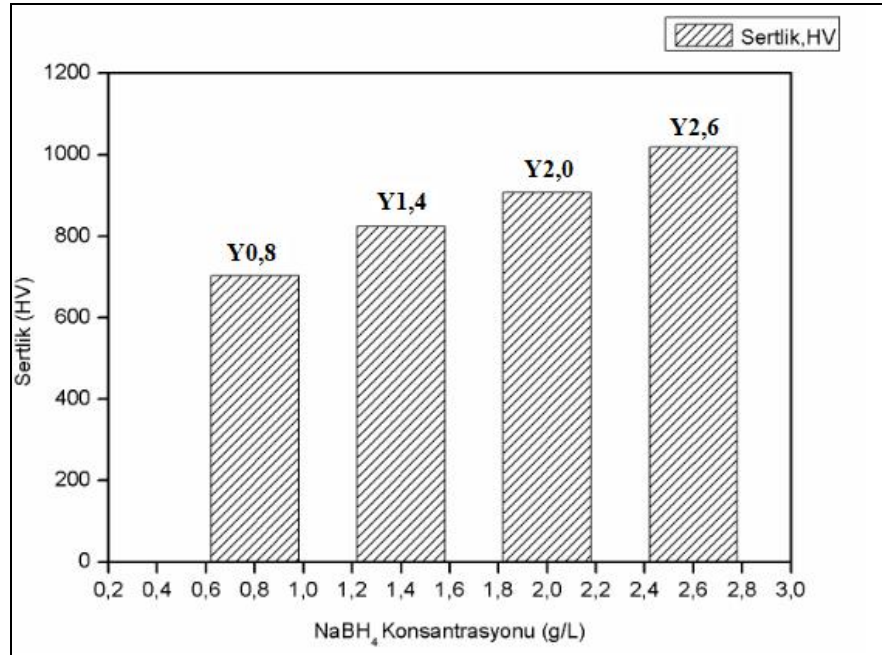
Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kaplamaların sertlik değerleri ölçümü, kaplanmış konumda ve kaplamayı mütakiben  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 2 saat yapılan ısıtılma işleminin sonrasında gerçekleştirilmiştir.  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarına bağlı olarak akımsız kaplamaların sertlik değerlerindeki değişimler Şekil 8.7. ve Şekil 8.8.'de sunulmuştur. Kaplanmış konumdaki numunelerin sertliği ölçüldüğünde, maksimum sertlik değeri  $2,6\text{ g/L}$   $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplama numunesinde elde edilirken artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla;  $563\text{ HV}$ ,  $685\text{ HV}$ ,  $746\text{ HV}$  ve  $801\text{ HV}$  dir.

$400\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 2 saat yapılan ısıtılma işlemi sonrasında ise yine maksimum sertlik  $2,6\text{ g/L}$   $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplama numunesinde elde edilmiş ve artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla;  $702\text{ HV}$ ,  $823\text{ HV}$ ,  $906\text{ HV}$  ve  $1019\text{ HV}$  dir. Şekil 8.8. ve 8.9.'da verilen diyagramlardan görüleceği gibi artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak gerek kaplanmış konumda gerekse  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 2 saat ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra ölçülen sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken, her iki durumda da sertlik artışı  $0,8\text{ g/L}$   $\text{NaBH}_4$  konsantrasyon değerinden  $1,4\text{ g/L}$   $\text{NaBH}_4$  konsantrasyon değerine geçişte bariz bir şekilde gerçekleşmiştir. Diğer taraftan uygulanan ısıtılma işlemiyle sertlik değerlerinde artış meydana gelmiştir.

Isıtılma işlemiyle sertlik artışını sağlayan husus, yüzey merkezli kübik yapıdaki kristalin Ni fazından ziyade ortorombik yapıdaki  $\text{Ni}_3\text{B}$  ve tetragonal yapıdaki  $\text{Ni}_2\text{B}$  kristalin intermetalikler olup bu durum, intermetaliklerin çökeltme sertleşmesi etkisinden ve ısıtılma işlemiyle kristalizasyon ve dolayısıyla mikroyapıda tane sınırlarının oluşturulmasıyla (Hall-Petch Yasası) sağlandığı söylenebilir. [22]



Şekil 8.8. Değişen NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki kaplanmış konumdaki (Isıl işlem öncesi) sertlik değerleri (sırasıyla Y0,8= 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y1,4=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y2,0=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y2,6=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>).



Şekil 8.9. Değişen NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki ısıl işlem uygulanmış konumdaki (400 °C, 2 saat) sertlik değerleri (sırasıyla Y0,8= 0,8 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y1,4=1,4 g/L NaBH<sub>4</sub>, Y2,0=2,0 g/L NaBH<sub>4</sub> ve Y2,6=2,6 g/L NaBH<sub>4</sub>).

### 8.5. Akımsız Ni-B Kaplamalarının Aşınma Verileri

Aşınma testi sonrasında ortaya çıkan aşınma izlerinin genişlikleri, yüzey profilometresi vasıtasıyla her bir kaplama numunesinden yapılan iki adet ölçüm yapılarak ve daha sonra bunların ortalaması alınarak elde edilmiştir ve bu iz genişliklerinden spesifik aşınma hızları hesaplanmıştır. Buna göre artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak (sırasıyla 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$ , 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$ , 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$  ve 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$ ) aşınma izi derinlikleri sırasıyla 680  $\mu\text{m}$ , 632  $\mu\text{m}$ , 544  $\mu\text{m}$  ve 520  $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak spesifik aşınma hızları ve sürtünme katsayısı verileri sırasıyla Tablo 8.1. ve 8.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 8.1.  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak ısıtılmış işlem uygulanmış (400 °C, 2 saat) akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki aşınma izi değerleri ve spesifik aşınma hızları.

$\text{NaBH}_4$ konsantrasyonu (g/L)	Aşınma izi genişlikleri ( $\mu\text{m}$ )	Spesifik aşınma Hızları ( $\mu\text{m}^3/\text{N.m}$ )
0,8	680	$2,629.10^{-6}$
1,4	632	$1,961.10^{-6}$
2,0	544	$1,076.10^{-6}$
2,6	520	$0.8983.10^{-6}$

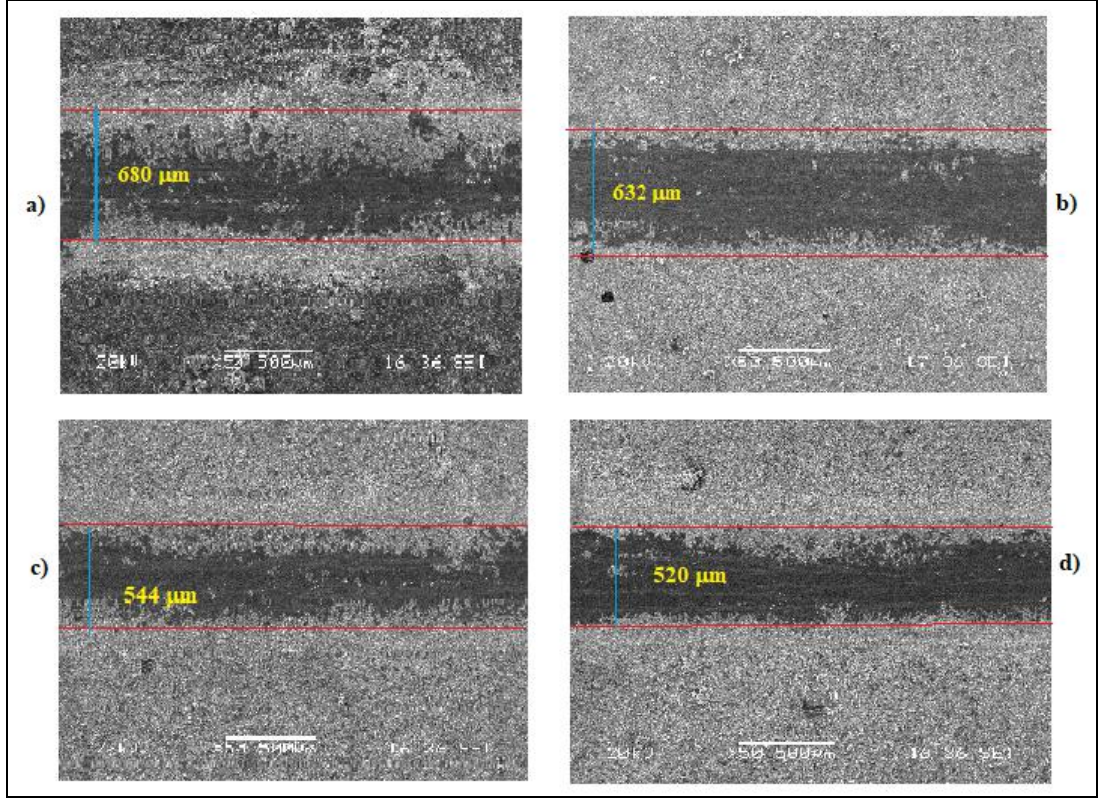
Tablo 8.2.  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak ısıtılmış işlem uygulanmış (400 °C, 2 saat) akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki sürtünme katsayısı değerleri.

$\text{NaBH}_4$ konsantrasyonu (g/L)	Sürtünme Katsayısı Verileri ( $\mu$ )
0,8	0,587
1,4	0,601
2,0	0,507
2,6	0,621

Tablo 8.1.'deki verilere göre, akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonundaki artış ile birlikte spesifik aşınma hızlarında bir azalma gözlenmiştir. Spesifik aşınma hızlarında görülen bu azalmanın sebebi, artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarına bağlı olarak aşınma izi genişliklerinde meydana gelen azalmadır, bu durum ise gerek kaplama bünyesindeki  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak bünyeye dahil olan bor miktarı gerekse uygulanan ısıtılmış işlem sonrasında kristalizasyon ile ortaya çıkan  $\text{Ni}_2\text{B}$  ve  $\text{Ni}_3\text{B}$  gibi sertlik artışını sağlayan fazlardaki

artış, dolayısıyla sertlik değerlerinde meydana gelen artış ile açıklanabilir. Ayrıca akımsız Ni-B kaplama numunelerindeki sertlik artışı kaplama tabakalarındaki plastik direnci artırır ve dolayısıyla aşınma testindeki kaplama numuneleri ile karşıt malzeme olan paslanmaz çelik malzeme arasındaki gerçek temas alanını azaltarak bunlar arasında uyumsuz bir yüzey oluşturur dolayısıyla spesifik aşınma hızında azalmaya sebep olur [6].

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma mekanizmasını belirleyen unsur, kaplama tabakasındaki nikel atomları ile karşıt malzeme (paslanmaz çelik) den gelen demir atomları arasındaki çekim kuvvetine bağlıdır [6]. Şekil 8.10.'da farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunda hazırlanıp ısıtma işlemi uygulanan ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 2saat) ve ball on disc aşınma testine tabi tutulan akımsız Ni-B kaplamaların SEM mikrografları gösterilmiştir. Buna göre,  $0,8\text{ g/L}$   $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu akımsız Ni-B kaplama banyosunda hazırlanan numunede kayma yönü boyunca ince kanalların oluşumunun yanında kaplama tabakasındaki nikel atomları ile karşıt malzemedeki demir atomları arasındaki çözünürlük nedeniyle adhezyon gözlenirken diğer numunelerde kaplama tabakası ile karşıt malzeme arasında bariz bir adhezyon (yapışma, tutunma) gözlenmemiştir ve aşınma testi sonrasında kaplama numuneleri kayma yönü boyunca ince kanallarla birlikte parlak ve pürüzsüz bir görüntü sergilemiştir. Ayrıca, aşınma testi sırasında kaplamada ortaya çıkan gevşek döküntüler de aşınma testinde ince kanalların oluşumun yol açan taraflara doğru kaymıştır ve bu ince kanallar, artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile beraber daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 8.10. Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu akımsız Ni-B kaplamaların aşınma testi sonrasındaki SEM mikrografları ( a) 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$  b) 1,4 g/L  $\text{NaBH}_4$  c) 2,0 g/L  $\text{NaBH}_4$  d) 2,6 g/L  $\text{NaBH}_4$  ) (x50).



## BÖLÜM 9. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında dört farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunda ve aynı referans banyo koşullarında hazırlanan akımsız Ni-B kaplama numunelerinin yüzey ve kesit özellikleri, kaplama yapıları, sertlik verileri ve bu özelliklere  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile birlikte uygulanan ısıtma işleminin etkilerinin yanısıra ısıtma işlemi uygulanmış farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu kaplama numunelerine uygulanan aşınma testleri sonrasındaki aşınma davranışları incelenmiştir.

Buna göre, farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilen akımsız Ni-B kaplamaların yapısı ısıtma işlemi yapılmadan önce ağırlıklı olarak amorf ve kısmi olarak kristalin bölgelerin karışımından oluşurken  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonundaki artışla beraber kaplama yapısındaki amorf fazların konsantrasyonu artar diğer taraftan, 400 °C'da 2 saat uygulanan ısıtma işlemi ile beraber kaplamaların yapısında kristalleşme ile birlikte Ni fazlarının yanı sıra  $\text{Ni}_3\text{B}$  ve  $\text{Ni}_2\text{B}$  fazları çekirdeklenmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamaların FESEM mikrografından; kaplamaların mikroyapıda homojen olarak dağıldığı, porozitenin oluşmadığı ve yüzey görüntülerinin karnabahar-vari bir görünüme sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır bu ise kaplamaların doğal olarak yağlayıcı olmasını sağlar ayrıca artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile birlikte mikroyapıdaki tanelerin boyutu azalmış ve daha homojen bir dağılım göstermiştir.

Akımsız Ni-B kaplamaların kesit görüntülerinden, kaplama kalınlıklarının kesitlerde üniform olarak dağıldığı ve kesitlerde porozite oluşmadığı görülmüştür ayrıca kesitlerde kaplama yapısı, sütunsal ve dendritik yapının birlikte geliştiğini ortaya çıkarmakla birlikte artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile, sütunsal ve dendritik yapının daha sık bir dağılım sergilediği görülmüştür.

Burada en fazla kaplama kalınlığı 1,4 g/L NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlu banyoda elde edilmiştir daha sonra ise kaplama kalınlığında bir düşüş meydana gelmiştir bu durum, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile birlikte kaplama banyolarında zamanla meydana gelen ayrışmalardır. Uygulanan ısıl işlem, kaplama kalınlıklarında çok fazla bir değişime sebep olmamıştır ve uniform bir kaplama kalınlığı ve porozitesiz mikroyapı muhafaza edilmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerleri, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile beraber artış göstermiştir bu durum, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile kaplama bünyesine dahil olan bor % sindeki artış ve ayrıca 400 °C'da 2 saat uygulanan ısıl işlemle birlikte mevcut sertlik değerleri daha da artmıştır, bu durum uygulanan ısıl işlemle beraber kristalin nikel fazlarının yanında ortorombik yapılu Ni<sub>3</sub>B ve tetragonal yapılu Ni<sub>2</sub>B kristalin fazlarının çekirdeklenmesi ve bu kristalin fazların çökeltme sertleşmesi etkisinin yanında mikroyapıda tane sınırlarının oluşturulması (Hall-Petch Yasası) etkisinden kaynaklanmıştır.

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma analizleri için yapılan ball on disc aşınma testlerinden aşınma izi değerleri artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarına bağlı olarak azalma göstermiştir, buna bağlı olarak spesifik aşınma hızları da azalmıştır. En düşük spesifik aşınma hızı, 2,6 g/L NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlu banyoda hazırlanan kaplama numunesinde elde edilmiştir dolayısıyla en fazla aşınma dayanımına bu numunede ulaşılmıştır. Spesifik aşınma hızlarındaki azalma dolayısıyla aşınma dayanımlarındaki artış, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama bünyesine dahil olan bor % sindeki artışla birlikte 400 °C'da 2 saat uygulanan ısıl işlemle çökelen Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B kristalin fazlarının sertlik değerlerinde artışa neden olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca akımsız Ni-B kaplamalarındaki sertlik artışı, kaplama numunelerinin plastik direncini artırır ve aşınma testindeki kaplama numuneleri ve karşıt malzeme arasındaki gerçek temas alanını azaltarak bunlar arasında uyumsuz bir yüzey meydana getirir dolayısıyla aşınma direncinde artış meydana getirir.

Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma davranışı, kaplamadaki nikel atomları ile karşıt malzeme olarak kullanılan paslanmaz çelikteki demir atomları arasındaki çekim

kuvveti tarafından belirlenir. Burada farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında hazırlanan akımsız Ni-B kaplamalarının aşınma testi sonrası SEM mikrografları incelendiğinde 0,8 g/L  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlu banyoda gerçekleştirilen kaplama numunesi, kayma yönü boyunca ince kanalların oluşumu ve ayrıca nikel ve demir atomları arasındaki çözünürlük nedeniyle bir adhezyon görülmüştür diğer  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarında elde edilen numunelerde ise önemli bir adhezyon gözlenmezken kayma yönü boyunca oluşan ince kanallar daha net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Ayrıca aşınma testi esnasında kaplamadan gelen gevşek döküntüler, ince kanalların oluşumuna yol açan taraflara doğru kaymıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Madah, F., Dehghanian\*, C., Amadeh, A. A., Investigations on the wear mechanisms of electroless Ni-B coating during dry sliding and endurance life of the worn surfaces. *Surface & Coatings Technology* 282., 6-15, 2015.
- [2] Vitry\*, V., Delaunois, F., Formation of borohydride-reduced nickel-boron coatings on various steel substrates. *Applied Surface Science* 359., 692-703, 2015.
- [3] Madah, F., Amadeh\* , A. A., Dehghanian, C., Investigation on the phase transformation of electroless Ni-B coating after dry sliding against alumina ball. *Journal of Alloys and Compounds* 658., 272-279, 2015.
- [4] Sudagar<sup>a</sup> , J. Lian<sup>b</sup> , J. Sha<sup>c</sup>. \* W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds* 571., 183–204, 2013.
- [5] Zhu, Xiaojing., Processability of Nickel-Boron Nanolayer Coated Boron Carbide. The faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Doctoral Thesis, 2008.
- [6] Krishnaveni<sup>a</sup>, K. Narayanan<sup>a</sup>, \* T. S. N. S. Seshadri<sup>b</sup>, S.K., Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface & Coatings Technology* 190., 115-121, 2005.
- [7] Das, S. K. Sahoo\*, P., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ni-B Coatings and Optimization by Taguchi Method and Grey Relational Analysis. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2011., 29(4), 211-231, 2011.
- [8] Dil, G., Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinler Arası Programlar Anabilim Dalı, Savunma Teknolojileri Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [9] Kılıçarslan, A., Toptan, F., Kerti, Işıl., Akımsız Nikel Kaplama Yöntemi ve Seramik Partiküllere Uygulanması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, Teknik Yazı.

- [10] Dadvand, N., Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorous Coatings in Basic Solutions. Dalhousie University, Metallurgical Engineering, Doctoral Thesis, 2002.
- [11] Vitry, V., Delaunois, F., Nanostructured electroless nickel-boron coatings for wear resistance. *Anti-Abrasive Nanocoatings.*, 157-199, 2015.
- [12] Tubun, N.E., Nano Elmas Takviyeli Akımsız Nikel-Bor Kaplamalar, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme ve İmalat Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [13] Baudrand, D.W., Surface Engineering. Intra: Electroless Nickel Plating. Volume 5, MacDermid Inc., 1994.
- [14] Bonin,<sup>a</sup> \* L., Bains,<sup>b</sup> N., Vitry,<sup>a</sup> V., Cobley,<sup>b</sup> A.J., Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings. *Ultrasonics* 77., 61-68, 2017.
- [15] Eraslan, S., Ürgen,\* M., Oxidation behaviour of electroless Ni-P, Ni-B, and Ni-W-B coatings deposited on stell substrate. *Surface & Coatings Technology* 265., 46-52, 2015.
- [16] Sahoo,\* P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings- A review. *Materials and Design* 32., 1760-1775, 2011.
- [17] Baskaran,<sup>a</sup> I., Kumar,<sup>a</sup> R.S., Narayanan,<sup>b</sup> \* T. S. N. S., Stephen,<sup>a</sup> A., Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface & Coatings Technology* 200., 6888-6894, 2006.
- [18] Vitry,\* V., Bonin, L., Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating condition. *Surface & Coatings Technology* 311., 164-171, 2017.
- [19] Ray, T., Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings, University of Saskatchewan, Department of Mechanical Engineering, Doctoral Thesis, 2003.
- [20] Czagany,<sup>a</sup> M., Baumli,<sup>a</sup> P., Kaptay,<sup>a, b, c</sup> \* G., The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on stell. *Applied Surface Science* 423., 160-169, 2017.
- [21] Narayanan,<sup>a</sup> \* T. S. N. S., Seshadri,<sup>b</sup> S. K., Formation of characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds* 365., 197-205, 2004.

- [22] Vitry,<sup>a,\*</sup> V., Kanta<sup>b</sup>, A. F., Delaunois,<sup>a</sup> F., Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface & Coatings Technology* 206., 1879-1885, 2011.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Yasin YILMAZ, 14.06.1989 tarihinde Tokat'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tokat'ta tamamladı. 2006 yılında Turhal Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi'nde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.