



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARA TUNGSTEN
VE BOR KARBÜR İLAVELERİNİN
KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Emine Feraye ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

Şubat-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Emine Feraye Şahin tarafından hazırlanan “Akımsız Ni-B Kaplamalara Tungsten ve Bor Karbür İlavelerinin Kaplamanın Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 11/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
Enstitü Müdürü

*Bu tez çalışması KTÜN BAP KOORDİNATÖRLÜĞÜ tarafından 201019011 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

Emine Feraye ŞAHİN

Tarih: 11/02/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARA TUNGSTEN VE BOR KARBÜR İLAVELERİNİN KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Emine Feraye Şahin

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

2021, 74 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

Malzemelerin istenilen özelliklere uygunluğu etkili ve güvenli kullanımını sağlar. Malzemenin yüzeyi çoğunlukla yüksek mekanik kuvvetlere ve korozyon ortamlara maruz kalan kısımdır. Bu gibi durumlarda, malzemenin yüzey özelliklerini geliştirmek akla yatkın olmaktadır. Yüzey özellikleri birçok geleneksel veya teknolojik yöntemle geliştirilebilir. Yakın zamanda, sulu çözeltiler kullanılarak elde edilen akımlı ve akımsız kaplamalar düşük maliyet, üretim kolaylığı, iyi antikorozyon özellikleri, iyi aşınma direnci vb. özelliklerinden dolayı önem kazanmıştır. Sulu çözeltiler kullanarak bir malzeme yüzeyinde metal biriktirme yöntemleri arasında ise akımsız Ni kaplama popüler bir kaplama yöntemidir. Bu çalışmada, akımsız Ni-B kaplamaların özellikle savunma ve otomotiv sanayilerindeki potansiyel uygulamaları göz önüne alınarak bu kaplamalara yeni bir bakış açısıyla yaklaşmıştır. Dört farklı akımsız kaplama (Ni-B, Ni-B-W, Ni-B-B₄C ve Ni-B-W-B₄C) altlık malzeme olan AISI 4140 çeliği üzerine kaplanmıştır. Kaplamalara W ve B₄C ilavesinin kaplama özelliklerine etkileri, kaplama sistemlerinin birbirine benzerlikleri, üstünlükleri ve zayıf yönleri incelenmiştir. W ilavesi kaplamanın nodül çapında büyümeye sebep olurken B₄C ilavesi nodül çapını küçültmüştür. B₄C ilavesi kaplama kalınlığını azaltmıştır. W ve B₄C ilavesi kaplamanın sertliğinde artışa sebep olmuştur. En yüksek sertlik ve aşınma direnci sırasıyla Ni-B-W-B₄C, Ni-B-B₄C, Ni-B-W, Ni-B kaplamalarda elde edilmiştir. En yüksek korozyon direncinin ise ilavesiz Ni-B kaplamalara ait olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız Ni-B kaplama, Akımsız Ni kompozit kaplama, Bor karbür, Dörtlü alaşım kaplama, Üçlü alaşım kaplama.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF TUNGSTEN AND BORON CARBIDE ADDITION ON THE PROPERTIES OF ELECTROLESS Ni-B COATING

Emine Feraye Şahin

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ

2021, 74 Pages

Jury

**Asst. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ
Asst. Prof. Dr. Zeynep ÇETİNKAYA
Asst. Prof. Dr. Gökhan ARICI**

Properties of materials that matches with target properties provide an effective and safe usage. Surface of the materials is the part that faces with high forces and corrosive environments most of the time. In such cases, improving surface properties becomes a sensible application. Surface properties can be developed with many traditional and state of art methods. More recently, electroless coating methods by using aqueous solutions gained an importance because of their properties like low cost, ease of production, good corrosion properties, wear resistance etc. Electroless Ni coating is a popular method among obtaining metal deposits by aqueous solutions. In this work, electroless Ni-B coatings are produced with a new point of view since it has a wide usage in automotive and defense industries. Four different kinds of electroless coatings were produced (Ni-B, Ni-B-W, Ni-B-B₄C and Ni-B-W-B₄C) on AISI 4140 substrates by using four different coating baths. Addition of W and B₄C on traditional Ni-B coatings were investigated by means of their effects, similarities, superiorities and weaknesses compared to each other. W addition improved nodule size of the coating, while B₄C addition reduced it. B₄C addition decreased coating thickness. Both W and B₄C additions improved hardness of the coatings. The highest hardness and wear resistance is obtained for Ni-B-W-B₄C, Ni-B-B₄C, Ni-B-W and Ni-B coatings, respectively. However, highest corrosion resistance is achieved for Ni-B coating.

Keywords: Boron carbide, Electroless Ni composite coating, Electroless Ni-B coating, Quaternary alloy coating, Ternary alloy coating.

ÖNSÖZ

Değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kocabaş ve tez süresince hem takım arkadaşım hem dostum olan Arş. Gör. Aleyna Bayatlı başta olmak üzere Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün her üyesine,

Yüksek lisans tezimi destekleyen Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne, Hayatımın her anında desteklerini hissettiğim, beni her zaman cesaretlendiren Canım Ailem'e ve diğer yarım Sevgili Eşim'e,

Bir mühendis olarak ve bir insan olarak gelişmeme katkısı olan, örnek aldığım tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Emine Feraye Şahin
KONYA-2021



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Akımsız Ni Kaplamalar	1
1.2. Kaplama Banyosu Bileşimi ve Özellikleri.....	5
1.2.1. Kullanılan indirgeyiciye göre akımsız Ni kaplama banyoları	6
1.2.1.1. Sodyum hipofosfit banyoları	6
1.2.1.2. Aminobor banyoları	7
1.2.1.3. Sodyum borhidrür banyoları	7
1.2.1.4. Hidrazin banyoları.....	8
1.2.2. Akımsız Ni kaplama banyosu bileşenleri	9
1.2.2.1. Nikel kaynağı	9
1.2.2.2. Kompleks yapıcılar.....	9
1.2.2.3. Hızlandırıcılar	9
1.2.2.4. Yavaşlatıcılar (Stabilizörler)	9
1.2.2.5. Enerji	10
1.3. Akımsız Ni Kaplamaların Özellikleri.....	10
1.3.1. Ni-P kaplamaların özellikleri.....	10
1.3.1.1. Ni-P kaplamaların yapısı	11
1.3.1.2. İç gerilmeler	12
1.3.1.3. Kaplama homojenliği	12
1.3.1.4. Yapışma kabiliyeti.....	13
1.3.1.5. Fiziksel özellikler	13
1.3.1.6. Mekanik özellikler.....	14
1.3.1.7. Sertlik ve aşınma direnci	14
1.3.1.8. Korozyon direnci.....	16
1.3.2. Ni-B kaplamaların özellikleri	17
1.3.2.1. Sertlik ve aşınma direnci	18
1.3.2.2. Ni-B kaplamaların yapısı.....	20
1.3.2.3. Fiziksel ve mekanik özellikler	24
1.3.2.4. Korozyon direnci.....	25
1.3.3. Kompozit kaplamaların özellikleri (Ni-P-X veya Ni-B-X).....	25
1.4. AISI 4140 Çeliği	27
1.5. Bor Karbür (B ₄ C)	27
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	29

2.1. Akımsız Ni Kaplamalar	29
----------------------------------	----

2.2. W İlaveli Akımsız Ni Kaplamalar	34
2.3. Akımsız Kompozit Kaplamalar	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Altlık Seçimi ve Numune Hazırlama	43
3.2. Ön İşlemler.....	44
3.3. Akımsız Ni-B Kaplama Üretimi	45
3.4. Akımsız Ni-B-W Kaplama Üretimi.....	46
3.5. Akımsız Ni-B-B ₄ C Kaplama Üretimi.....	46
3.6. Akımsız Ni-B-W-B ₄ C Kaplama Üretimi.....	47
3.7. Kısa Süreli Deneyler.....	47
3.8. Karakterizasyon Çalışmaları	47
3.8.1. Yüzey görüntüleri.....	47
3.8.2. Enine kesit incelemeleri.....	48
3.8.3. Elektrokimyasal deneyler	48
3.8.4. Sertlik ölçümleri.....	49
3.8.5. Yapışma deneyleri (Çizik testleri)	49
3.8.6. Aşınma deneyleri	50
3.3.7. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri	51
3.3.8. Faz analizleri ve elementel analizler	51
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	52
4.1. Yüzey Görüntüleri	52
4.2. Enine Kesit İncelemeleri.....	54
4.3. Kısa Süreli Deneyler.....	55
4.4. Elektrokimyasal Deneyler.....	55
4.5. Sertlik Ölçümleri	58
4.6. Yapışma Deneyleri (Çizik Testleri).....	59
4.7. Aşınma Deneyleri.....	60
4.8. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri.....	61
4.9. Faz Analizleri ve Elementel Analizler.....	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
5.1. Sonuçlar	65
5.2. Öneriler	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% ağı.	: Ağırlıkça yüzde
°C	: Celcius derecesi
°K	: Kelvin derecesi
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetre küp
dk	: Dakika
E _{kor}	: Korozyon potansiyeli
g	: Gram
GPa	: Gigapascal
Hz	: Hertz
i _{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
l	: Litre
M	: Molar
m	: Metre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
µΩ	: Mikroohm
MPa	: Megapascal
mV	: Milivolt
R _{ct}	: Yük transfer direnci
R _s	: Çözelti direnci
R _a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
R _p	: Yüzeydeki en yüksek nokta
R _v	: Yüzeydeki en yüksek çukur nokta
sa	: Saat
s	: Saniye
W	: Watt

Kısaltmalar

AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Kurumu
CPE	: Sabit faz elementi
DEAB	: H – dietilamin bor
DMAB	: N – dimetilamin bor
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	: Enerji saçılım spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
HV	: Vickers sertliği
Lc ₁	: Kritik yük

OCP	: Açık devre potansiyeli
PDP	: Potansiyodinamik polarizasyon
PTFE	: Politetra floroetilen
rpm	: Dakika başı dönüş sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
XRD	: X-ışınları difraktometresi

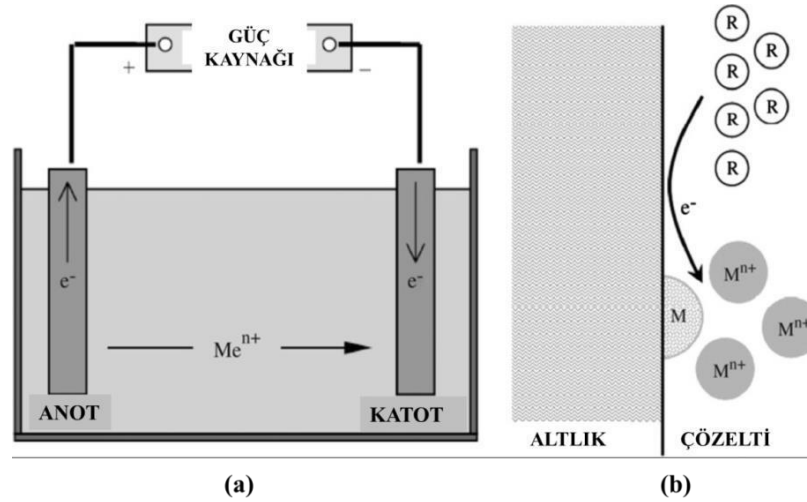


1. GİRİŞ

Global ve gelişen dünyamız; sertlik, tokluk, yüksek yorulma dayanımı, yüksek aşınma direnci, yüksek korozyon direnci gibi birçok üstün özelliği barındıran metal alaşımlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu alaşımlar petrokimya, gıda, otomotiv vb. endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma koşullarında malzemelerin fiziksel ve kimyasal yapılarında değişiklikler ortaya çıkmakta, ürünün kalitesini artırmak amacıyla da malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirerek servis ömrünü artırmak için günümüzde yaygın şekilde yüzey işlemlerinden faydalanılmaktadır. Yüzey kaplamalarını ve modifikasyonlarını içeren bu yüzey işlemleri gün geçtikçe önemini arttırmaktadır. Yüzey işlemlerinin malzeme ve ortama göre uygun koşullarda yapılması, malzemelerin daha uzun süreler kullanılmasını sağlamaktadır. Bu yüzden işlem yapılacak malzemenin kullanılacağı ortam, yüzey işlem koşullarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Akımsız kaplamalar, geniş uygulama alanları sayesinde keşfedildiğinden bu yana detaylı şekilde araştırılmış ve araştırılmaya halen devam edilmektedir. Akımsız kaplamalar içinde ise üstün özellikleri sayesinde ticari ve teknolojik anlamda geniş bir kullanım alanı olan Ni kaplamalar öne çıkmaktadır.

1.1. Akımsız Ni Kaplamalar

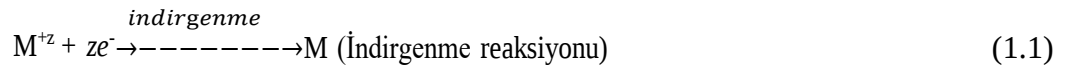
Akımsız Ni kaplama, 1946 yılında Brenner ve Riddel tarafından geliştirilen, sulu bir çözelti (kimyasal bir indirgeyici maddesi içeren) içindeki nikel iyonlarının katalitik indirgenme sürecine ve ardından elektrik enerjisi kullanılmadan nikel metalinin birikmesine bağlı olan bir kimyasal indirgenme işlemidir. Akımsız Ni kaplamalar keşfedildiğinden beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroliz ile (veya akımlı kaplama diye de adlandırılmaktadır) metal biriktirme yönteminde bir güç kaynağı sayesinde elde edilen elektronlar kullanılarak metal iyonları indirgenirken, akımsız kaplama prosesi metal birikimi için sadece kimyasal enerji ve ısı kullanılmaktadır. Şekil 1.1’de iki yöntem şematik olarak gösterilmektedir (Krishnan ve ark., 2006; Vitry ve Delaunois, 2014; Loto, 2016).



Şekil 1.1. (a) Elektrolitik (b) Akımsız kaplamanın şematik gösterimi (Sudagar ve ark., 2013)

Akımsız kaplama banyoları kaplanılacak ana metal kaynağı olarak kullanılan bir metal tuzu içermektedir. Bu tuz kaplama banyosunda bulunan bir kimyasal ajan ile indirgenerek nötr halde altlık üzerinde biriktirilir (Vitry ve Delaunois, 2014).

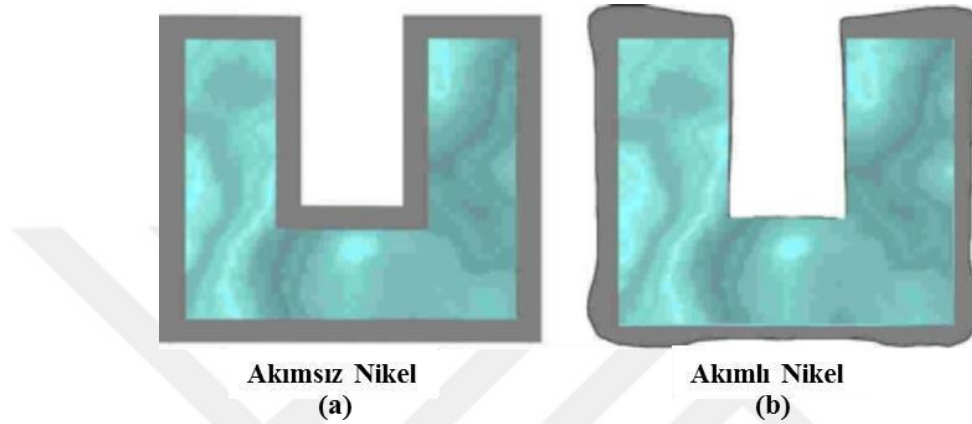
- Akımsız nikel kaplama, elektrik akımı kullanmadan nikel biriktirmek için kullanılan bir yöntemdir. Kaplama nikel iyonlarının hipofosfit, aminobor veya borhidrür bileşikleriyle kimyasal olarak indirgenmesiyle biriktirilmektedir. Eğer elektronlar bir dış güç kaynağı ile sağlanırsa, kaplama işlemine “elektroliz” denir ve Denklem 1.1’e göre indirgenme gerçekleşir.



- Eğer elektronlar kimyasal bir bileşenin indirgenmesi ile sisteme getirilirse bu kaplamaya “akımsız kaplama” denir. Bu kaplama da Denklem 1.2’ye göre gerçekleşir (Vitry, 2009). Akımsız Ni kaplama işleminde, nikel iyonlarının indirgenmesi ve biriktirilmesi için itici güç, çözelti içindeki bir kimyasal indirgeme ajanı tarafından sağlanır. Bu itici güç, kaplama banyosu karıştırıldığı sürece tüm metal yüzeyinde sabit olmaktadır (Loto, 2016).



Akımsız Ni kaplamalarda, reaksiyon tüm altlık yüzeyinde aynı şekilde gerçekleşmektedir. Bu sebeple akımsız Ni kaplamalarda, parçanın şekli ve boyutu boyunca kalınlık açısından homojenlik bulunmaktadır. Prosesin yaygınlaşmasına katkı sağlayan en önemli özelliklerinden biri de valflerde, derin oyuklarda, deliklerde, iç yüzeylerde, kör deliklerde ve dişli parçalarda vb. akımlı kaplamaların aksine homojen kaplama sağlama yeteneğidir (Şekil 1.2) (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).



Şekil 1.2. (a) Akımsız (b) Akımlı Ni kaplamaların kalınlık dağılımları (Vitry, 2009)

Akımsız Ni kaplamanın homojenliği, yapısı, metalurjik bileşimi ve düşük porozitesinin birçok korozif ortamda yüksek korozyon direncine katkıda bulunduğu bilinmektedir. Akımsız Ni kaplamada kaplama işleminden sonra ısıtma işlemiyle difüzyon tetiklenmedikçe altlık metaliyle alaşımlaşma gerçekleşmemektedir (Loto, 2016).

Akımsız Ni kaplamaların bazı avantajları ve kısıtlamaları özet şeklinde aşağıda verilmiştir:

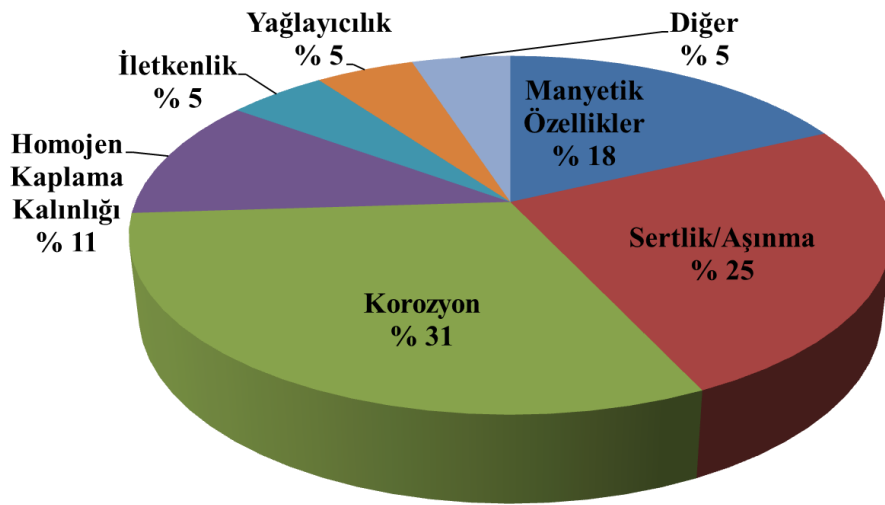
Avantajları:

- İyi korozyon ve aşınma direnci
- İyi yağlayıcılık özelliği
- Üniformalık (eş kaplama kalınlığı)
- Yüksek lehimlenebilirlik
- Yüksek elektriksel iletkenlik
- Düşük işçilik maliyetleri
- Çoğu uygulama için yeterli sertlik

Kısıtlamaları:

- Akımlı kaplamadan daha yüksek kimyasal maliyetleri
- Gevreklik
- Düşük kaynaklanabilme kabiliyeti
- Akımlı yöntemlere göre düşük kaplama hızı (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).

Belirtilen özellikleri sayesinde akımsız Ni kaplamalar homojen kaplama kalınlığı, yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek korozyon direnci gerektiren mühendislik uygulamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Malzeme karmaşık şekilli olduğunda, büyük yüzey alanına sahip olduğunda, aşınmaya maruz kalacak yüzeylerde, paslanmaz çelik kullanılacak uygulamalarda alternatif malzeme üreterek maliyeti azaltmak amacıyla, emayenin çelik üzerine yapışma kabiliyetini artırmak için, baskılı devre kartlarında korozyon direnci ve lehimlenme kabiliyeti için, yağlama ve parça salımının kolay olması için kalıp malzemeleri vb. uygulamalarda başarıyla kullanılmaktadır. Şekil 1.3'te akımsız Ni kaplamaların başlıca kullanım alanlarını gösterilmektedir (Krishnan ve ark., 2006).



Şekil 1.3. Akımsız Ni kaplamaların kullanım alanları (Sahoo ve Das, 2011; Kocabaş, 2011)

Uygulama alanlarını sektörel olarak sınıflandırmak gerekirse; akımsız Ni kaplamalar petrol, kimya, plastik, optik, madencilik, savunma, havacılık, nükleer sanayi,

otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kağıt ve gıda makineleri dahil olmak üzere birçok sektörde uygulama alanları bulmaktadır.

Akımsız kaplamalar üç ana kategoriye ayrılabilir:

- i. Metalik kaplamalar; Akımsız metalik (saf nikel) kaplama, uygun koşullarda akımlı kaplamaya uygun bir alternatif sağlayabilen bir kaplama yöntemidir (Loto, 2016).
- ii. Alaşım kaplamalar; altlık üzerinde metal alaşımlarının biriktirilmesiyle elde edilir. Oluşturulan alaşım kaplamasının tipi indirgeyiciye bağlıdır. Akımsız ikili kaplama banyolarına farklı bileşenlerin eklenmesiyle, üçlü veya daha fazla sayıda alaşım kaplamalar üretilebilir. Kaplamanın hızı ve tatmin edici bir işlem süresinde gerekli ürün kalitesini sağlaması, bu tekniğin uygulanmasının önemli nedenlerindendir (Loto, 2016).
- iii. Kompozit kaplamalar; katı ve çözünmeyen partiküllerin altlık yüzeyinde nikel ile birlikte biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Akımsız kompozit kaplamalar, kaplama banyosuna katı partiküllerin ilavesi ile elde edilir. Akımsız kompozit kaplamalar son zamanlarda kabul gören bir kaplama türüdür. PTFE, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC ve h-BN yaygın olarak kullanılan katı partiküller arasındadır (Balaraju ve Rajam, 2006; Salam ve ark., 2007; Dong ve ark., 2009; Mafi ve Dehghanian, 2011a; Shu ve ark., 2015; Ghaderi ve ark., 2016; Georgiza ve ark., 2017; Kocabaş ve ark., 2019b).

İlerleyen bölümlerde sadece bu tezin araştırma konusu olan alaşım kaplamalar ve kompozit kaplamalar hakkında bilgiler verilecektir.

1.2. Kaplama Banyosu Bileşimi ve Özellikleri

Akımsız Ni kaplamalar, nikel iyonlarının katalitik bir yüzeye kontrollü kimyasal indirgenmesiyle elde edilmektedir. Altlık yüzeyi, yeterli akımsız Ni çözeltisi ile temas halinde kaldığı sürece reaksiyon devam eder. Kaplama sistemine akım verilmediğinden, altlığın çözeltiyle temas eden her noktasında aynı kalınlıkta kaplama elde edilmektedir.

Akımsız Ni kaplama banyoları, her biri önemli bir fonksiyonu yerine getiren çeşitli kimyasalların karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Akımsız bir nikel kaplama banyosu aşağıdaki bileşenleri içermektedir;

- Nikel kaynağı (genellikle bir nikel tuzu),
- İndirgeyici ajan (nikelin indirgenmesi için elektron sağlayan bileşen),
- Enerji (ısı),
- Kompleks yapıcılar (reaksiyona girecek serbest nikeli kontrol eden bileşen),
- pH düzenleyici (hidrojen salınımından kaynaklı pH değişikliklerini engelleyen bileşen),
- Reaksiyon hızlandırıcı (accelerator) – kaplama hızını artırmaya yardımcı bileşen,
- Stabilizör – indirgenmeyi kontrol etmeye yardımcı bileşen,
- Reaksiyon yan ürünleri.

Akımsız Ni banyosunun ve elde edilecek kaplamanın özellikleri, bu bileşenlerin bileşimi ile belirlenir. Sodyum hipofosfit, aminoborlar, sodyum borhidrür ve hidrazin dahil akımsız Ni banyolarının hazırlanmasında bir dizi farklı indirgeyici ajan kullanılmaktadır (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006; Vitry ve Delaunois, 2014). Kullanılan indirgeyici tipine bağlı olarak kaplama Ni-P veya Ni-B alaşımı olduğundan, öncelikle indirgeyici çeşitlerinden bahsedilecektir.

1.2.1. Kullanılan indirgeyiciye göre akımsız Ni kaplama banyoları

İndirgeyici, akımsız Ni kaplama banyolarında kullanılan bileşenlerden bir tanesidir. İndirgeyici ajanın görevi, oksitlenerek elektron oluşturmaktır. Elektronlar metal iyonlarının indirgenmesini sağlayarak metalik formda birikmesini sağlar (Şekil 1.1b). Akımsız Ni kaplamaları kullanılan indirgeyici tipine göre sınıflandırmak mümkündür. Akımsız Ni kaplamalarda genellikle hipofosfit, borhidrür, aminobor ve hidrazin olmak üzere dört çeşit/farklı indirgeyici kullanılmaktadır. İndirgeyici seçimi, kaplamanın özelliklerini doğrudan etkilediğinden çok önemli bir parametredir.

1.2.1.1. Sodyum hipofosfit banyoları

Ticari olarak kullanılan akımsız Ni kaplamaların çoğu, indirgeyici olarak sodyum hipofosfit içeren çözeltilerden biriktirilir. Bu çözeltilerin bor bileşikleri veya hidrazin ile indirgenenlere göre temel avantajları; daha düşük maliyet, daha fazla kontrol kolaylığı ve kaplamanın daha iyi korozyon direncine sahip olmasıdır (Baudrand, 1994; Sudagar ve ark., 2013).

İlk geliştirilen akımsız Ni formülasyonları amonyaklı ve yüksek pH'da çalışılmıştır. Daha sonra asit çözeltilerinin alkali çözeltilere göre yüksek kaplama hızı, daha iyi stabilite, daha fazla kontrol kolaylığı ve daha iyi korozyon direnci gibi çeşitli avantajları olduğu saptanmıştır. Bu sebeple, hipofosfitle indirgenmiş akımsız nikel çözeltilerinin çoğu 4 ile 5.5 pH arasında çalıştırılmaktadır (Baudrand, 1994).

1.2.1.2. Aminobor banyoları

Aminobor banyolarının akımsız Ni kaplamalarda ticari kullanımı iki bileşen ile sınırlı olup bunlar N – dimetilamin bor (DMAB)- $(CH_3)_2 NHBH_3$, ve H – dietilamin bor (DEAB)- $(C_2H_5)_2 NHBH_3$ 'dur. Kaplama banyosu sıcaklığı 50 - 80 °C arasında değişmektedir fakat 30 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda da kullanılabilir. Bu da, aminobor banyoları ile plastiklerin kolaylıkla kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Kaplama hızı banyonun pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak değişmekle birlikte 7 - 12 $\mu m/sa$ arasındadır. Kaplamanın B içeriği % 0.4 ile % 5 arasında kaplama banyosuna bağlı olarak değişmektedir (Baudrand, 1994).

Aminobor banyoları sodyum borhidrür banyolarına göre daha düşük sıcaklıkta çalışmanın yanı sıra daha yüksek stabilizasyona da sahiptir. Elde edilen kaplama daha iyi korozyon direncine, daha düşük elektriksel dirence ve daha yüksek saflığa sahip olmaktadır. Avantajlarına karşın, tehlikeli bir madde olduğundan tedbirli kullanılması gerekmektedir (Shakoor ve ark., 2016). Ayrıca aminoborlar gümüş, altın, bakır, kobalt gibi diğer metallerin biriktirilmesinde de iyi bir indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır (Krishnan ve ark., 2006).

1.2.1.3. Sodyum borhidrür banyoları

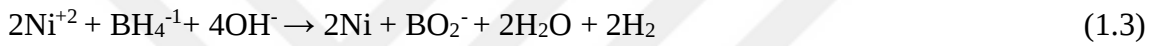
Borhidrür iyonu, akımsız Ni kaplamalar için kullanılan mevcut en güçlü indirgeyici ajandır. Kaplamaların eldesinde suda çözünebilen herhangi bir borhidrür kullanılabilir ancak sodyum borhidrür en yaygın kullanıma sahip bileşendir (Shakoor ve ark., 2016).

Bu banyoların ana dezavantajı stabilizasyonunun zorluğudur. Asidik veya nötral ortamlarda borhidrür iyonlarının hidrolizi çok hızlı gerçekleşmektedir. Nikel iyonları çözeltide bulunduğunda, hızlıca nikel borür oluşmaktadır (Krishnan ve ark., 2006).

1 mol sodyum borhidrür yaklaşık 1 mol nikel indirgeyebilmektedir. Bu durumda, 1 kilogram nikelin indirgenmesi için 0.6 kilogram sodyum borhidrür gerekmektedir. Sodyum borhidrür ile indirgenen akımsız Ni-B kaplamalar ağırlıkça % 3 - 8 arası B içermektedir (Krishnan ve ark., 2006).

Sodyum borhidrürlü banyolarda kaplama süresince banyonun pH'ı azalmaktadır. Bu durum kaplama banyosuna düzenli alkali hidroksit ilavesini gerektirmektedir. Banyonun pH değeri 12'nin altına düşerse banyo dekompoze olabilmektedir. Yüksek pH değerinden dolayı, borhidrürlü kaplama banyoları alüminyum altlıklar için uygun olmamaktadır (Baudrand, 1994; Shakoor ve ark., 2016).

Sodyum borhidrürlü banyolarda akımsız Ni-B eldesi için reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Denklem 1.3, nikel iyonlarının indirgenmesinden sorumlu reaksiyon iken, Denklem 1.4 kaplamaya geçen B miktarını belirlemektedir (Anik ve ark., 2008; Das ve Sahoo, 2011; Shakoor ve ark., 2016). Her iki reaksiyon sonucunda da hidrojen gazı çıkmaktadır.

1.2.1.4. Hidrazin banyoları

Hidrazin de, akımsız Ni kaplamaların eldesi için indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Bu banyolar 90 - 95 °C sıcaklık aralığında ve 10 - 11 pH arasında çalışmaktadır. Kaplama hızı ortalama 12 µm/sa civarındadır. Hidrazinin yüksek sıcaklıktaki kararsızlığı sebebiyle bu banyoları kontrol etmesi zor olduğundan ticari olarak kullanımı kısıtlıdır (Baudrand, 1994). Hidrazin banyolarından elde edilen kaplamalarda % 99 saflıkta kaplamalar üretilebilmektedir (Krishnan ve ark., 2006).

1.2.2. Akımsız Ni kaplama banyosu bileşenleri

1.2.2.1. Nikel kaynağı

Nikel kaynağı kaplama banyosuna Ni^{+2} iyonlarını sağlayan bileşendir. Nikel içeren her tuz akımsız Ni kaplamaların üretiminde nikel kaynağı olarak kullanılabilir. Nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en yaygın kullanılan nikel kaynağıyken, nikel sülfat heksahidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılan çalışmalar da mevcuttur (Baudrand, 1994; Shakoor ve ark., 2016).

1.2.2.2. Kompleks yapıcılar

Kaplama banyosunun ani şekilde dekompoze olmasından kaçınmak ve reaksiyonun sadece metal yüzeyinde gerçekleşmesini sağlamak ve kaplama banyosundaki serbest nikel miktarını kontrol etmek için kaplama banyosuna kompleks yapıcılar eklenmektedir. Kompleks yapıcılar banyoda nikel tuzlarının oluşumunu engellerler. En yaygın kullanılan kompleks yapıcı madde etilendiamindir. Etilendiamin 12 - 14 pH aralığında etkili çalışmaktadır fakat etilendiamin gibi kuvvetli kompleks yapıcılar kaplama hızını düşürmektedir. 90 - 95 °C çalışma sıcaklığında, ticari banyoların kaplama kalınlığı 25 - 30 $\mu\text{m/sa}$ aralığında olmaktadır (Baudrand, 1994).

Reaksiyon sırasında hidrojen iyonları oluşmakta, bu durum kaplamanın pH değerinin ani şekilde düşmesine sebep olmaktadır. Kompleks yapıcılar aynı zamanda, pH düzenleyici olarak görev yaparak kaplama banyosunun pH değerinin ani şekilde düşmesini engellemektedirler. Buna ek olarak, amonyak, hidroksitler, karbonatlar da düzenli şekilde pH değerini sabit tutmak için kaplama banyosuna eklenebilmektedir (Baudrand, 1994; Vitry ve Delaunois, 2014).

1.2.2.3. Hızlandırıcılar

Kompleks yapıcılar, kaplama hızını düşürerek kaplamanın maliyetini artırmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için, kaplamaya kaplama hızını artıracak organik bileşenler eklenmektedir (Baudrand, 1994).

1.2.2.4. Yavaşlatıcılar (Stabilizörler)

Kaplama banyosundaki indirgenme reaksiyonu, kaplama hızını bilinen bir değerde tutmak ve metal yüzeyinde meydana gelmesini sağlamak adına kontrol

edilmelidir. Bu amaç için stabilizörler kaplama banyosuna eklenmektedir. Öte yandan, en kuvvetli kompleks yapıcı madde kullanılsa dahi kaplama banyosunda metal çökeltileri oluşabilmektedir. Kaplama banyosuna kirlilik karışması durumunda (toz partikülü vb.) kaplama banyosu dekompoze olmaktadır. Kaplama banyosuna stabilizör ilave edildiğinde, stabilizör madde yabancı partüküllerin yüzeyine adsorbe olarak yüzeylerinde nikel birikmesini engellemektedir (Baudrand, 1994; Shakoore ve ark., 2016). Stabilizörlerin kaplamaya ve kaplama banyosuna zararları ve faydaları bulunmaktadır. Küçük miktarlarda kullanıldığında, stabilizörler kaplama hızını artırmakta ve/veya kaplamaya parlak bir görünüm kazandırmaktadır. Metalik veya sülfür bileşenli stabilizörler; iç gerilmeleri artırarak kaplamanın sünekliğini azaltmakta, kaplamanın porozite miktarını artırmakta ve korozyon ve aşınma direncini azaltmaktadır (Baudrand, 1994; Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004).

1.2.2.5. Enerji

Kaplamayı etkileyen en önemli parametrelerden biri de kaplama çözeltisindeki enerji, yani ısıdır. Kaplama banyosunda ısının ölçüsü kaplama sıcaklığıdır. Asidik ve hipofosfitle indirgenen banyolarda sıcaklık kaplama hızını önemli şekilde etkilemektedir. 65 °C altı sıcaklıklarda kaplama hızı oldukça düşüktür fakat artan sıcaklıkla hızlı bir şekilde artmaktadır. Borhidrür ile indirgenmiş akımsız Ni banyoları da benzer davranış göstermektedir. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kaplama banyosu dekompoze olabilmektedir. Bu sebeple uygun çalışma sıcaklığı birçok ticari banyo için 85 - 95 °C arasında olmaktadır (Baudrand, 1994; Anik ve ark., 2008; Qin, 2011).

1.3. Akımsız Ni Kaplamaların Özellikleri

1.3.1. Ni-P kaplamaların özellikleri

Hipofosfitle indirgenmiş akımsız Ni kaplamalar (Ni-P kaplamalar), uygulama kolaylığı ve üstün mühendislik özelliklerinden dolayı avantajlı malzemelerdir. Kaplandığı haliyle homojen, sert, kaydırıcılık özelliğine sahip, kolay lehimlenebilir ve yüksek korozyon direncine sahip malzemelerdir. Akımsız Ni kaplamaların özellikleri ısıtma işlemiyle geliştirilebilmektedir. Düşük sıcaklıkta uygulanan bir ısıtma işlemi çökelme sertleşmesiyle sertlik artmaktadır. Isıtma işlem sonrasında ticari sert krom kaplamalara yakın sertlik göstermekte, bahsedilen bu özelliklerin kombinasyonu akımsız Ni

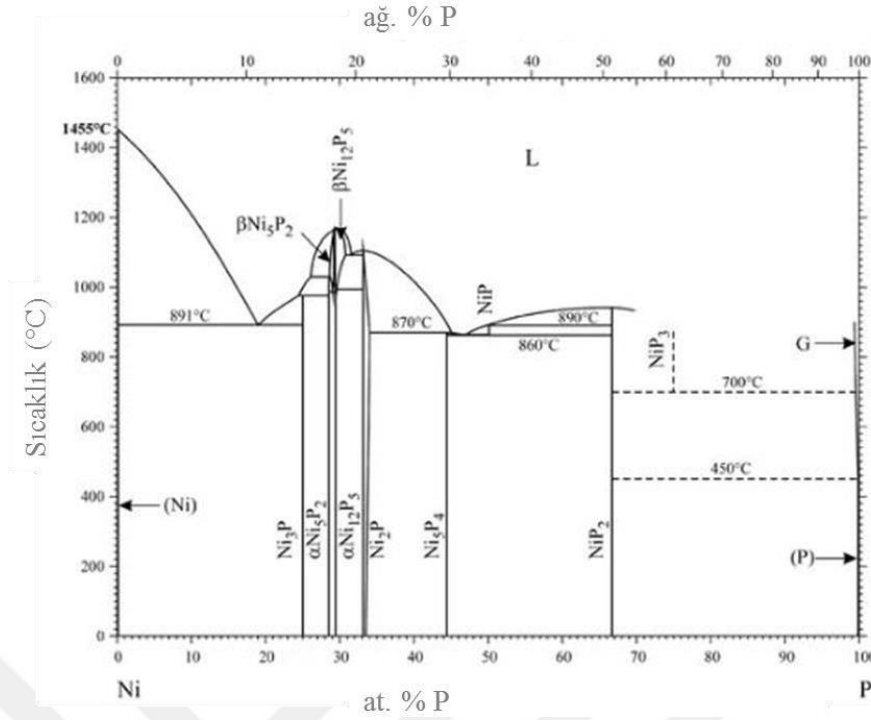
kaplamaları birçok uygulamaya uygun malzemeler haline getirmektedir (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).

1.3.1.1. Ni-P kaplamaların yapısı

Akımsız Ni-P kaplamalar yüzeyde nodüler, enine kesitinde kolonlu bir yapıya sahiptir. Hipofosfitle indirgenmiş ticari akımsız Ni kaplamalar kaplama çözeltisinin bileşimine bağlı olarak % 6 ile % 12 arasında çözünmüş P ve % 0.25 oranında diğer elementleri ihtiva etmektedir. Kaplandığı haliyle kaplamaların çoğu amorf yapılı olmaktadır (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).

Şekil 1.4'te verilen Ni-P faz diyagramında görüleceği üzere, 400 °C ve altı sıcaklıklarda Ni fazı içinde içinde P çözünürlüğü yoktur. Bu sebeple ısıtılardan sonra alaşımın denge fazları olan Ni ve Ni₃P fazlarından oluşması gerekmektedir. Kaplama kaplandığı haliyle (yani ısıtıl işlem görmemiş) aşırı doymuş bir alaşımdır. Denge fazları ancak ısıtıl işlem ile elde edilebilmektedir (Baudrand, 1994; Czagány ve ark., 2017).

Kaplamaların yapısıyla ilgili olarak sürekliliği ise kaplamanın kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir. % 10'dan daha fazla P ve % 0.05'ten daha az emprüte içeren kaplamalar sürekli bir yapı göstermektedir. Daha düşük P oranına sahip, özellikle ağır metal veya sülfür bileşikleriyle stabilize edilmiş kaplamalar genellikle porlu bir yapıya sahiptir. Bu yapı çatlaklar veya boşluklarla ayrılmış amorf sütunlar olarak tarif edilebilmektedir. Bu tür süreksizlikler özellikle kaplamanın sünekliliği ve korozyon direncini etkilemektedir. Akımsız Ni-P kaplamalar 220 - 260 °C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişiklikler meydana gelmeye başlamaktadır. Öncelikle, alaşımın içinde koherent ve belirgin Ni₃P partikülleri oluşmaktadır. 320 °C'nin üzerinde yapı kristallenmeye başlamakta ve kaplamanın amorf yapısı kaybolmaktadır. Isıl işlem devam ettikçe, Ni₃P partikülleri birleşerek iki fazlı bir alaşım meydana gelmektedir. % 8'den daha fazla P içeren kaplamalarda Ni₃P matrisli bir alaşım oluşurken, daha düşük P miktarına sahip kaplamalarda baskın faz Ni olmaktadır. Isıl işlemle yapıda oluşan bu değişiklikler, kaplamanın sertliğini ve aşınma direncini artırırken, korozyon direnci ve sünekliliğinde bir düşüşe sebep olmaktadır (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).



Şekil 1.4. Ni-P faz diyagramı (Okamoto, 2010)

1.3.1.2. İç gerilmeler

Akımsız Ni kaplamaları kaplama banyosunun bir fonksiyonu olarak tarif etmek doğru olacaktır. % 10'dan daha fazla P içeren ve çelik altlık üzerine uygulanmış kaplamalarda iç gerilme sıfır veya basma gerilmesi olmaktadır. Daha düşük P oranlarında kaplama ve altlığın termal genişlemedeki farktan dolayı 15 ile 45 MPa arasında çekme gerilmesi meydana gelmektedir. Kaplamadaki yüksek iç gerilmeler kaplamada çatlak oluşmasına ve poroziteye sebep olmaktadır.

220 °C üstündeki sıcaklıklarda yapılan ısıtıl işlemle kaplamada % 4 - 6 arasında hacim daralması meydana gelmektedir. Bu durum kaplamadaki çekme gerilmesini artırıp basma gerilmesini azaltmaktadır (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006).

1.3.1.3. Kaplama homojenliği

Kaplamanın en faydalı özelliklerinden birisi altlık üzerinde homojen kaplama kalınlığı göstermesidir. Akımlı kaplamalarda, kaplanacak parçanın anota yakınlığı ve parçanın geometrisine (keskin köşeli vb.) bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmektedir. Bu durum kaplamanın nihai performansını etkilediğinden, kaplama işleminden sonra başka işlemler (tornalama vb.) gerekli olabilmektedir. Akımsız kaplamada ise, kaplama

hızı ve kaplama kalınlığı banyoyla temas eden her yüzeyde aynı olmaktadır. Kanallar veya delikler parçanın dış yüzeyiyle aynı miktarda kaplanmaktadır (Baudrand, 1994; Sudagar ve ark., 2013).

Akımsız Ni kaplamada, kaplama kalınlığı malzemenin kullanılacağı uygulamaya uygun şekilde kontrol edilebilmektedir. Örneğin, elektronik bileşenlere 2.5 µm kalınlığında kaplama yapılırken, korozyona karşı direnç beklenen uygulamalarda 75 - 125 µm aralığında kaplama yapılabilir (Baudrand, 1994).

1.3.1.4. Yapışma kabiliyeti

Akımsız Ni kaplamanın demir, bakır, nikel ve bu metallerin alaşımlarına yapışma kuvveti akımlı Ni kaplamadan daha yüksektir ve ısıl işlemle daha da geliştirilebilmektedir. Isıl işlem akımsız Ni kaplamanın alüminyum, paslanmaz çelik, krom çelikleri ve yüksek karbonlu çeliklere yapışma kabiliyetini geliştirmek için gerekmektedir (Krishnan ve ark., 2006).

Akımsız Ni kaplamaların birçok metale yapışması üst düzeydedir. Katalitik metallerle oluşan başlangıçtaki yer değiştirme reaksiyonu ve banyonun mikron altı partükülleri metal yüzeyinden kaldırma kabiliyeti sayesinde altlık ve kaplama arasında hem metalik hem de mekanik bağ oluşmaktadır. Düzgünce temizlenmiş çelik veya alüminyum yüzeylere kaplamanın bağlanma kuvveti en az 300 - 400 MPa düzeyinde olmaktadır. Katalitik olmayan veya paslanmaz çelik gibi pasif yüzeylerle yer değiştirme reaksiyonu oluşmadığından bağlanma kuvveti azalmaktadır. Uygun ön işlemlerle ve yüzey aktifleştirme ile bağ kuvveti 140 MPa'ı aşmaktadır. Al gibi metallerde ise kaplama sonrasında 190 - 210 °C arasında yapılan yaklaşık iki saatlik bir ısıl işlem yapışma kuvvetini artırmaktadır. Böylece parçadaki hidrojen dışarı atılarak bir miktar kaplamanın parçaya yayılması sağlanmaktadır. Akımsız Ni kaplamaların bağ kuvveti kaplama öncesindeki temizleme ve yüzey hazırlama işlemlerine bağlı olmaktadır (Baudrand, 1994).

1.3.1.5. Fiziksel özellikler

Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama yoğunluğu ve fosfor oranı ters orantılıdır. Isıl ve elektriksel özellikler de kaplamanın kompozisyonu ile birlikte değişmektedir. Akımsız Ni kaplamalar ticari iletken malzemelerden (bakır, gümüş vb.) daha az ısıl ve elektriksel iletkenidir. Isıl işlem kaplama yapısında fosfor çökeltileri oluşturduğundan,

iletkenlik 3 - 4 kat artmaktadır. Kaplama banyosunun bileşimi de kaplamanın iletkenliğini etkilemektedir (Baudrand, 1994).

1.3.1.6. Mekanik özellikler

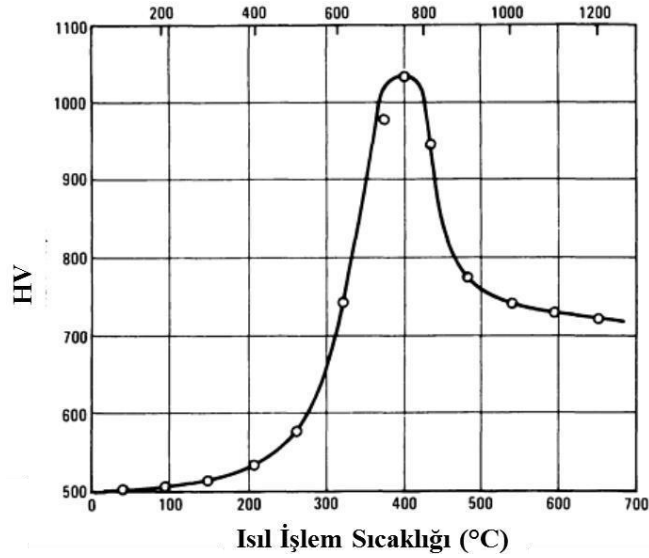
Akımsız Ni-P kaplamaların çekme dayanımı Ni-B kaplamalardan daha yüksektir. Kaplandığı haliyle, düşük fosforlu kaplamalar 450 - 550 MPa çekme dayanımı gösterirken, ısıtıl işlem görmüş kaplamalar için bu değer 200 - 300 MPa civarı olmaktadır (Krishnan ve ark., 2006).

Yüksek fosforlu ve yüksek saflıktaki kaplamalarda süneklik % uzama cinsinden % 1 - 1.5 arasında olmaktadır. Bu uzama miktarı düşük olmasına rağmen birçok kaplama uygulaması için yeterlidir. Düşük fosfor ve metalik emprüteler vb. ihtiva eden kaplamalarda süneklik düşmekte ve neredeyse sıfır olmaktadır. Sertleştirme ısıtıl işlemleri dayanım ve sünekliği düşürmektedir. 220 °C üzerindeki sıcaklıklar dayanımı % 80 - 90 oranında düşürmekte ve süneklik davranışını yok etmektedir (Baudrand, 1994).

1.3.1.7. Sertlik ve aşınma direnci

Sertlik ve aşınma direnci birçok uygulama için çok önemli iki parametredir. Akımsız Ni-P kaplamaların kaplandığı haliyle mikrosertliği 500 - 600 HV_{0.1} civarında olmaktadır. Çökelme sertleşmesi uygulandığında kaplamanın sertliği 1100 HV_{0.1} değerlerine ulaşmaktadır. Bu da birçok ticari sert krom kaplamanın bile üstünde bir değerdir (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark, 2006).

Şekil 1.5, farklı sıcaklıklarda 1 sa ısıtıl işlemin % 10.5 P içeren kaplamanın sertliğine etkisini göstermektedir. Uygun koşullardaki ısıtıl işlem, kaplamanın sertliğini ve aşınma direncini olumlu etkilese de, bazı uygulamalar için yüksek sıcaklıktaki ısıtıl işlemler parçanın çarpılması veya altlığın dayanımının düşmesi gibi durumlardan kaçınmak için önerilmemektedir. Bu gibi durumlarda, daha uzun süreler ve daha düşük sıcaklıklarda uygulanan ısıtıl işlem istenilen sertliği elde etmek için kullanılabilmektedir (Baudrand, 1994).



Şekil 1.5. % 10.5 P içeren kaplamaya ısıtılmasının etkisi (Baudrand, D. W., 1994)

Yüksek sertlikleri sayesinde, akımsız Ni kaplamaların aşınma direnci hem ısıtılma işlem görmüş hem de görmemiş halde oldukça iyidir. Çizelge 1.1’de çeşitli akımsız Ni ve sert krom kaplamaların Taber aşınma değerlerini gösterilmektedir. Üstün aşınma direnci sayesinde artık akımsız Ni kaplamalar yüksek alaşımlı malzemeler ve sert krom kaplamaların yerine kullanılmaktadır (Baudrand, 1994).

Akımsız Ni kaplamaların sürtünme davranışı elektrolitik krom kaplamaya benzemektedir. Kaplamanın kaydırıcılık özelliği, plastik kalıp vb. uygulamalarda avantaj sağlamaktadır. Çeliğe karşı sürtünme katsayısı yağlı koşullarda 0.13 iken yağsız koşullarda 0.4’tür (Baudrand, 1994).

Çizelge 1.1. Çeşitli kaplamaların aşınma değerleri (Baudrand, 1994)

Kaplama	Taber Aşınma Değerleri, mg/1000
Ni-P (% 9 P)	17
Ni-P (% 9 P, 300 °C’de 1 sa ısıtılma işlem görmüş)	10
Ni-P (% 9 P, 500 °C’de 1 sa ısıtılma işlem görmüş)	6
Ni-P (% 9 P, 650 °C’de 1 sa ısıtılma işlem görmüş)	4
Ni-B (% 5 B)	9
Ni-B (% 5 B, 400 °C’de 1 sa ısıtılma işlem görmüş)	3
Sert krom kaplama	2

1.3.1.8. Korozyon direnci

Rafine edilmiş ve çevre ile etkileşim halindeki tüm metallerin cevher olarak orijinal konumlarına dönmek istemesi veya geri dönmesi, korozyon meselesini insan ve doğa arasında sürekli bir mücadele haline getirmiştir. Metalik yapılar korunmalı, korozyon önlenmeli ve bu tür bir bozulmanın insanlığa neden olduğu olumsuz ekonomik, teknolojik, sağlık ve güvenlik sonuçları ortadan kaldırılmalıdır. Bu sebeple dünya çapında mühendislik malzemelerinin korozyon ve korunması araştırmalarına uzun süredir büyük ilgi uyandırmaktadır. Akımsız Ni kaplamaların en yaygın kullanılan özelliği birçok ortamdaki üstün korozyon direncidir.

Akımsız Ni kaplama, altlığın çevreyle etkileşimini keserek koruyucu bir kaplama görevi görmektedir. Amorf yapısı ve pasif özelliği sayesinde kaplamanın üstün bir korozyon direnci vardır ve birçok ortamda saf nikel ve kromdan daha yüksek direnç göstermektedir. Akımsız Ni kaplamaların yapısı kaplandığı haliyle amorf veya nonokristalin olarak tanımlanmaktadır. Amorf alaşımlar, tane ve tane sınırları bulundurmadıklarından ve yüzeylerindeki camsı film sayesinde yüzeyleri pasifleştiğinden korozyona daha yüksek direnç göstermektedir. Kaplamanın P oranı arttıkça asidik ve nötral ortamlardaki direnci artmaktadır. Bazik ortamlarda ise ters orantı söz konusudur (Baudrand, 1994).

Kaplamanın korozyon direnci kaplamanın bileşiminin bir fonksiyonudur. Birçok kaplama pasif ve korozyona karşı dirençlidir. % 10'dan daha fazla P içeren kaplamaların korozyon direnci nötral ve asidik ortamlarda daha yüksekken, % 3 - 4 mertebelerinde P içeren kaplamalar ise kuvvetli bazik ortamlarda daha dirençli olmaktadır (Krishnan et al., 2006).

Kaplamaya geçen diğer elementler de kaplamanın korozyon direncini ciddi şekilde etkilemektedir. Kurşun, kalay, kadmiyum, sülfürün kaplamaya küçük oranlarda kaplama banyosundan karışması, korozyon direncini 5 - 40 kata kadar düşürebilmektedir. Isıl işlem kaplamanın korozyon direncini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Akımsız Ni-P kaplama 220 °C'nin üzerine ısıtıldığında yapıda nikel fosfat partikülleri oluşmaya başlayıp alaşımın kalanında P miktarını düşürmektedir. Bu partiküller ayrıca mikro aktif/pasif korozyon hücreleri oluşturarak kaplamanın korozyon direncinin daha da düşmesine sebep olmaktadır. Faz dönüşümü

kaplamayı hacimce daralarak çatlak oluşumuna sebep olmakta ve bu durum altlığın çevreyle temas etmesine neden olabilmektedir (Baudrand, 1994).

1.3.2. Ni-B kaplamaların özellikleri

Ülkemizin Dünya bor rezervlerinin % 64'üne sahip olması ve bor bileşiklerinin cam endüstrisinde, katı yakıtlarda, alev geciktirici uygulamalarda, metalürjik alanda akımsız Ni kaplamalarda ve daha birçok endüstriyel uygulamada kendine yer bulması sebebiyle, mevcut kaynakların endüstriye aktarılması önemli bir odak noktasıdır. Henüz yüksek maliyeti sebebiyle ülkemizde endüstriyel uygulaması yaygın olmayan akımsız Ni-B kaplamalar, birçok üstün özelliği sayesinde dünyada çeşitli firmalar tarafından kullanılmaktadır.

Borhidrür veya aminoborla indirgenmiş kaplamaların özellikleri bir kaç istisnai durum dışında akımsız Ni-P kaplamalara benzemektedir. Bu kaplamalar Ni-P kaplamalara kıyasla daha yüksek sertlik ve aşınma direnci sergilemekte, ısıtılma işlem sonrası daha iyi sertlik verilebilmektedir (Baudrand, 1994; Krishnan ve ark., 2006; Shakoore ve ark., 2016).

Akımsız Ni-B kaplamalar; aşağıdaki özelliklerinden dolayı abrasif aşınmaya karşı metal yüzeyini korumada kullanılmaktadır:

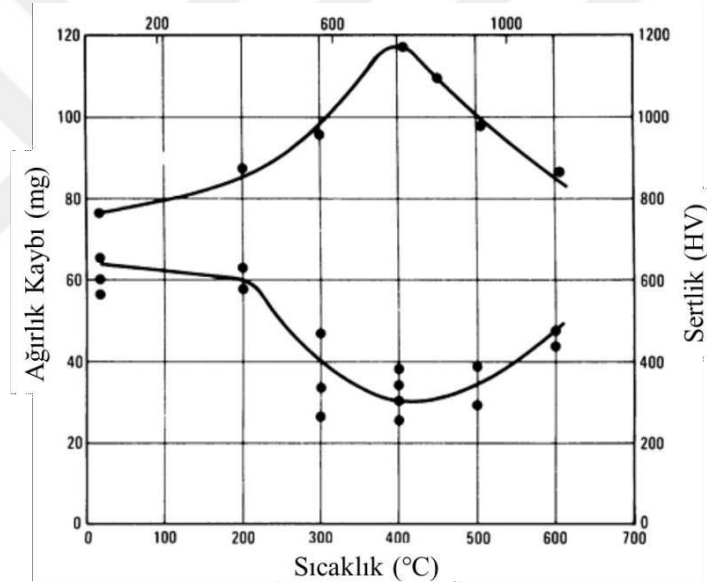
- Sürekli ve homojen kaplama kalınlığı olması nedeniyle hassas tolerans kontrolüyle nihai şeklini almış parçalara uygulanabilir
- Tipik karnabaharimsi yapısı sayesinde yağlayıcıları bir cep vazifesi görerek muhafaza edebilir ve yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılabilir
- Sertliği ve aşınma direnci yüksektir
- Metalik yüzeye yapışma kabiliyeti iyidir.

Ni-B kaplamalarda daha etkin indirgeyici ajan kullanıldığından (sodyum borhidrür), Ni-P kaplamalardan daha yüksek verim sağlanmaktadır. Kaplama çözeltisi kuvvetli bazik olduğundan ($\text{pH} > 13$) Mg gibi reaktif metallerin kaplanması avantajlı olmaktadır. Ana dezavantajı, banyonun asidik ve/veya nötr ortamlarda kolayca dekompoze olabilmektedir (Krishnan ve ark., 2006).

Tüm bu sebeplerden ötürü kimya, gıda, otomotiv, petrokimya gibi sektörlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır (Vitry ve Delaunois, 2014).

1.3.2.1. Sertlik ve aşınma direnci

Akımsız Ni-B kaplamaların en fonksiyonel özelliği, başka bir şekilde tanımlanacak olursa en bilindik özelliği, yüksek sertliği ve aşınma direncidir. Akımsız Ni-B kaplamanın sertliği kaplandığı haliyle oldukça yüksekken, ısıl işlemle sert krom kaplamalardan daha yüksek sertliklere çıkarılabilmektedir. (Krishnan ve ark, 2006; Kanta ve ark., 2010). Kaplandığı haliyle 650 - 750 HV_{0.1} mikrosertlik borhidrür ve aminoborla indirgenmiş banyoların tipik değeridir. Ni-B kaplamaların sertliği de Ni-P kaplamalarda olduğu gibi ısıl işlemde oldukça etkilenmektedir. 350 - 400 °C'de 1 sa ısıl işlem sonunda 1200 HV_{0.1} değerlerine ulaşan sertlikler elde edilebilmektedir. Şekil 1.6'da akımsız Ni-B kaplamalara yapılan ısıl işlem sıcaklığının sertlik ve aşınma direnci üzerindeki etkisi gösterilmektedir.

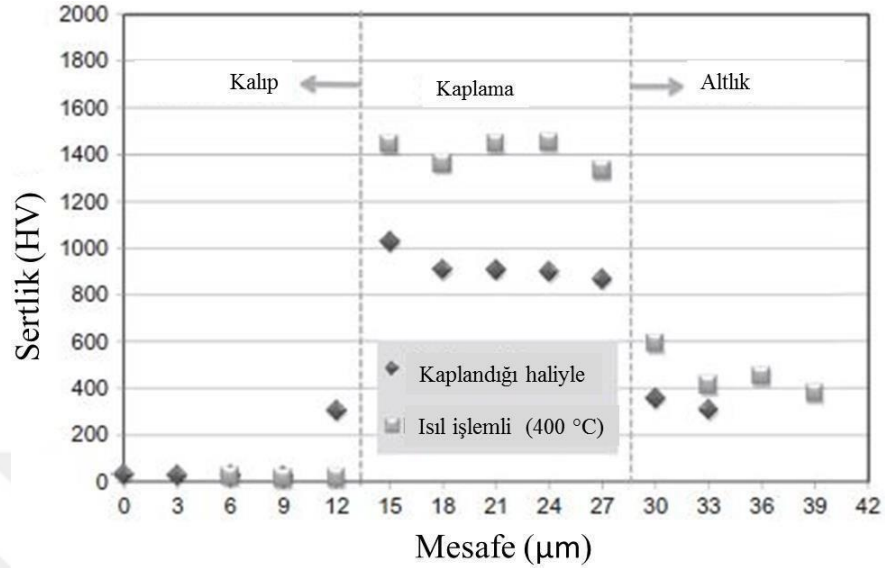


Şekil 1.6. Isıl işlemin sertlik ve aşınma üzerindeki etkisi (Baudrand, 1994)

Şekil 1.6'da gösterilen bu sertlik artışı, Ni₃B fazının oluşmasıyla açıklanmaktadır. Bu durumu daha kolay açıklayabilmek için, demir alaşımlarını ele almak doğru olacaktır. Yüzey merkezli kübik kristal yapıdaki östenit fazı, ortorombik kristal yapıdaki sementit (Fe₃C) fazından çok daha yumuşaktır. Ni-B alaşımı içinde sementit ile aynı kristal yapıdaki Ni₃B partiküllerinin çökmesi, kaplamanın sertliğini artırmaktadır (Vitry ve ark., 2011).

Kaplamanın sertliği tüm kaplama boyunca hem ısıl işlem uygulanmış hem de kaplandığı haliyle bırakılmış numunelerde homojen olmaktadır. Bu da demektir ki

bölgesel kimyasal, yapısal ve mikroyapısal farklılıklar, sertlik üzerinde değişikliğe sebep olmamaktadır (Şekil 1.7) (Vitry ve ark., 2011).

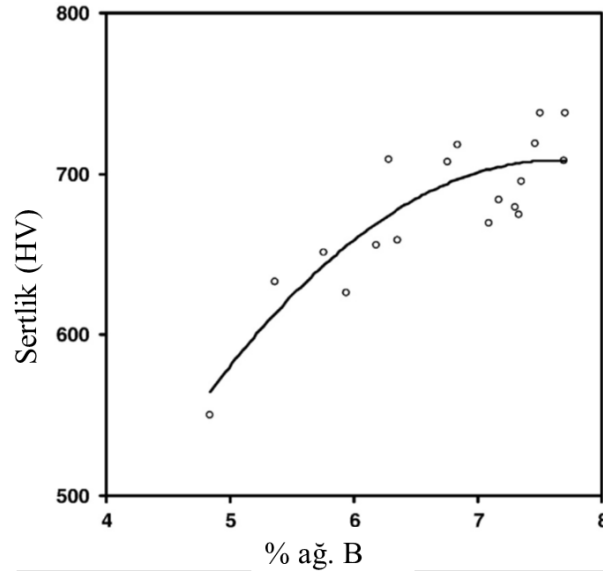


Şekil 1.7. Mesafeye bağlı sertlik değişimi (Vitry ve ark., 2011)

200 - 300 °C'lerde uzun süreli ısıl işlemler sonucunda (30 - 40 hafta) 1700 - 2000 HV_{0.1}'e ulaşan sertlikler elde edilebilmektedir. Bu etki, daha düşük sıcaklıklarda nikel borür çökeltilerinin daha ince şekilde yapıya dağılması ile ve Fe₂B ve Fe₃C_{0.2}B_{0.8} gibi demir borür çökeltilerinin oluşması ile elde edilmektedir (Baudrand, 1994).

Ni-B kaplamaların kompozisyonuna bağlı olarak bor miktarı arttıkça (en az % 8 bora kadar) sertlik artmaktadır (Şekil 1.8) (Anık ve ark., 2008).

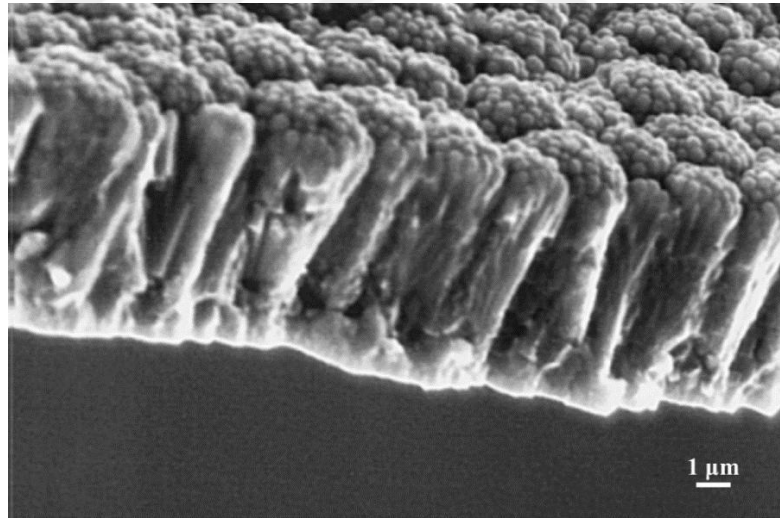
Akımsız Ni kaplamaların karakteristik bir özelliği, Ni-P kaplamalar gibi karnabaharimsı yapıda olmasıdır. Bu morfoloji sayesinde akımsız Ni-B kaplamalar da kendinden yağlayıcılık özelliği göstermektedir. Şekil 1.9'da verilen görüntüde kaplamanın hep yüzeyden hem enine kesitten yapısını incelemek mümkündür. Akımsız Ni-B kaplamaların çeliğe karşı sürtünme katsayısı ıslak koşullarda genellikle 0.12 - 0.13'tür. Kuru koşullarda ise 0.43 - 0.44 olmaktadır (Baudrand, 1994). Karnabaharimsı yapı, sürtünme katsayısını düşürmekte ve adesif aşınma koşullarında yağlayıcıları tutarak kaplamanın aşınma direncini artırmaktadır (Srinivasan ve ark., 2010).



Şekil 1.8. Sertliğin bor miktarına bağlı değişimi (Anık ve ark., 2008)

1.3.2.2. Ni-B kaplamaların yapısı

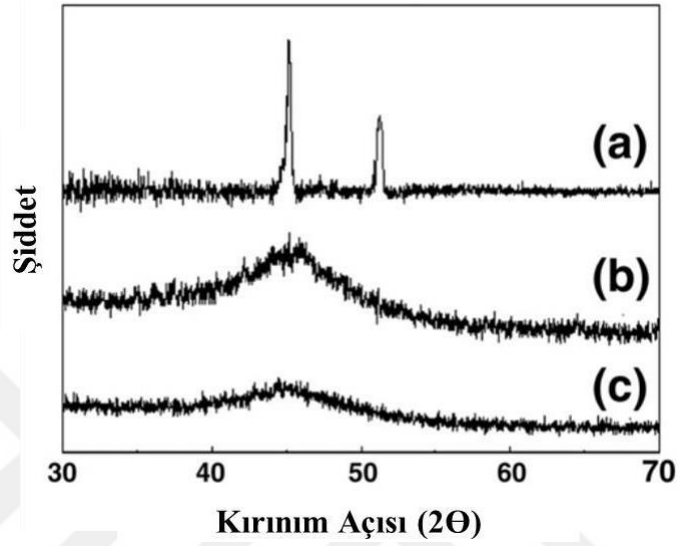
Akımsız Ni-B kaplamalar da Ni-P kaplamalar gibi yüzeyden nodüler, enine kesitinden kolonlu bir morfolojiye sahiptir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Ni-B kaplamaların yüzey ve enine kesit görüntüsü (Bulbul ve ark., 2012)

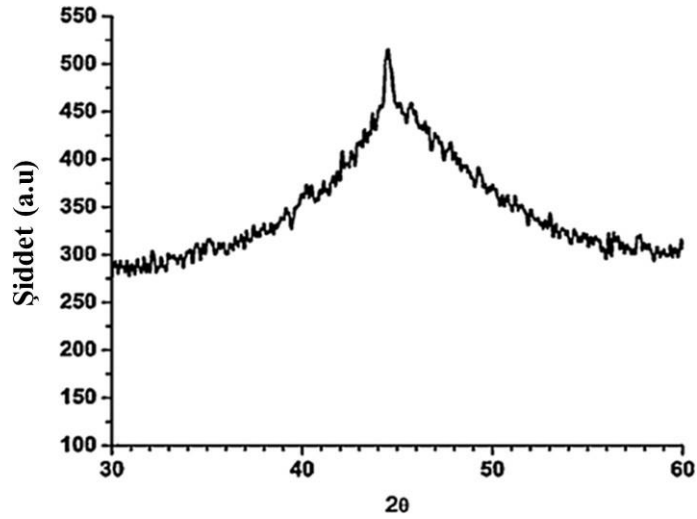
DMAB veya DEAB ile indirgenen kaplamaların B miktarı banyo bileşimine ve çalışma koşullarına bağlı olarak % 0.2 ile 4 arasında değişmektedir. Tipik ticari banyolardan elde edilen kaplamalar % 3 - 5 arası B ihtiva etmektedir (Baudrand, 1994).

Akımsız Ni kaplamaların karakteristik özelliği, kaplandığı haliyle amorf faz bulundurmasıdır. Yapılan çalışmalara göre, kaplandığı haliyle akımsız Ni-B kaplamalar nanokristalin ve amorf fazların bir karışımıdır. Kaplamadaki B miktarı arttıkça, yapı amorflaşmaktadır (Şekil 1.10) (Anik ve ark., 2008; Wang ve ark., 2012; Shakoor ve ark., 2016).



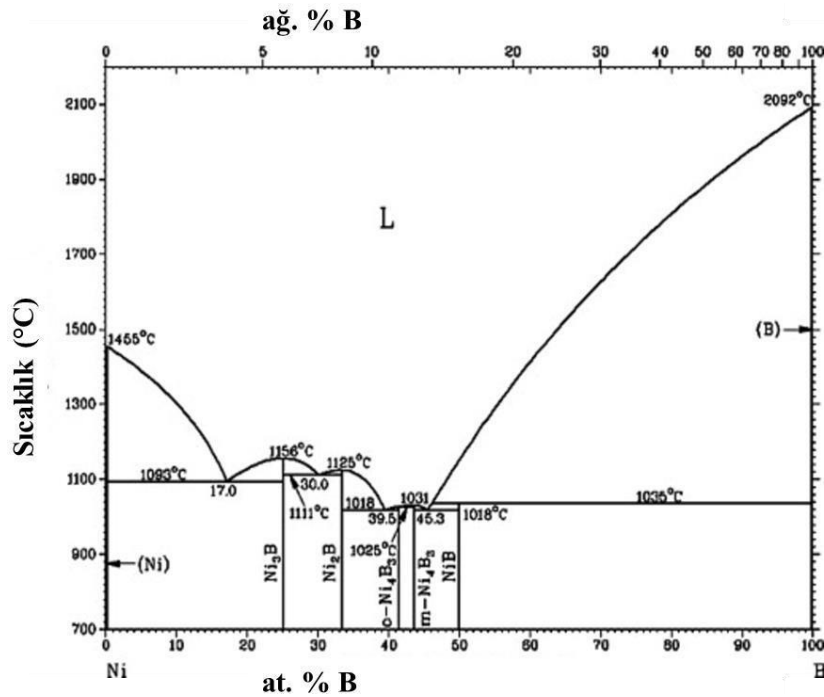
Şekil 1.10. (a) % ağı. 3.01 B, (b) % ağı 5.54 B, (c) % ağı 6.25 B içeren kaplamaların XRD grafiği (Wang ve ark., 2012)

Akımsız Ni-B kaplamaların kaplandığı haliyle amorf ve nanokristalin Ni fazlarından oluştuğu kabul edilmektedir. 400 °C’de 1 sa ısıtma işlemi kaplamanın kristalleşmesine sebep olarak Ni_3B fazının oluşmasına yol açmaktadır. Isıl işlem kaplamanın mikroyapısını dolayısıyla da mekanik özellikleri etkilemektedir (Kanta ve ark., 2010). Kaplamanın kaplandığı haliyle elde edilen XRD analizi Şekil 1.11’de gösterilmektedir. Burada amorf/ nanokristalin faza işaret eden tek bir geniş pik görülmektedir.



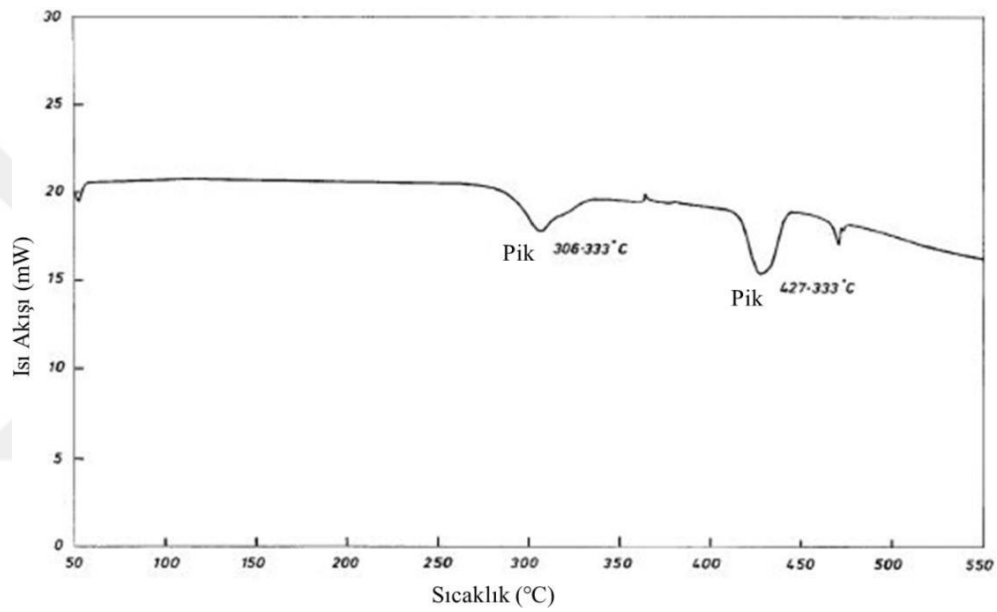
Şekil 1.11. Kaplandığı haliyle Ni-B kaplamanın XRD grafiği (Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004)

Şekil 1.12’de verilen Ni-B faz diyagramına göre, oda sıcaklığında Ni içinde B çözünürlüğü yoktur. Denge koşullarında kaplamanın Ni ve Ni-B intermetalik fazlarından oluşması gerekmektedir. Kaplama koşullarında (90 - 95 °C) difüzyon hızı yetersiz olduğundan, kaplama elde edilen yapı denge koşullarından farklıdır. Bu yüzden akımsız Ni-B kaplamaları borca aşırı doymuş nikel katı çözeltisi olarak tanımlamak doğru olacaktır. Kaplama koşullarında bu fazlar oluşamaz ve elde edilen kaplama aşırı doymuş bir katı çözeltidir, fakat uygun ısıtım işlemi ile bu fazlar elde edilebilmektedir (Vitry, 2009; Wang ve ark., 2012).



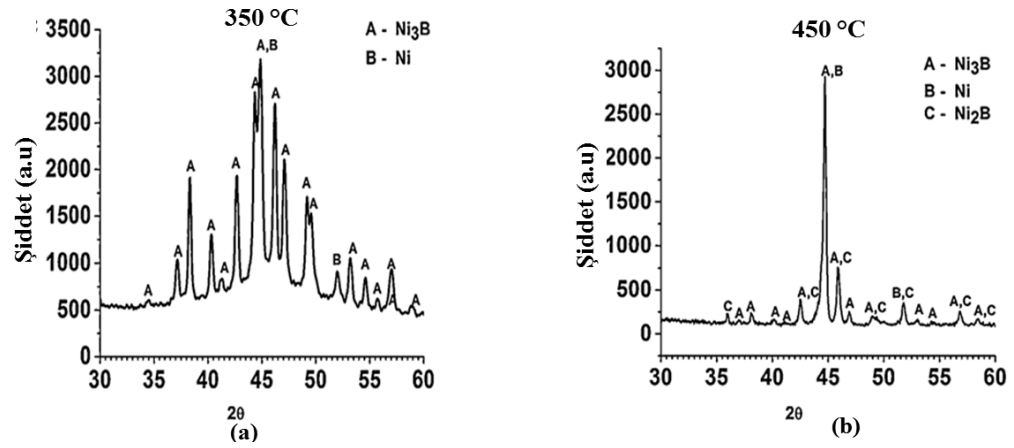
Şekil 1.12. Ni-B faz diyagramı (Vitry, 2009)

Isıl işlem Ni-B kaplamaların da özelliklerini oldukça etkilemektedir. Isıl işlem davranışı Ni-P kaplamalar ile benzer şekildedir. Faz dönüşüm karakteristiğini, en iyi DSC analizi ile incelemek mümkündür (Şekil 1.13). Çeşitli çalışmalarda yapılan DSC analizlerinde iki ekzotermik pik olduğu bildirilmiştir. Piklerin hangi sıcaklıkta olduğu ise kaplamanın bor miktarının bir fonksiyonudur. Atomca % 6 - 20 oranında bor içeren kaplamalar için 300 - 350 °C civarında tek bir ekzotermik pik yaygındır. Bu ekzotermik pikin, bu sıcaklık aralığındaki kesin konumu kaplamanın bor içeriğine bağlıdır, bor içeriği ne kadar yüksekse pik o kadar erken meydana gelmektedir (Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004).



Şekil 1.13. Akımsız Ni-B kaplamanın DSC grafiği (Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004)

Atomca % 20'den yüksek bor oranına sahip kaplamalar için ise, Ni ve Ni₃B'nin kristalleşmesinin yanı sıra Ni₂B fazının oluşumu 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004). Dolayısıyla, kaplamanın kompozisyonuna bağlı olarak bu sıcaklık aralıklarına denk gelen pikler Ni₃B ve Ni₂B fazlarıyla ilişkilendirilebilir. XRD analizleri de bu durumu teyit etmektedir. Bir diğer çalışmada benzer B miktarına sahip kaplamanın 350 ve 450 °C'lerde 1 sa ısıtıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen XRD grafiği (Şekil 1.14) incelendiğinde görülmektedir ki 350 °C yapılan ısıtıl işlem sonucunda Ni₂B oluşmayıp sadece Ni₃B fazı mevcutken, 450 °C'de Ni₂B fazının da olduğu görülmektedir (Pal ve ark., 2011).



Şekil 1.14. (a) 350 °C ve (b) 450 °C’de ısıtılmış kaplamaların XRD grafikleri (Pal ve ark., 2011)

1.3.2.3. Fiziksel ve mekanik özellikler

Akımsız Ni-B ve Ni-P kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 1.2’de kıyaslanmıştır. Ni-B kaplamaların yoğunluğu Ni-P kaplamalara benzerdir. Ergime noktası ise Ni-P kaplamalardan daha yüksek olmakla beraber metalik nikel yaklaşmaktadır. DMAB ile indirgenen banyolar daha düşük B oranına sahip olduğundan, ergime noktası daha da yüksektir ve 1350 ile 1390 °C arasında değişmektedir (Şekil 1.12) (Baudrand, 1994).

Çizelge 1.2. Akımsız Ni-B kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri (Baudrand, 1994)

Özellik	Ni-B (%5 B)	Ni-P (%10,5 P)
Yoğunluk (g/cm ³)	8.25	7.75
Ergime noktası (°C)	1080	890
Elektriksel direnç (μΩ.cm)	89	90
Isıl iletkenlik (W/m.°K)	-	4
22 - 100 °C arasında ısıl genleşme katsayısı [μm/m.°C]	12.6	12
Manyetik özellik	Zayıf ferromanyetik	Manyetik değil
İç gerilmeler (MPa)	110	Yok
Çekme mukavemeti (MPa)	110	700
Süneklik (% uzama)	0.2	1
Elastik modülü (GPa)	120	200
Sertlik (HV _{0.1})	700	500
400 °C’de ısıl işlemden sonra sertlik (HV _{0.1})	1200	1100
Taber aşınma değerleri, mg/1000	9	18
400 °C’de ısıl işlemden sonra Taber aşınma değerleri, mg/1000	3	9

1.3.2.4. Korozyon direnci

Korozyon direnci, akımsız Ni kaplamaların temel odak noktalarındandır. Ni-B kaplamaların korozyon direnci genellikle yüksek fosforlu Ni-P kaplamalardan daha düşük olmaktadır. Bu durum kaplamanın tamamıyla amorf yapıda olmamasından kaynaklanmaktadır (Krishnan ve ark., 2006; Kanta ve ark., 2010). Alkaliler gibi Ni-P kaplamanın çok az korozyona uğramasına neden olan ortamlarda akımsız Ni-B kaplamalar oldukça dayanıklıdır. Bununla birlikte, asitler ve amonyak çözeltileri gibi Ni-P kaplamaların orta düzeyde korozyonuna sebep olan ortamlarda, Ni-B kaplamalar ciddi şekilde bozunabilmektedir (Baudrand, 1994; Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004; Vitry ve Delaunois, 2014; Shakoor ve ark., 2016).

Akımsız Ni kaplamaların korozyon direnci üzerinde ısıtılmanın etkisi büyüktür. Isıl işlem yapının kristallenmesine dolayısıyla tane sınırlarının ve faz sınırlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Tane sınırları da korozyon için aktif bölgelerdir. Bunlara ek olarak, bor ve stabilizörden gelen talyumun yapıda homojen dağılmaması farklı korozyon potansiyeline sahip bölgelerin oluşmasına neden olarak korozyon özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Narayanan ve Seshadri, 2004).

Akımsız Ni kaplamanın korozyon mekanizmalarıyla ilgili öneriler, karnabaharimsi yapıda nodüller arasında korozyon meydana gelmesi ve yapı içinde galvanik çift oluşması şeklindedir (Crobu ve ark., 2008; Kanta ve ark., 2010, Das ve Sahoo, 2011).

1.3.3. Kompozit kaplamaların özellikleri (Ni-P-X veya Ni-B-X)

Üçlü veya daha fazla sistemli Ni kaplamalar, akımsız Ni ailesinin yeni üyeleridir. Kaplama banyosuna ilave edilen parçacıklar sayesinde ısıtılma ile olduğu gibi kaplamaların özellikleri geliştirilebilmektedir. Kompozit kaplamalar intermetalik çökelti, florokarbonlar veya elmas gibi inert bir malzemenin yapı içinde dağılması ile elde edilir. Kompozit kaplamalar oldukça yüksek sertlik ve aşınma direnci göstermektedir (Baudrand, 1994; Shakoor ve ark., 2016).

Kompozit kaplamalar kaplama banyosuna eklenmiş ve uygun şekilde muamele edilmiş tozların Ni ile birlikte altlık yüzeyinde birikmesiyle elde edilmektedir. Kompozit kaplamalar en üst seviyede sertlik ve aşınma direnci gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Aşınma sırasında, temas yüzeyi genellikle

parçacıkların üzerine binerek matris üzerinde kaymaktadır. Bu nedenle, bu kaplamaların aşınma özellikleri, ilave edilen parçacıkların özelliklerine yaklaşmaktadır. Örneğin SiC takviyeli akımsız Ni-B kaplamaların Taber aşınma değeri (mg/1000) 0.18 - 0.22 aralığında olmaktadır (Baudrand, 1994).

Yapıya seramik partiküllerin girmesi kaplamada nikelin çekirdeklenme noktalarını artırarak tane küçülmesine sebep olmaktadır. İnce taneli bir malzemenin sertliği; örneğin akımsız Ni-B kaplamaların nanokristalin yapısı, kaba taneli bir malzemeye göre daha yüksektir (Georgiza ve ark., 2017). Kompozit Ni-B kaplamaların daha yüksek mikro sertliğe sahip olmasının bir diğer nedeni, seramik partiküllerinin dispersiyon sertleşmesi ile plastik deformasyonu engellemesidir (Georgiza ve ark., 2017).

Kompozit kaplamaların korozyon direnciyle ilgili yapılan bazı çalışmalarda korozyon direncinin arttığı gözlemlenirken, bazı çalışmalarda ise korozyon özelliklerinin kötüleştiği tespit edilmiştir. Korozyon özelliklerinin kötüleşmesiyle ilgili temel yaklaşımlar; nikel ile birlikte kaplanan partiküllerin kaplamanın pasifliğini ve dolayısıyla korozyon direncini düşürmesi, ısıtma işlem uygulandığında yapı amorf tan kristaline dönüştüğünden, ısıtma işlemle bu kaplamaların da korozyon direncinin azalması, Ni-P veya Ni-B çökeltileri, nikel ve partiküllerin güçlü galvanik çift oluşturarak korozyon hızını artırması şeklindedir (Baudrand, 1994; Niksefat ve Ghorbani, 2015). Öte yandan, partiküllerin kaplamadaki homojensizlikleri doldurup altlık - çözelti etkileşimini azaltarak korozyon direncini artırdığı da çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Rabizadeh ve Allahkaram, 2011; Rezagholizadeh ve ark., 2015a; Georgiza ve ark., 2017).

Kompozit kaplamalarda kaplama banyosunun uygun şekilde karıştırılması büyük önem taşımaktadır. Karıştırmaya ek olarak yüzey aktifleştirici maddeler de partikülleri askıda tutmak için kullanılmaktadır. Kaplamayı kontrol etmek nano partiküller kullanıldığında yüksek yüzey alanından dolayı daha zor olmaktadır. Yüksek yüzey enerjisinden dolayı partiküller aglomere olarak kaplamanın özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Farklı karıştırma teknikleri birlikte kullanılarak aglomerasyon önlenabilmektedir (Sahoo ve Das, 2011; Shakoor ve ark., 2016). Kompozit kaplamalar için partikül boyutu da önemli bir parametredir. Partiküller çözeltide askıda kalacak

kadar ağır, kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü ve çözeltide dağılımını zorlaştırmayacak kadar büyük olmamalıdır (Balaraju ve ark., 2003).

1.4. AISI 4140 Çeliği

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak AISI 4140 çeliği seçilmiştir. Bu çelik türü günümüzde birçok sektörde ana malzeme olarak kullanılmakta, yüzey özelliklerini geliştirmek için ise genellikle sert krom kaplanmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada 4140 çeliğinin kullanılması tercih edilmiştir.

4140 çeliği, yüksek yorulma dayanımı, abrasif aşınma ve darbe dayanımına sahip tokluğu yüksek bir çelik türü olarak tanımlanmaktadır ve genellikle ıslah edilmiş şekilde kullanılmaktadır. Örnek olarak 810 °C’de normalize edilmiş ve havada soğutulmuş ticari bir 4140 çeliğin mekanik özellikleri Çizelge 1.3’te özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. AISI 4140 çeliğinin mekanik özellikleri (Anonymous, 2020)

Özellik	Değer
Sertlik (HRC)	32
Çekme dayanımı	1020 MPa
Akma dayanımı	675 MPa
Süneklik	% 17.8 (50 mm’de)
Elastik modülü	205 GPa
Poisson oranı	0.29

1.5. Bor Karbür (B₄C)

Bor karbür, birçok mühendislik uygulaması için tercih edilmesini sağlayan bir özellik kombinasyonuna sahip bir malzemedir. Yüksek erime noktası (2427 °C) ve termal kararlılığı nedeniyle refrakter uygulamalarda; yüksek aşınma direnci nedeniyle aşındırıcı tozlar ve kaplama malzemesi olarak; yüksek sertliği (HV_{0.1}: 2900 - 3100) ve düşük yoğunluğu nedeniyle de balistik malzeme olarak kendine yer bulmaktadır (Domnich ve ark., 2011). Bu tez çalışmasında kompozit kaplamaların eldesinde takviye malzemesi olarak kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı dört farklı banyo kullanarak üretilen kaplamaların (Ni-B, Ni-B-W, Ni-B-B₄C ve Ni-B-W-B₄C) özelliklerini incelemek ve bu kaplamatürlerini karşılaştırmaktır. Otomotiv, savunma ve havacılık gibi alanlarda yaygın olarak

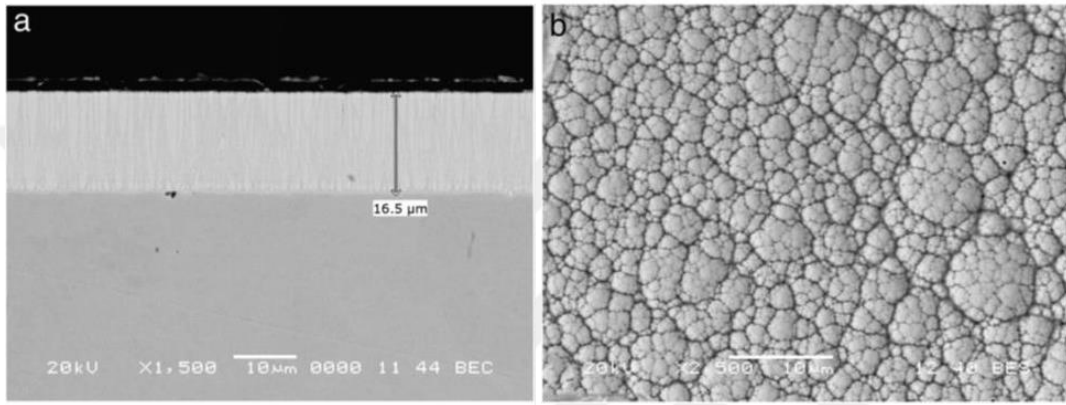
kullanılan akımsız Ni-B kaplamalarda yapılan her bir iyileştirme/geliştirme karşılığını hemen ve geniş ölçekte bulabilmektedir. Ülkemizde bu ve diğer akımsız Ni kaplamaları yapabilecek tesislerimiz olmasına rağmen bu kaplamalar hakkında yeterli bilgi birikimi istenen seviyede değildir. Kaplama banyosu içeriği, işlem mekanizması gibi teknik konulardaki bilgi eksikliğinden ötürü bor zengini olan ülkemizde bu kaplamalardan istenilen ölçüde yararlanılamamaktadır. Yapılan bu tez çalışmasında akımsız Ni-B kaplamaların potansiyel uygulamaları göz önüne alınarak bu kaplamalara yeni bir bakış açısıyla yaklaşılmıştır. Elde edilen bilgi birikimi ile ülkemizin bor kaynaklarının daha verimli kullanılması stratejisine katkı sağlanmaya çalışılmıştır. İlerleyen bölümlerde konuyla ilgili yapılmış çalışmaları özetleyen kaynak araştırması, yapılan deneysel çalışmalar, kaplamaların karakterizasyon sonuçları ve önerilerden bahsedilmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Akımsız Ni Kaplamalar

Vitry ve ark. (2011) çalışmalarında akımsız Ni-B kaplamaların mekanik özelliklerini karakterize etmişlerdir. Elde edilen yapı, Şekil 2.1'deki enine kesit ve yüzey morfolojisinden görüldüğü gibi akımsız Ni-B kaplamaların tipik morfolojisi olan “karnabaharimsı” yapıdadır.



Şekil 2.1. Akımsız Ni-B kaplamaların yapısı (Vitry ve ark., 2011)

Kaplamanın % 6 B içeriğinden dolayı (B miktarı arttıkça) nanokristalin yapıda olması kaplandığı haliyle yüksek sertlik göstermesine sebep olmaktadır. 400 °C’de 1 sa ısıtıl işlem sonucunda kaplamanın sertliği artmaktadır. Ni-B kaplamaların sertliği tüm kaplamada (ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş) homojendir. Deneysel sonuçlara göre ısıtıl işlem görmemiş kaplamanın elastik modülü 190 GPa, ısıtıl işlem görmüş kaplamanın ise 215 GPa olarak elde edilmiştir. Aşınma testleri ile ısıtıl işlem görmüş kaplamanın aşınma direncinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapışma testi ile, kaplamanın deformasyon mekanizmasının düşük yüklerde plastik deformasyon veya kaplama kalınlığı boyunca çatılma ile olduğu tespit edilmiştir. Hem ısıtıl işlem görmüş hem de görmemiş kaplamaların yapışma testinde pul pul veya katmanlara ayrılmadan yüksek direnç gösterdiği tespit edilmiştir.

Anık ve ark. (2008) çalışmalarında, kaplama banyosu bileşenlerinin düşük karbonlu çelik ve AISI 304 paslanmaz çelik üzerinde elde edilen Ni-B kaplamaların özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında referans bir kaplama

banyosuna göre kaplama koşullarını ve kimyasalların miktarlarını değiştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre sodyum borhidrür miktarındaki artışın ortalama kaplama hızına önemli bir etkisi olmamıştır, fakat kaplamadaki B miktarını önemli ölçüde artırmıştır. Stabilizör miktarındaki artış ortalama kaplama hızını artırmıştır. Bu durum kaplama banyosunun daha iyi stabilize olmasından kaynaklanmaktadır. Stabilizör miktarının artması kaplamadaki B miktarını azaltmıştır. Etilen diamin kompleks yapıcı olarak nikel iyonlarının nikel hidroksit oluşarak kaybını engellemektedir. Bu sebeple, etilen diamin miktarı kritik bir değerin altına düştüğünde kaplama hızı nikel hidroksit oluşumu sebebiyle yavaşlamaktadır. Konsantrasyonunun kritik değerin üstüne çıkması kaplama hızını az miktarda yavaşlatırken, B miktarında önemli düşüşe sebep olmaktadır. Sodyum hidroksit miktarındaki artış kaplama hızını artırmaktadır. Sodyum hidroksit miktarı 50 g/l'den az olduğunda kaplamanın B içeriği düşmektedir, fakat 50 g/l'den fazla olduğunda kayda değer miktarda değişmemektedir. Kaplama sıcaklığı 85 °C'nin altına indiğinde kaplama hızı önemli derecede azalmakta, 85 °C'nin üzerine çıktığında ise hassasiyet göstermemektedir. Sıcaklık arttıkça kaplamadaki B miktarı artmaktadır. Mikrosertlik sonuçlarına göre kaplamanın B miktarı arttıkça mikrosertlik değerleri artmıştır.

Bir diğer çalışmada sade karbonlu çelik altlık üzerine akımsız Ni-P ve Ni-B elde edilerek ısıtılma işlem görmüş ve kaplandığı haliyle Ni-P kaplamaların korozyon direnci Ni-B kaplamaların korozyon direnciyle kıyaslanmıştır. Ni-B kaplamaların korozyon hızının daha yüksek olduğu, ısıtılma işlem sıcaklığıyla arttığı, Ni-P kaplamaların korozyon hızının tüm ısıtılma işlem sıcaklıklarında daha düşük olduğunu ve en düşük korozyon hızını 450 °C'de işlem gören parçaların sergilediğini tespit edilmiştir (Leon ve ark., 2018).

Yapılan bir diğer çalışmada (Chang ve ark., 2011), magnezyum alaşımı üzerine uygulanan Ni-B kaplamanın özellikleri üzerinde NaOH etkisini araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 50 g/l'ye kadar olan NaOH konsantrasyonu kaplama hızını artırırken, 50 g/l'den daha fazla eklenen NaOH kaplama hızını düşürmektedir. NaOH miktarının fazla oluşu kaplama banyosunun dekompoze olması sebebiyle kaplama hızını düşürmektedir. Bu sebeple optimal konsantrasyon seçilmelidir. 50 g/l NaOH kullanıldığında tipik karnabaharimsi yapıdaki nodüller en küçük, homojen ve sıkı (sürekli) olmaktadır. Kaplamadaki B miktarı da NaOH miktarına bağlı olarak 50 g/l'ye kadar artmakta, sonrasında azalmaktadır.

Krishnaveni ve ark. (2005) yumuşak çelik, bakır ve paslanmaz çelik yüzeyler üzerine akımsız Ni-B kaplamalar elde ederek kaplandığı haliyle ve ısıtım işlem uygulandıktan sonra sertlik ve aşınma davranışını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığı artmıştır. 450 °C üstü sıcaklıklarda yapılan ısıtım işlem Ni_3B çökeltilerinin birleşmesiyle sertliği azaltmaktadır. Aşınma miktarı ve sürtünme katsayısı ısıtım işlem görmüş kaplamalar için daha düşük olmaktadır.

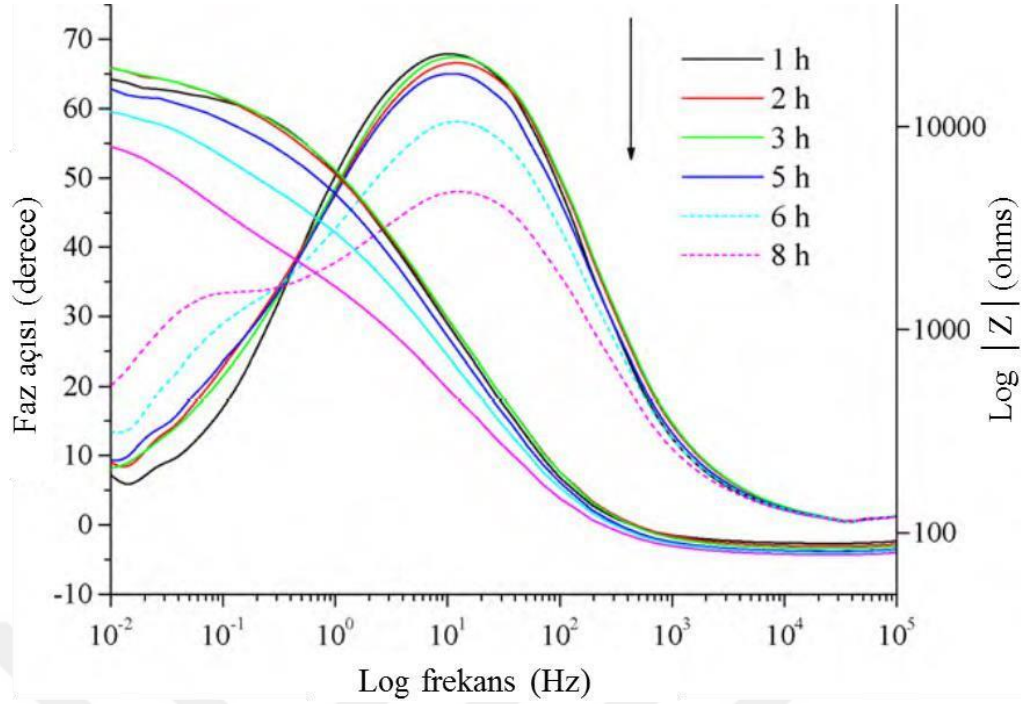
Delaunois ve Lienard (2002) çalışmalarında Al altlık üzerine iki farklı stabilizör (talyum nitrat ve kurşun tungstat) kullanarak elde ettikleri Ni-B kaplamaların ısıtım işlem davranışını incelemişlerdir. Altlığı kuvvetli bazik banyo ortamından korumak için 3 - 4 μm kalınlığında Ni-P kaplamayı ön işlem olarak uygulamışlardır. Talyum nitrat ile elde edilen kaplamalarda % 7 oranında Tl tespit edilmiştir ve dolayısıyla kaplama Ni-B-Tl üçlü alaşımı olarak değerlendirilmiştir. Isıtım işleminden önce kaplama çoğunlukla amorf ve nano boyutta Ni kristallerinden oluşmaktadır. 400 °C'de 1 sa ısıtım işlem sonunda Al altlığa Ni nüfuz etmiş, Tl difüze olmamıştır. Yapı Ni, Ni_3B ve Tl kristallerinden oluşan kristalin bir yapıya dönüşmüştür. Stabilizör olarak kurşun tungstat kullanıldığında ise kaplamaya % 1.5 Pb geçmiştir ve kaplama ikili Ni-B alaşımı olarak değerlendirilmiştir. Bu kaplamanın morfolojisinde kaplamanın daha homojen ve düşük poroziteli olduğu tespit edilmiştir. 400 °C'de 1 sa ısıtım işlem sonunda yapı tamamen kristalleşip Ni, Ni_2B ve Ni_3B fazlarından oluşmaktadır. Ni-B-Pb kaplama aynı koşullarda ısıtım işlem gördükten sonra daha az gevreklik göstermiştir. Sonuç olarak her iki banyo ile de homojen, amorf, sert, altlığa yapışma kuvveti yüksek kaplamalar elde edilmiştir.

Vitry ve ark. (2012) ağ. % 5 B içeren kaplamaları ısıtım işleminden öncesi ve sonrası XRD ve TEM kullanarak karakterize etmişlerdir. Ni-B kaplamalar % 5 - 6 B miktarına ulaşıldığında amorf yapıda olmaktadır. Bu kaplamaların XRD paterni tek, küçük ve geniş bir pik vermektedir. Deneysel çalışmalarda ortalama % 5 B içeren farklı kompozisyonlarda kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların B miktarı arttıkça tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir.

Bir diğer çalışmada, orta karbonlu çelik üzerine elde edilen Ni-B kaplamalar analiz edilmiştir. Kaplama % 6.4 B içerdiğinden, XRD paterninde amorf yapıyı işaret eden geniş ve tek bir pik görülmektedir. TEM görüntülerinde yapı boyunca mikroçatlakların olduğu ve bunların kaplamanın köşelerinde daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Çatlak sınır bölgeleri incelendiğinde bu bölgelerde nano boyutlu kristal

bölgelerin olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle kaplandığı haliyle akımsız Ni-B kaplamaların amorf ve nanokristalin fazlardan oluştuğu belirlenmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalar ısıtılma işlemi ile faz dönüşümüne uğramaktadır. Söz konusu kaplamaların DSC analizi ile 306 °C'deki egzotermik pik ile metalik nikel ve ortorombik Ni₃B fazının oluştuğu tespit edilmiştir. 427 °C'de ise Ni₂B fazı oluşmuştur. 325 ve 450 °C'lerde ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD paternleri de bu durumu desteklemektedir. 600 °C'de 1 sa yapılan ısıtılma işlemi Ni₂B fazının kaybolduğu ve yapının Ni ve Ni₃B'dan oluştuğu tespit edilmiştir. PDP testine göre ısıtılma işlemi görmemiş kaplamaların korozyon direnci daha yüksek olmaktadır (Narayanan ve Seshadri, 2004).

Kanta ve ark. (2010) çalışmalarında sade karbonlu çelik üzerine elde edilen 30 µm kalınlığındaki akımsız Ni-B kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Elde edilen kaplamalar yaklaşık % 6 civarında B içermektedir. Numunelerin bir kısmı kontrollü atmosferde 400 °C'de 1 sa ısıtılma işlemi tabi tutularak ısıtılma işlemi görmemiş kaplamaların özellikleri ile kıyaslanmıştır. Kaplandığı haliyle kompakt standart karnabaharimsi görünümlü kaplamalar elde edilmiştir. ısıtılma işlemi sonrası kaplama yoğunlaşmıştır. ısıtılma işlemi görmüş kaplamaların aşınma direncinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ısıtılma işlemi sonrası kaplamaların yüzey pürüzlülüğü azalmıştır. Aşınma direnci sertliğin artması ile artmıştır. Ni-B kaplamaların korozyon özellikleri, 0.1 M NaCl çözeltisinde yapılan potansiyodinamik polarizasyon ve EIS analizleriyle incelenmiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın altlık çeliğinin korozyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Kaplama sonrasında NaCl çözeltisi içerisinde bekleme süresine bağlı olarak elde edilen aynı koşullardaki numunelere ait Bode eğrileri Şekil 2.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 6 sa çözeltiye batırıldıktan sonra diyagramda düşük ve yüksek frekanslarda iki döngü elde edilmiştir. Buradaki yüksek frekansın tepkisi, kaplanmış filmin elektriksel kapasitansını temsil ederken düşük frekans tepkisinin ise muhtemelen saldırgan çözeltinin kaplamanın tane sınırları veya kusurlarından geçmesine bağlı olarak gerçekleşen korozyon olaylarıyla ilgili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.2. Farklı bekleme sürelerindeki Bode eğrileri (Kanta ve ark., 2010)

Qin (2011), 3 farklı sıcaklıkta (60, 70 ve 80 °C) akımsız Ni-P kaplamalar üreterek sıcaklığın etkisini incelemiştir. Kaplama sıcaklığı arttıkça nikel nodüllerinde büyüme gözlemlenmiştir. Kaplamanın kimyasal bileşimi ise; artan kaplama sıcaklığı ile kaplamanın içerdiği fosfor miktarı artmıştır. Yapılan korozyon deneylerinde 6063 Al alaşımı ile 70 °C’de yapılan akımsız Ni kaplanmış numuneler karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yapılan akımsız Ni kaplamanın, korozyon direncini arttırdığını göstermiştir.

Crobu ve ark. (2008) çalışmalarında demir esaslı altlık üzerine nano-kristalin akımsız Ni-P kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon özelliklerini incelenmişlerdir. Deneyler ise 0.1 M NaCl, 0.1 M Na₂SO₄ ve 0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄ olmak üzere üç farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Her deney öncesinde 15 dk. açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü yapılmıştır. Klorlu ve klorsuz ortamlarda korozyon deneyleri yapılan bu çalışmada fosfor içeriği % 19 olan kaplamalarda yüksek potansiyel değerlerinde siyah noktalar halinde bölgesel korozyon gözlemlenmiştir.

Jimene ve ark. (2006) yüzeyi karbonitrüleme ile sertleştirilmiş sade karbonlu çelik altlık üzerine Ni-B kaplamalar üretmiş, çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısıtım işlem uygulayarak numunelerin elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Elde edilen kaplamalar yaklaşık 1.5 µm kalınlığındadır. 300 °C’de 5 sa ısıtım işlem gören kaplamada korozyon koşullarında daha dayanıksız olduğu tespit edilmiştir.

Duru ve ark. (2021) kaplama parametrelerini değiştirerek elde edilen kaplamaların özelliklerinin değişimini incelemiştir. İndirgeyici DMAB 2 g/l, 3 g/l, 4 g/l; stabilizör tiyoüre - $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0.5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l; sıcaklık 65 °C, 70 °C, 75 °C ve karıştırma hızı 250, 300, 350 rpm olarak değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda sadelik amacıyla her farklı koşul için kısa kodlamalar kullanılmıştır. 70 °C’de, 1 g/l $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 3 g/l DMAB ve 300 rpm karıştırma hızı koşullarında (kodu B2) üretilen kaplamanın diğer kaplamalara göre daha yoğun ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yine B2 kaplamanın enine kesit görüntülerinde sıkı, pürüzsüz ve çatlaksız bir yapıda olduğu görülmüştür. B2 400 °C’de 2 sa ısıtma işlem sonrasında kaplama kristalleşerek Ni_2B ve Ni_3B fazlarına dönüşmüştür. En yüksek sertlik ve aşınma direnci gösteren kaplama da ısıtma işlem görmüş B2 kaplama olduğundan en optimal koşul olduğuna karar verilmiştir.

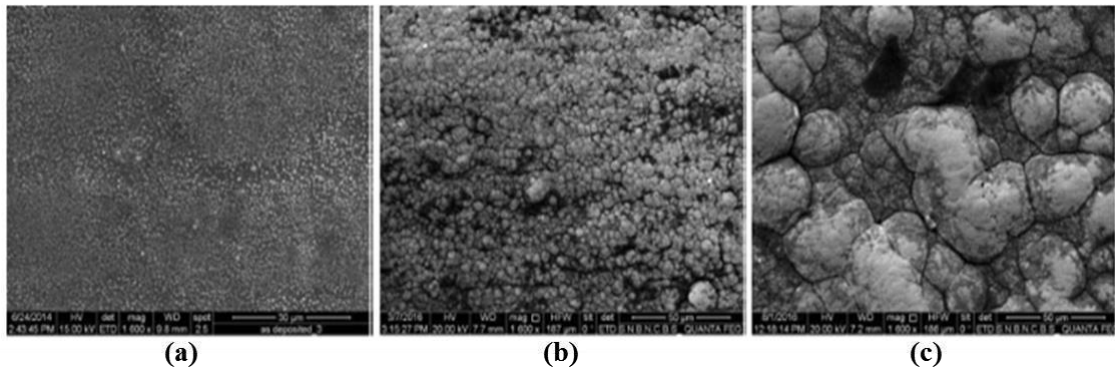
2.2. W İlaveli Akımsız Ni Kaplamalar

Drovoşekov ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada nikel ve bakır altlık üzerine akımsız Ni-B-W kaplamalar elde ederek banyo kimyasallarının ve banyo sıcaklığının kaplama özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Kaplama banyosunda indirgeyici olarak DMAB kullanmışlardır. İndirgeyici miktarı arttıkça B miktarı artması beklenirken, azaldığı tespit edilmiştir. W içermeyen banyo ile yapılan kaplama kristalinken W ilavesi kaplamayı amorf yapıya dönüştürmüştür. Isıtma işlem sonucunda Ni_3B ve aşırı doymuş Ni-W katı çözeltisinden oluşan bir yapı elde edilmiş ve W içeren bir bileşik oluşmamıştır.

Mukhopadhyay ve ark., (2018a) çalışmada, AISI 1040 çeliği üzerinde elde edilen Ni-B-W kaplamaların tribolojik özelliklerini incelemiştir. B ile birlikte W kaplanması kaplamayı amorf yapmaktadır. Ni-B-W kaplamaların yüzey morfolojisi Ni-B kaplamalar gibi karnabakarimsi yapıdadır. 350 ve 450 °C’lerde 1 sa ısıtma işlem sonucunda nodüllerin büyüdüğü, 450 °C’de nodüllerin küresel şekil almaya başladığı tespit edilmiştir. Bu davranış tane boyutunun büyümesiyle ilişkilendirilmiştir. Bu küresel yapı sürtünme katsayısını düşürmekte ve yağlayıcı maddeleri tutmaktadır. Kaplamanın sertliği 350 °C’ye kadar artmış sonrasında azalmıştır. Bu etkinin tane kabalaşması ve nikel borürlerin birleşmesi sebebiyle olabileceği düşünülmüştür. Yapıya W geçmesi kaplamanın kaplandığı haliyle sertliğini yaklaşık 90 HV_{0.1} artırmıştır. W kaplamada katı çözelti sertleşmesine sebep olmuştur. Kuru koşullarda ısıtma işlem

görmemiş numunelerin aşınma miktarı daha fazladır ve ısıl işlem aşınma miktarında kayda değer azalmaya sebep olmaktadır. Bu durum katı çözelti sertleşmesi ve ikincil faz sertleşmesinden kaynaklanmaktadır. Islak koşulda ise aşınma miktarında önemli bir düşme görülmüştür. Bu durum kaplamanın yağlayıcıları tutabilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple ısıl işlemle tane büyümesi olduğunda aşınma miktarı azalmaktadır. Kaplandığı haliyle Ni-B kaplamalarla kıyaslandığında ise W ilavesi kuru koşullarda kaplamanın aşınma miktarını azaltmaktadır. Fakat 350 ve 450 °C’lerde ısıl işlem görmüş numuneler ele alındığında Ni-B kaplamalar daha düşük aşınma oranı göstermektedir. Bu durum kaplama yüzeyinde oluşan tungsten oksit tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, aşınma oranında ısıl işlemle veya kaplamaya W ilave edilerek azalma sağlanabilir. Isıl işlem uygulanmış Ni-B-W kaplamaların korozyon direnci daha yüksektir. Bu durum ısıl işlemle W’in tane sınırları boyunca yüzeye difüze olmasından kaynaklanmaktadır. 450 °C’de ısıl işlem görmüş numunenin en yüksek, ısıl işlem görmemiş numunenin ise en düşük korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.

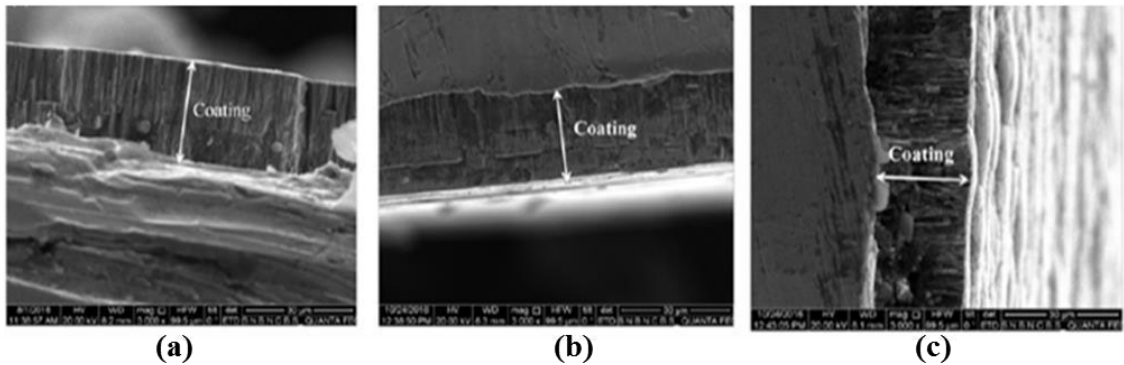
Mukhopadhyay ve ark. (2018b) bir diğer çalışmalarında 1040 çelik üzerine akımsız Ni-B, Ni-B-W ve Ni-B-Mo kaplama gerçekleştirmiş ve bu kaplamalara 350 - 400 - 450 °C’lerde 1 sa ısıl işlem uygulayıp ısıl işlemin kaplamalara olan etkilerini incelemişlerdir. Kaplama banyosuna ilave edilen Mo ve W kaynakları olan sodyum molibdat (25 g/l) ve sodyum tungstatın (25 g/l) kaplamanın morfolojisini ve tane boyutlarını değiştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B-Mo kaplamaların yüzey görüntüleri (Mukhopadhyay ve ark., 2018b)

Çalışmada W içeren kaplamanın en sert, Mo içeren kaplamanın ise ısıl kararlılığının en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ni-B kaplama ağırlıkça % 5.5 - 5.8 ile

en yüksek bor oranına sahipken, Ni-B-W ve Ni-B-Mo kaplamalar ağırlıkça % 5.2 - 5.3 civarında bor içermektedir. Mo içeren kaplamada Ni miktarı daha düşüktür. W içeren kaplamada B miktarının düşmesi W'in B ile beraber kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Tüm kaplamalar kaplandığı haliyle amorf yapıya sahiptir. Kaplamadaki W, amorf yapıyı desteklemektedir. Isıl işlemde Ni-W intermetalitiği oluşmamıştır, W ilavesi kaplamada katı çözelti sertleşmesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada en yüksek sertliği kaplandığı haliyle Ni-B-W kaplamalar sergilemiştir. Mo ilavesi kaplandığı haliyle sertlikte kayda değer bir değişikliğe sebep olmamıştır. Isıl işlem sonrasında tüm kaplamalarda Ni, Ni₂B ve Ni₃B fazları oluşmuştur. Kaplamaya 350 °C'de ısıtıl işlem uygulandığında yapının amorf tan kristaline dönmesi sebebiyle tane sınırları ortaya çıkmıştır. 400 °C'de ise tanelerin büyüdüğü belirlenmiştir. Kaplamaların enine kesit incelemelerinden tipik kolonlu büyüme gözlemlenmiştir. Bu morfoloji, temas alanının azalmasından dolayı yüksek aşınma direnci kazandırmakta ve kolonlar yağlayıcılar için uygun yerler de oluşturmaktadır. Elde edilen enine kesit görüntüleri Şekil 2.4'te verilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı Ni-B-W kaplamalarda elde edilmiştir. Bu durum kaplamanın sertliği ile birlikte mikroyapısındaki kolonlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.4. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B-Mo kaplamaların enine kesit görüntüleri (Mukhopadhyay ve ark., 2018b)

Eraslan ve Ürgen (2015) çalışmalarında 600 - 800 °C aralığında yumuşak çelik üzerine kaplanmış akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-B-W kaplamaların oksidasyon davranışını incelemiştir. Araştırma sonuçlarına göre kaplamaların oksidasyon özellikleri sadece kaplamanın kendisinin oksidasyon özellikleri tarafından değil, ayrıca difüzyon ve altlık - kaplama interdifüzyon prosesi tarafından da kontrol edilmektedir. Bu sebeple yüksek sıcaklık oksidasyon davranışının bir sistem özelliği olduğu anlaşılmaktadır. Ni-B

kaplamalar için, en önemli sonuç borca fakirleşmedir. 700 °C’de 10 sa işleminden sonra kaplamada neredeyse hiç bor kalmamıştır. 700 ve 800 °C’de işlem görmüş numuneler için yüzeyde nikel borürler oluşmuştur. 600 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numunelerde altlık-kaplama ara yüzeyinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. 700 ve 800 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numunelerde bu çatlama mevcut değildir, sadece Kirkendall boşlukları gözlemlenmiştir. Ni-B-W kaplamalar, Ni-B kaplamalarla benzer özellik göstermiştir. W’in en önemli katkısı interdifüzyon tabakasına olmuştur. 700 °C’de 10 sa ısıtılma işleminden sonra 2 µm kalınlığında interdifüzyon tabakası oluşmuştur. W ilavesi demirin yapıda difüzyonunu etkili şekilde azaltmıştır ve yüzeyde demir oksit oluşumunu geciktirmiştir. Bu da 700 °C’de kaplamanın daha iyi oksidasyon davranışı sergilemesine sebep olmuştur. Fakat belirgin oksitlenme, çatlama ve bozunma 800 °C’de başlamıştır.

Palaniappa ve Seshadri (2008) çalışmalarında sade karbonlu çelik yüzey üzerine akımsız Ni-P ve Ni-W-P kaplamalar üreterek, yapılan ısıtılma işleminin (300, 400, 500 ve 600 °C’de) kaplamaların aşınma özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Kaplamaların aşınma deneyleri pin-on-disk sisteminde, 30 ve 40 N yük altında 1000 metrelik mesafe ile yapılmıştır. Kaplamadaki W miktarı arttıkça kaplamanın sertliği katı çözelti sertleşmesi ile artmaktadır. Isıtılma işlemi sonucunda ise daha da yüksek sertliklere ulaşılmıştır. Aşınma deneylerinde uygulanan yük arttırıldığında sürtünme katsayısı değerinde artış tespit edilmiştir. Tüm koşullardaki kaplamalar için en az aşınma oranına 400 °C’de ısıtılma işlemi yapılan numunede ulaşılmıştır.

2.3. Akımsız Kompozit Kaplamalar

Rezagholizadeh ve ark. (2015a) yaptıkları çalışmada nano B₄C partikül ilavesinin Ni-B kaplamalar üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ck 45 çeliği üzerine elde edilen kaplamaların 1 N yük altında Vickers sertliğini 870 HV iken, 400 °C’de 1 sa ısıtılma işlemi sonucunda bu değer 1350 HV’e çıkmıştır. Kaplamalarında B₄C yoğunluğu 1.5 g/l’dir ve kaplama banyosu ultrasonik karıştırıcıda partüküllerin eşit dağılması için 2 sa karıştırılmıştır. B₄C partüküllerin varlığı yeni çekirdeklenme noktaları oluşturarak “karnabaharimsi” yapının daha ince olmasına ve porozite miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Elde edilen kaplama kalınlığı 30 µm, kaplama morfolojisi ısıtılma işlemi öncesinde amorfken, ısıtılma işleminden sonra yapı kristallenmiştir. B₄C ilaveli kaplama Ni-B kaplamalardan ısıtılma işlemi öncesinde daha yüksek sertliğe sahipken, bu değer ısıtılma işleminden sonra daha da artmaktadır. B₄C partükülleri dislokasyon hareketini

yavaşlatarak kaplamanın sertliğini artırmaktadır, ısıtıl işleminden sonra Ni_3B partiküllerinin çökmesiyle sertlik daha da artmaktadır. Aşınma deneyleri sonucunda Ni-B- B_4C kaplamaların en yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Korozyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, Ni-B- B_4C kaplamanın korozyon direncinde artış olmuştur. Bu durum B_4C partiküllerin kaplamadaki boşlukları doldurması ve altlığın çözeltiyle etkileşimi azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu kaplamaya 400 °C'de 2 sa ısıtıl işlem uygulandığında, korozyon direncinde azalma görülmüş, bu durum yapıda tane sınırlarının ve Ni_3B çökeltilerinin oluşması ile ilişkilendirilmiştir.

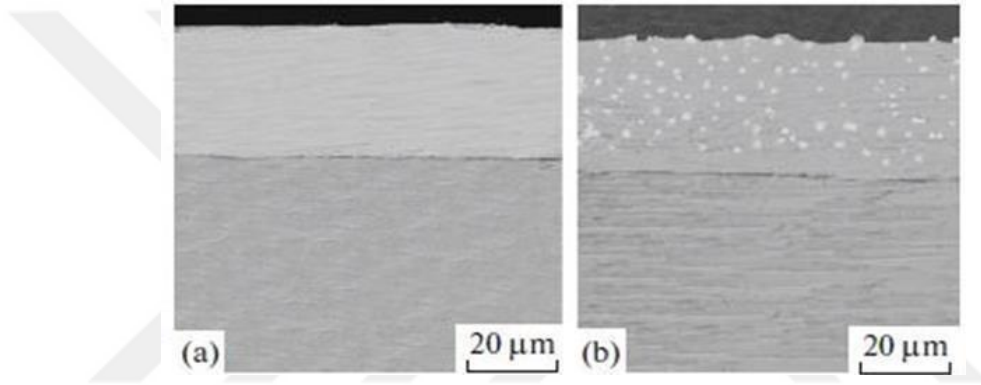
Georgiza ve ark. (2017) çalışmalarında akımsız Ni-B-SiC kaplamaların özelliklerini incelemişlerdir. SiC partiküllerinin dağılmasını sağlamak için banyo ısıtılmadan önce 15 dk. ultrasonik karıştırıcıda muamele edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamaların yüzey pürüzlülüğü karnabaharimsi yapısından ötürü altlığa kıyasla daha yüksektir. Akımsız Ni-B-SiC kaplamaların yüzey morfolojisinde Ni-B kaplamaya göre daha nodüler olduğu görülmüştür. Bu durum SiC partiküllerinin kaplama sırasında çekirdeklenme noktası olarak davranmasından kaynaklanmıştır. Yapıya SiC ilavesi ile mikrosertlik % 3 mertebesinde artmıştır. PDP sonuçlarına göre, akımsız Ni kaplanmış numunelerin korozyon potansiyelinde soy kısma doğru bir kayma görülmüştür. Öte yandan, akımsız Ni-B ve altlık malzemenin korozyon hızı oldukça yakın elde edilmiştir. Bu durum akımsız Ni-B kaplamanın nanokristalin yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmada akımsız Ni-B-SiC kaplamaların korozyon özelliklerinin daha üstün olduğu tespit edilmiştir. Bu durum SiC partiküllerin korozyona eğilimli etkin metalik alanı azaltarak kaplamanın anodik çözünme reaksiyonunu sınırlayıp, kaplamanın altlık üzerindeki bariyer etkisini artırması ile ilişkilendirilmiştir. Elektrokimyasal testlerden sonra yüzey morfolojisi, kompozit olmayan (Ni-B) kaplamalar ve kompozit kaplamaların (Ni-B-SiC) her ikisi için de etkilenmeden kalmıştır ve bu da korozyon ürünlerinin eksikliğini ve nispeten güçlü bir partikül - matris yapışmasını göstermektedir. Korozyon potansiyelin pozitif tarafa kaymasının bir başka nedeni de yüzey aktifleştiricinin hidrojen kabarcıklarını kaplamadan uzaklaştırılmasıdır. Mekanizma ise şu şekilde açıklanmaktadır: Akımsız Ni kaplama sırasında Ni^{+2} ve BH_4^- arasındaki redoks reaksiyonunun bir ürünü olarak H_2 salınmaktadır. H_2 kabarcıkları Ni-B matris içinde "hopsolabilir", bu da Ni birikmesini önleyerek küçük çukurlar ve küçük deliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Yüzey aktifleştirici madde biriken kaplamanın

ıslanabilirliğini değiştirerek oluşan H_2 kabarcığı ile biriktirilen kaplamanın arasındaki yüzey gerilimini azaltmaktadır. Bu şekilde H_2 salınımı kolaylaşıp oluşan kabarcıklar malzeme yüzeyine ulaşamamaktadır. Bu sebeple akımsız Ni-B-SiC partüküller daha pozitif korozyon potansiyeli sergilemektedir.

Niksefat ve Ghorbani, (2015) sade karbonlu çelik üzerine elde ettikleri akımsız Ni-B ve akımsız Ni-B-TiO₂ kaplamaların özelliklerini incelemişlerdir. TiO₂ partükülleri tüm kaplama boyunca homojen şekilde dağılmıştır. Akımsız Ni-B kaplamanın kaplama kalınlığı 30 µm iken, kompozit kaplamanın kaplama kalınlığı 15 µm elde edilmiştir. Bu durum kaplama sırasında ultrasonik karıştırmaya veya TiO₂ partüküllerinin Ni-B matrisine birlikte birikmesine bağlanabilir. Kaplamalar tipik karnabaharimsi mikroyapı sergilemektedir. TiO₂ partükülleri Ni-B karnabaharimsi yapıda hapsolmuş ve bazı partüküller aglomere olmuştur. Ni-B kaplamada nodüller daha küçüktür. Bazı numunelere 450 °C’de 1 sa ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kaplamaların sertliği, sırasıyla en düşükten en yükseğe Ni-B-TiO₂ (ısıtma işlemi görmüş) < Ni-B < Ni-B-TiO₂ < Ni-B (ısıtma işlemi görmüş) şeklinde ölçülmüştür. Yapıya TiO₂ girmesi kaplandığı haliyle kaplamanın sertliğini artırırken, ısıtma işlemi görmüş kompozit kaplamalar en düşük sertliğe sahip olmaktadır. Bu durum ısıtma işlemi iç gerilim salınması ile yapıda mikroçatlaklar oluşmasına bağlanmıştır. TiO₂ takviyeli kaplamaların sürtünme katsayısı daha yüksektir. Bu durum TiO₂ partüküllerin karnabahar nodülleri arasındaki boşlukları doldurarak sürtünme alanını artırmasıyla ilişkilendirilmiştir. En yüksek sürtünme katsayısı ısıtma işlemi görmüş kompozit kaplamada elde edilmiştir. Bu durum da ısıtma işlemi mikroçatlakların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Mikroçatlaklar altlık ve kaplama arasındaki ısıtma genleşme katsayısı farkından dolayı oluşmaktadır. Korozyon direnci sırasıyla en düşükten en yükseğe Ni-B-TiO₂ (ısıtma işlemi görmüş) < Ni-B (ısıtma işlemi görmüş) < Ni-B < Ni-B-TiO₂ şeklinde elde edilmiştir. Kompozit kaplamadaki mikroçatlaklar koroziyon ortamında altlık ve kaplama arasında galvanik çift oluşturarak korozyon akım yoğunluğunu artırmaktadır. Isıtma işlemi görmüş kaplamaların korozyon direnci daha düşüktür. Isıtma işlemi görmemiş kaplamalarda ise TiO₂ partükülleri kaplamadaki porları doldurarak kaplamanın korozyon direncinde artışa sebep olmaktadır.

Ghaderi ve ark. (2016) çalışmalarında Ck45 altlık üzerinde akımsız Ni-B-Al₂O₃ ve Ni-B kaplamalar üretmişlerdir. Al₂O₃ ilaveli kaplamanın yüzeyi daha sürekli ve porozitesi daha azdır. Al₂O₃ partükülleri kaplamada homojen dağılmıştır (Şekil 2.5).

Bazı kaplamalara standart ısıtıl işlem uygulayarak değişiklikleri incelemişlerdir. Elde edilen sertlikler sırasıyla; işlem görmüş Ni-B-Al₂O₃ > Ni-B-Al₂O₃ > ısıtıl işlem görmüş Ni-B > Ni-B şeklindedir. Sonuç olarak seramik partiküllerin ilavesi hem kaplandığı haliyle hem ısıtıl görmüş halde sertlikte artışa sebep olmuştur. Ağırlık kaybı kompozit kaplamalarda daha az olmuştur ve Ni-B kaplamanın sürtünme katsayısı daha yüksek olarak elde edilmiştir. Tafel polarizasyon testine göre kompozit kaplamaların korozyon direnci daha yüksek elde edilmiştir. Kompozit kaplamaların korozyon potansiyeli (E_{kor}) daha soy değerde ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) daha düşük elde edilmiştir. Alümina partiküllerin kaplamada eş dağılması poroziteyi azaltarak korozyon direncinde bir artışa sebep olmaktadır.



Şekil 2.5. (a) Akımsız Ni-B (b) Akımsız Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların enine kesit görüntüsü (Ghaderi ve ark., 2016)

Krishnaveni ve ark. (2012) çalışmalarında Ni-B kaplamalara Si₃N₄ partiküller ilave etmişlerdir. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda Si₃N₄ ilave ederek kaplamaya geçen miktarını incelemişlerdir. 10 g/l Si₃N₄ kaplama banyosuna eklendiğinde, kaplamadaki Si₃N₄ miktarı maksimum değerine ulaşmakta ve ağırlıkça % 2 olmaktadır. Daha fazla miktarlarda eklendiğinde tozlar topaklanarak, altlık-çözelti arayüzeyinde partikül miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Kaplama kalınlıkları akımsız Ni-B kaplamalara benzer şekilde yaklaşık 20 μm ölçülmüştür. Kaplama içine seramik partiküller hapsoldüğünden, yüzey pürüzlülüğü akımsız Ni-B kaplamalara göre artış göstermiştir. Kaplama sertliği de Si₃N₄ ilavesiyle artmıştır. Kompozit kaplamaya ısıtıl işlem uygulandığında sertlikte daha da artış görülmüştür. Aşınma direncinin kompozit kaplamalarda daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem bu durumu daha da iyileştirmektedir. Çalışmada kullanılan mikron boyutlu partiküller, nano partiküller gibi tüm boşlukları doldurma kabiliyetine sahip değildir. Kaplandığı haliyle korozyon davranışları arasında büyük bir fark oluşmamıştır. Kaplamanın tane boyutu Si₃N₄

ilavesiyle değişmemiştir ve seramik partiküller ağı. % 2 oranında kaplamaya geçtiğinden korozyona uğrayacak metalik alanda da belirgin bir değişiklik olmamıştır.

Rezagholizadeh ve ark. (2015b) çalışmada Ni-P/Ni-B-B₄C çift katlı (dublex) kaplamalar üretmişlerdir ve bu kaplamaların özelliklerini Ni-P/Ni-B ve Ni-B kaplamalarla kıyaslamışlardır. Elde edilen kaplamalar homojen ve altlığa iyi şekilde yapışmıştır. B₄C nanopartiküller korozyon potansiyelini daha pozitif bir değere doğru kaydırırken, korozyon akım yoğunluğunun da aynı şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum B₄C takviyesinin korozyon özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir. Ni-P/Ni-B-B₄C kaplamaları sırasıyla Ni-P/Ni-B ve Ni-B kaplamalar takip etmektedir. Korozyon direncindeki artışın bir diğer sebebi, Ni-P kaplamanın “altlık” olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Kaplamalara Ni kaplamalar için standart ısıtıl işlem uygulanarak (400 °C, 1 sa) sertlik ve aşınma miktarı gözlemlenmiştir. Isıl işlem tüm kaplamaların sertliklerini artırmıştır. Sertlikler sırasıyla; ısıtıl işlem görmüş Ni-P/Ni-B-B₄C > ısıtıl işlem görmüş Ni-P/Ni-B > Ni-P/Ni-B-B₄C > ısıtıl işlem görmüş Ni-B > Ni-P/Ni-B > Ni-B şeklinde elde edilmiştir. Isıl işlem görmüş kaplamalarda ağırlık kaybı azalmaktadır. Ağırlık kaybına en dirençli kaplamanın Ni-P/Ni-B-B₄C kaplama olduğu tespit edilmiştir.

Rabizadeh ve Allahkaram (2011) çelik altlık üzerindeki Ni-P-SiO₂ kaplamaların % 3.5 NaCl ortamında korozyon özelliklerini PDP ve EIS yöntemleriyle incelemişler ve Ni-P kaplamayla kıyaslamışlardır. Kompozit kaplamanın korozyon akım yoğunluğu 0.308 µA/cm² iken, Ni-P kaplama için bu değer 0.416 µA/cm² olarak ölçülmüştür. EIS analizlerinden elde edilen yük transfer direnci kompozit kaplama için 17.169 Ωcm² olup kompozit kaplamanın Ni-P kaplamaya kıyasla korozif ortamlarda daha koruyucu olduğunu göstermektedir. Çift tabaka kapasitansının da Ni-P kaplamaya göre daha düşük oluşu yapıdaki porozitenin daha az olmasıyla ilişkilidir. Kompozit kaplamada etkili metalik alan azalarak korozyon direncinde artış olduğu görülmüştür.

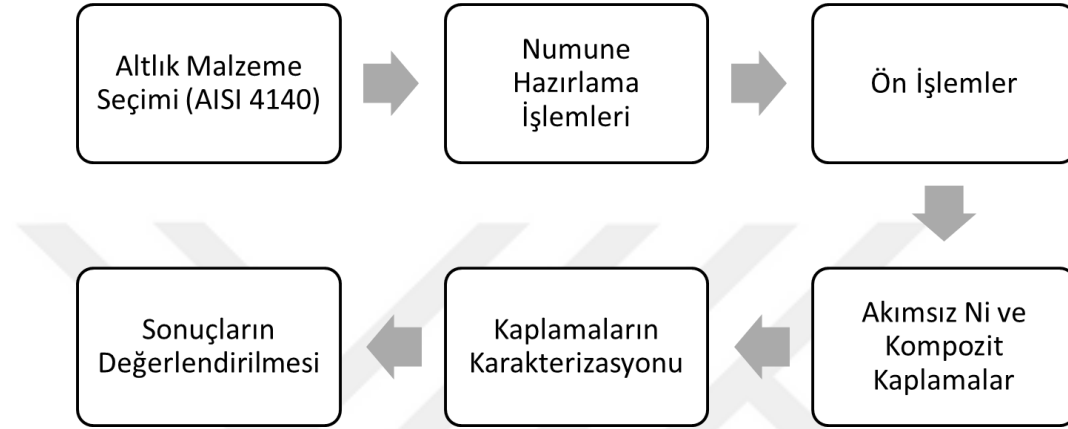
Balaraju ve Rajam, (2006) sade karbonlu çelik üzerine Ni-P ve Ni-P-Si₃N₄ kaplamalar üretmişler ve silisyum nitrür takviyesinin kaplama özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Banyoya Si₃N₄ ilavesi fosforun kaplanmasını etkilememiş, fosfor miktarı neredeyse aynı kalmıştır. Yapıya Si₃N₄ geçmesi kaplandığı haliyle amorf olan yapıyı etkilememiş, yapı amorf kalmıştır. Yapılan DSC analizleriyle kaplamanın faz dönüşüm davranışında büyük bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Ni-P

kaplamada oluşan fazların aynısı kompozit kaplamada meydana gelmiştir. Faz dönüşüm sıcaklığı 340 - 360 °C aralığında olup, seramik partiküller bu sıcaklık aralığında bir değişikliğe uğramamaktadır. Dolayısıyla faz dönüşüm davranışındaki değişiklikler takviye malzemesinden değil, matris malzemeden kaynaklanmaktadır. Kompozit kaplamanın mikrosertlik değeri daha yüksektir ve en yüksek sertliğe 400 °C’de yapılan ısıtma işlem sonunda ulaşılmıştır.

Zarebidaki ve Allahkaram (2011) çalışmalarında Ni-P-SiC kompozit kaplamalar üreterek elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama banyosu 4 g/l SiC miktarında doygunluğa ulaşmıştır, eklenen daha yüksek miktarlarda kaplamadaki SiC oranında bir değişiklik olmamıştır. Kaplama banyosuna eklenen 7 g/l SiC konsantrasyonuna kadar kompozit kaplamanın sertliği Ni-P kaplamalardan daha yüksektir. En yüksek sertlik 4 g/l SiC konsantrasyonunda elde edilmiştir. Kompozit kaplamada nikel nodüllerinin küçüldüğü ve SiC partiküllerinin topaklandığı tespit edilmiştir. 4 g/l’ye kadar hem kaplamadaki SiC miktarı hem de kaplamanın homojenliği artarken, 4 g/l’den daha yüksek partikül konsantrasyonunda kaplamadaki SiC dağılımı homojenliğini kaybederek büyük topaklar oluşmuştur. Kompozit kaplamaların tüm kompozisyonlar için korozyon mekanizması aynı olsa bile, partiküllerin topaklanması sebebiyle korozyon özelliklerinin Ni-P kaplamalardan daha kötü olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

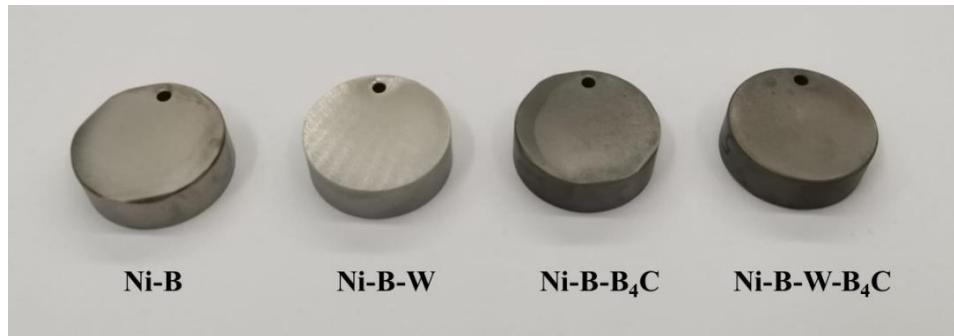
Tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalarda; malzeme seçimi, numune hazırlama, kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemleri (ön işlemler), dört farklı koşulda kaplama işlemleri ve kaplamaların karakterizasyonu şeklinde sıralanan bir süreç takip edilmiştir. Deneysel çalışmalarda izlenen yol Şekil 3.1’de şema üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda izlenen yolun şematik görüntüsü

3.1. Altık Seçimi ve Numune Hazırlama

Altık malzemesi olarak birçok sektörde yaygın şekilde yüzey özellikleri geliştirilerek kullanılan AISI 4140 çeliği seçilmiştir. 30 mm çapında 10 mm kalınlığında silindirik numuneler hazırlanmış, kaplama banyosuna rahat asılması için kenardan 2 mm içeride 3 mm çapında delikler açılmıştır (Şekil 3.2). Numuneler kaplama öncesinde kaplamanın yüzeye tutunmasını kolaylaştırmak için 180 mesh zımpara ile zımparalanmıştır.

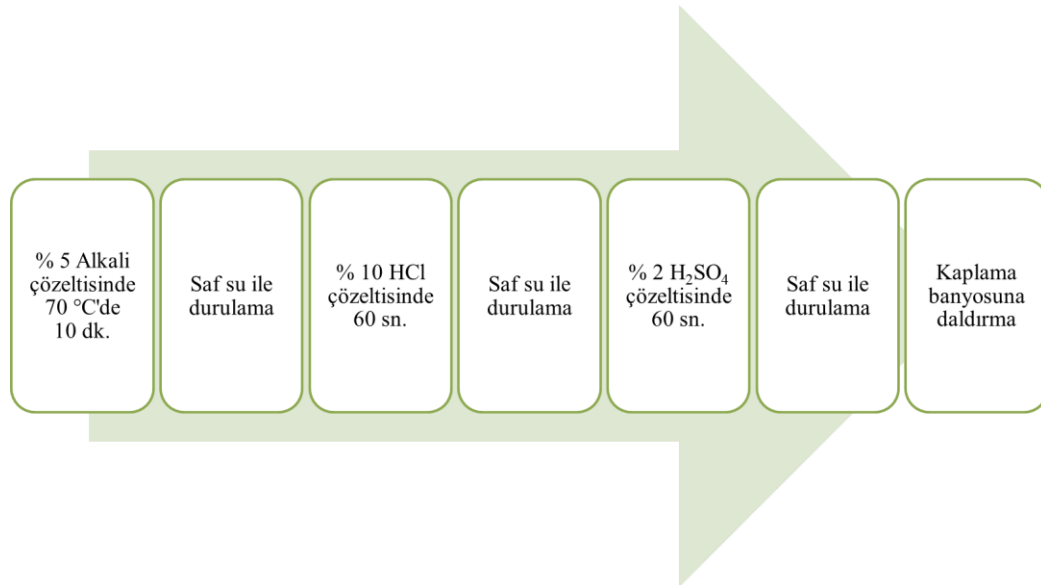


Şekil 3.2. Dört farklı koşulda kaplanmış AISI 4140 çelik numuneler

3.2. Ön İşlemler

Akımsız Ni kaplamanın başarılı bir şekilde uygulanması için doğru ön işlem, kaplamanın kendisi kadar önemlidir. Yetersiz yüzey temizliği kaplamanın altlığa yapışmasına, yüzey pürüzlülüğüne, kaplama gözenekliliğine ve performans koşullarında ürünün kısa performans göstermesine sebep olabilmektedir. Kaplama öncesinde yapılan uygun bir temizleme ve yüzey hazırlama işlemleri, kaplamanın yüzeye yapışma kuvvetini önemli şekilde etkilemektedir. Yüzeydeki kirlilikler ayrıca kaplama banyosunun da kirlenmesine sebep olmaktadır (Baudrand, 1994; Kocabaş ve ark. 2019a).

Bu çalışmada yüzey temizleme işlemlerinde sırasıyla alkali ve asidik temizlemeler uygulanmıştır. Alkali temizleme ile yüzeydeki kirliliğin ve yağların giderilmesi, asidik temizlemeyle ise oksitlerin giderilip yüzeyin aktifleşmesi hedeflenmiştir. Alkali temizleme için Dede Kimya firmasından temin edilen DE 47 ürün kodlu alkali temizleyici kullanılmıştır. Asidik temizleme için % 10 HCl çözeltisi ve yüzey aktifleştirme işlemi için % 2 H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak numuneler kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Uygulanan yüzey işlemleri Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ön işlem adımları

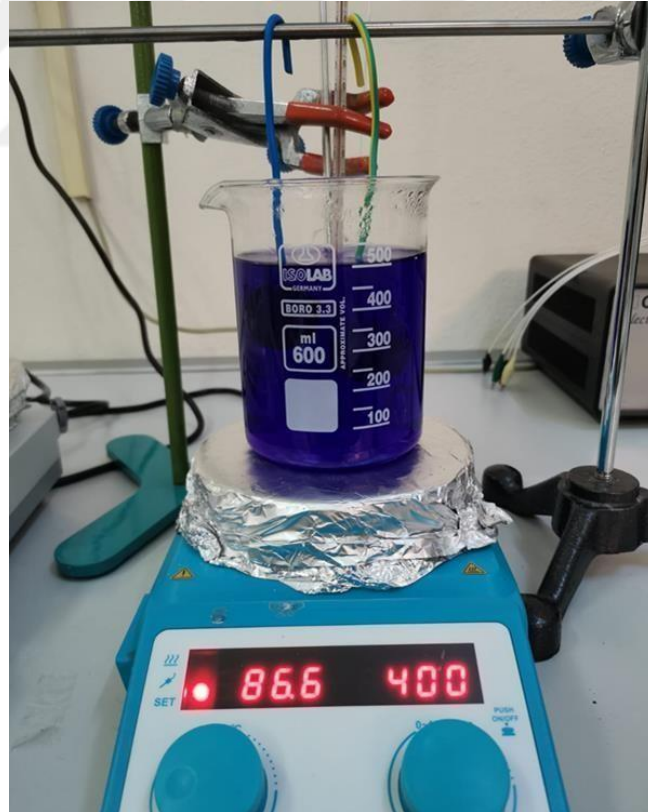
Dört farklı koşulda akımsız kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların üretim yöntemi ve koşulları ilerleyen kısımda başlıklar halinde listelenmiştir.

3.3. Akımsız Ni-B Kaplama Üretimi

Tüm kaplamaların eldesinde Çizelge 3.1’de gösterilen ana akımsız Ni-B kaplama banyosu kullanılmıştır. Şekil 3.4’te gösterilen düzenek kullanılarak kaplama süresince banyoya herhangi bir kimyasal ilavesi yapılmadan 500 ml hacime iki adet numune daldırılarak 90 ± 2 °C’de, 400 rpm karıştırma hızında 1 sa süre ile kaplamalar gerçekleştirilmiş ve akımsız Ni-B kaplamalar elde edilmiştir. Tüm kaplamalar için kaplama koşulları sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Ni-B kaplama çözeltisinin bileşimindeki kimyasallar ve miktarları

Kimyasal ismi ve formülü	Kullanım amacı	Miktarı
Nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Nikel kaynağı	20 g/l
Sodyum borhidrür (NaBH_4)	İndirgeyici	1 g/l
Sodyum hidroksit (NaOH)	Alkali kaynağı	40 g/l
Etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)	Kompleks yapıcı	60 g/l
Kurşun (II) Nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	Stabilizör	15 mg/l



Şekil 3.4. Akımsız kaplama deney düzeneği

3.4. Akımsız Ni-B-W Kaplama Üretimi

Akımsız Ni-B-W kaplama banyosu; Çizelge 3.1’de verilen ana akımsız Ni-B kaplama banyosuna 30 g/l sodyum tungstat dehidrat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eklenerek elde edilmiştir. 30 g/l $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ seçilmesinin nedeni, kaplama banyosunun çözünürlüğü olmasıdır. Kaplama üretimine başlamadan önce kaplama banyosunun çözünürlük sınırı test edilmiş ve 30 g/l $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ maksimum çözünürlük olarak belirlenerek kullanılmıştır. Akımsız Ni-B-W kaplamalar da Bölüm 3.2.1’de belirtilen kaplama koşullarında (pH 13, $90 \pm 2^\circ\text{C}$, 400 rpm, 1 sa), kaplama çözeltisine iki adet numune daldırılarak elde edilmiştir.

3.5. Akımsız Ni-B-B₄C Kaplama Üretimi

Akımsız Ni-B-B₄C kaplamalar kaplama banyosuna B₄C tozları ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kullanılan B₄C tozlar, Nanografi Nanotechnology firmasından temin edilmiş ve tozların teknik özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. B₄C tozların teknik özellikleri

Özellik	Değer
Safılık	% 99.75
Partikül boyutu	< 900 nm
Molekül ağırlığı	55.26
Yoğunluk	2.1 - 2.7 g/cm ³
Poisson oranı	0.17 - 0.18
Özgül ısı	950 J/kg.K
Çekme dayanımı	350 MPa
Isıl iletkenlik	31 - 90 W/m.K
Termal genleşme katsayısı	4.5 - 5.6 $\mu\text{m/m.K}$
Elastik modülü	240 - 460 GPa

Kaplama üretiminde Çizelge 3.2’de de gösterildiği gibi mikronaltı tozlar kullanılmıştır. Bu kaplamanın üretiminde ilk olarak; 1 g/l içeren sodyum dodesil sülfat [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$] çözeltisi B₄C partiküllerin yüzey aktifleştirmesi için kullanılmıştır. İkinci adımda 50 ml sodyum dodesil sülfat çözeltisine 2.5 g B₄C (ana banyo bileşimi 5 g/l B₄C olacak şekilde) ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda minimum 30 dk. karıştırılmıştır (Şekil 3.5). Daha sonra 450 ml akımsız Ni-B kaplama banyosuna ilave edilerek 500 ml hacimde iki numune daldırılarak kaplamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. B₄C tozların ultrasonik karıştırıcıda hazırlanması

3.6. Akımsız Ni-B-W-B₄C Kaplama Üretimi

Bu kaplamalar Bölüm 3.2.2’de verilen akımsız Ni-B-W kaplama çözeltisine belirlenen işlemlerden geçmiş mikronaltı B₄C eklenerek elde edilmiştir. Ni-B-B₄C kaplamaların üretimiyle aynı prosedür izlenmiştir (Bölüm 3.2.3). B₄C tozlar Ni-B-B₄C kaplamalarda olduğu şekilde hazırlanıp standart kaplama koşullarında (pH 13, 90 ±2°C, 400 rpm ve 1 sa) başarılı şekilde elde edilmiştir.

3.7. Kısa Süreli Deneyler

Kaplama banyosunun verimliliğini ölçmek, diğer bir deyişle kaplama hızının zamana bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla kısa süreli deneyler de bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Aynı koşulda hazırlanan altlık malzemeler 60 dk. süreli asıl deneylerin yanında 15 ve 30 dk. süreyle kaplamalara tabi tutulmuştur. Deney sonunda malzemelerden enine kesit alınarak kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Kısa süreli deneyler tüm kaplama türleri için gerçekleştirilmiştir.

3.8. Karakterizasyon Çalışmaları

3.8.1. Yüzey görüntüleri

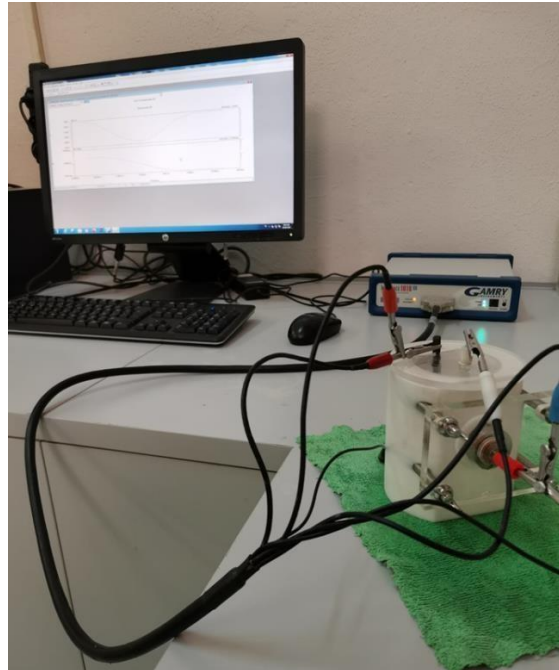
Kaplamanın yüzey morfolojisini, nodüllerin büyüklüğü ve yapının homojenliğini incelemek için kaplamaların yüzeyinden Zeiss Merlin SEM cihazı ile mikroyapı görüntüleri alınmıştır.

3.8.2. Enine kesit incelemeleri

Kaplama kalınlıklarının ölçümünde ve kesit incelemelerinde numuneler enine kesilmiş ve bakalite alınmıştır. Numune yüzeyleri önce 180-400-600-1200 mesh SiC zımpara ile zımparalanmış, 6 μm ve 1 μm monokristalin elmas solüsyonu ile iki kademeli olarak parlatılmıştır. Hazırlanmış numunelerin enine kesit görüntüleri optik mikroskop ve SEM cihazları kullanılarak elde edilmiştir.

3.8.3. Elektrokimyasal deneyler

Korozyon özelliklerinin belirlenmesinde klasik üç elektrot sisteminde OCP, EIS ve PDP analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Deneyler Gamry Interface 1010B Potansiyostat-Galvanostat cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve veri düzenlemesi aynı cihazın yazılımı olan Echem Analyst ile yapılmıştır. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında ve karıştırma yapılmadan 0.1 M NaCl (sodyum klorür) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyeli (OCP) Numuneye bağlı olarak en az 300 s uygulanmıştır. EIS ölçümleri 0.1 M NaCl çözeltisinde 10 mV sinüs dalgası kullanılarak 10^4 Hz'den 10^{-2} Hz'e kadar bir frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik deneyler, numunenin açık devre potansiyel değerinden ± 250 mV aralığında ve 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Elektrokimyasal korozyon deney düzeneği

PDP testlerinden elde edilen akım yoğunluğu (i_{kor}) kullanılarak korozyon hızları hesaplanmış, hesaplamalarda Denklem 3.1 kullanılmıştır:

$$Korozyon\ Hızı\ (\frac{mm}{yıl}) = K \frac{i_{kor} \times EA}{d} \quad (3.1)$$

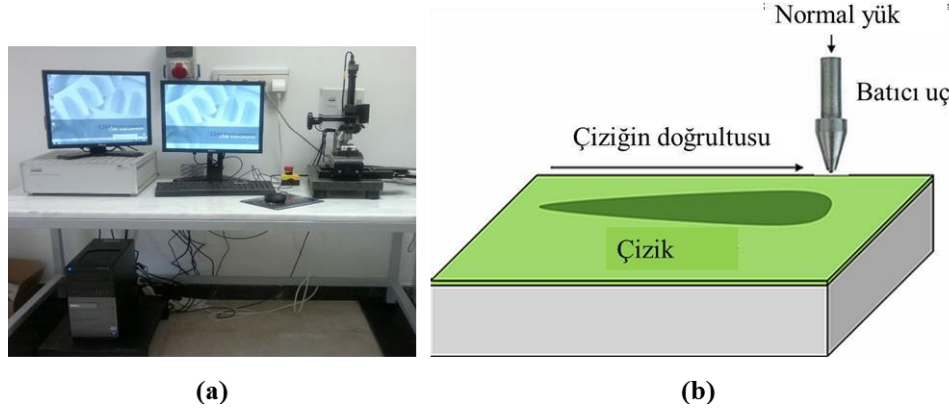
Verilen denklemlerde; K sabiti $3,27 \times 10^{-3}$ mm.g/ μ A.cm.yıl, korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) μ A/cm², d alaşımın yoğunluğu (g/cm³), EA malzemenin eşdeğer ağırlığını ifade etmektedir.

3.8.4. Sertlik ölçümleri

Akımsız Ni-B kaplamaların sertliği bu kaplamaları öne çıkaran en önemli özelliklerindendir. Numunelerin sertlik ölçümleri mikrovickers sertlik cihazı kullanılarak 0.1 kg yük altında 10 s beklenerek gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin farklı noktalarından en az 10 ölçüm alınmış ve ortalama sertlik değerleri elde edilmiştir.

3.8.5. Yapışma deneyleri (Çizik testleri)

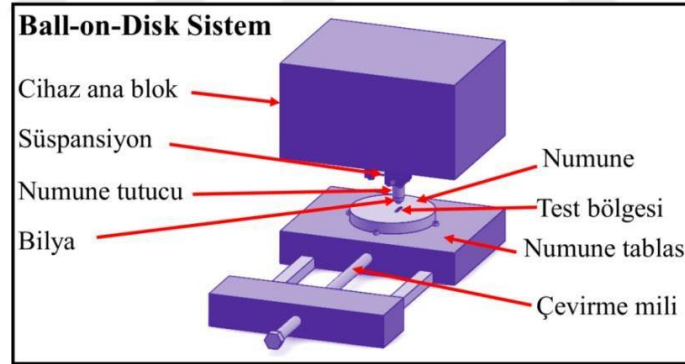
Yapışma testi, altlığın mikroyapısına, dışarıdan gelen kuvvete ve diğer çevresel etkenlere bağlı olarak kaplamanın altlığa tutunma kuvveti hakkında bilgi vermektedir. Yapışma testi olarak seçilen çizik testinde, numune sabit bir hızla hareket ettirilirken batıcı bir uç ile artan yük ile uygulanır. Adhesif hasarın olduğu kritik yük (Lc_1) tespit edilir ve böylece altlık/kaplama sisteminin yapışma dayanımı karakterize edilebilir (Delaunois ve Lienard, 2002). Yapışma testi CSM Macro Scratch Device (CSM Çizik Testi) ile yapılmıştır (Şekil 3.7). Deneyler 0.5 N başlangıç yükü ile 6 mm/dk tabla hızında ve 99 N/dk yükleme hızıyla normal yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çizik testi için 200 μ m yarıçapında Rockwell elmas uç kullanılmıştır. Numune üzerinde oluşan çizik boyu 3 mm olup, elmas uç 6 mm/dk hızla ilerlemiştir.



Şekil 3.7. (a) Çizik testi cihazı (b) çizik testinin uygulanmasının şematik görüntüsü (Anonymous, 2021)

3.8.6. Aşınma deneyleri

Aşınma testleri Bruker marka UMT 2 model cihazda 0.3 N kuvvet altında 200 git-gel yapılarak ve bir çevrimde 10 mm yol olarak uygulanmıştır. Batıcı uç olarak 5 mm çaplı 100Cr6 kalite çelik bilya kullanılmıştır. Deney düzeneğinin şematik görüntüsü Şekil 3.8’de verilmiştir. Yine aşınma faktörünün hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.8. Aşınma deney düzeneği (Uludag, 2020)

Numunelerin ağırlık kaybını hesaplamak için Denklem 3.2 kullanılmıştır:

$$\text{Ağırlık kaybı} = h \cdot d \cdot \sqrt{2 \cdot (2.5 - h) \cdot h - h^2} \quad (3.2)$$

Aşınma hacmi ise Denklem 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$V = \frac{m_k}{d} \quad (3.3)$$

Aşınma faktörünün hesaplanması için ise Denklem 3.4 kullanılmıştır:

$$Ws \left(\frac{mm^3}{N.m} \right) = \frac{m_k}{d.F_n.S} \quad (3.4)$$

Verilen denklemlerde; h ucun batma derinliği, d aşımın yoğunluğu, V aşınma hacmi, m_k ağırlık kaybı, F_n Uygulanan normal yük, S ise aşınma mesafesini ifade etmektedir.

3.3.7. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Kaplama tipinin yüzey pürüzlülüğüne olan etkilerini incelemek amacıyla en az sekiz farklı noktadan yüzey pürüzlülük ölçümleri MAHR yüzey pürüzlülük cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a), en yüksek nokta (R_p) ve en çukur nokta (R_v) ölçülmüştür.

3.3.8. Faz analizleri ve elementel analizler

AISI 4140 malzeme üzerine uygulanan kaplamaların fazlarını, amorf/kristalin yapısını tayin etmek için XRD analizleri uygulanmıştır. Analizler Bruker marka D8 ADVANCE model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altlık etkisinden kaçınmak için 3° giriş açısıyla 5° ile 90° arasında tarama yapılmıştır.

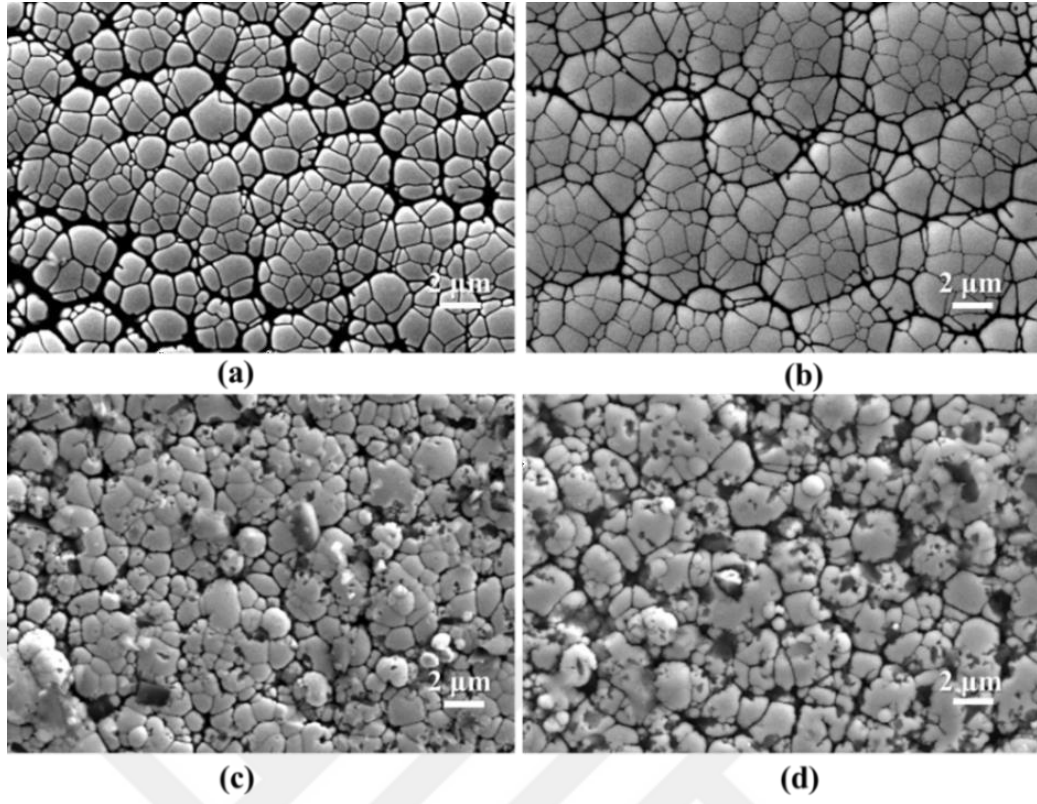
Ayrıca, kompozit kaplamalarda B_4C partiküllerin varlığını kanıtlamak amacıyla kompozit kaplamada EDS analizinden ve buna ek olarak tüm kaplamaların nitel bir analizini yapmak amacıyla EDS çizgi analizinden (line scan) faydalanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Elde edilen kaplamaların özelliklerini tespit etmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Yüzey ve enine kesit görüntüleri SEM kullanılarak elde edilmiş, faz analizi ise XRD kullanılarak yapılmıştır. Kalınlık ölçümleri enine kesit görüntüler kullanılarak elde edilmiş, enine kesit görüntülerinden kaplamanın yapısını ve altlıkla uyumunu incelemek için de faydalanılmıştır. Yüzey pürüzlülük ölçümleri yapılmış, korozyon özelliklerini incelemek için EIS ve PDP testleri, kaplamaların altlıkla uyumunu incelemek için yapışma testleri, aşınma davranışını incelemek için git-gel aşınma testleri ve sertliğini ölçmek için Vickers mikrosertlik yönteminden faydalanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

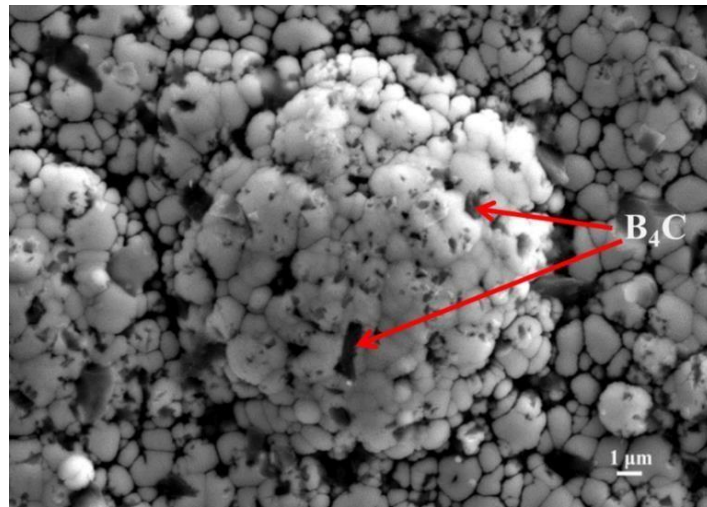
4.1. Yüzey Görüntüleri

Kaplamalara ait yüzey görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Üretilen tüm kaplamalarda akımsız Ni kaplamaların tipik yapısı olan “karnabaharimsı” yapı elde edilmiştir. Nikelin farklı noktalarda çekirdeklenerek sütunlar halinde büyümesinden dolayı kaplama yüzeyi nodüler şekilde olmakta ve bu yapıya (karnabaharimsı) ulaşılmaktadır. Yapılan diğer çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da W ilaveli kaplamalarda W ilavesiz kaplamalara göre daha büyük nodül çapı elde edilmiştir (Eraslan, 2010; Mukhopadhyay ve ark., 2018b). Ayrıca, kompozit kaplamaların (Ni-B-B₄C ve Ni-B-W-B₄C), Ni-B ve Ni-B-W kaplamalara göre daha küçük nodül çapına sahip olduğu görülmüştür. Bu davranış seramik partiküllerin çekirdeklenme bölgeleri oluştururarak birçok noktada nodüller oluşturması ile açıklanabilmektedir (Rezagholizadeh ve ark., 2015a; Rezagholizadeh ve ark., 2015b, Georgiza ve ark, 2017).



Şekil 4.1. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B-B₄C (d) Ni-B-W-B₄C kaplamaların yüzey görüntüleri

Şekil 4.2 incelendiğinde B₄C partiküllerinin Ni nodülleri içinde hapsediği ve yapı içinde homojen dağıldığı net bir şekilde görülmektedir.

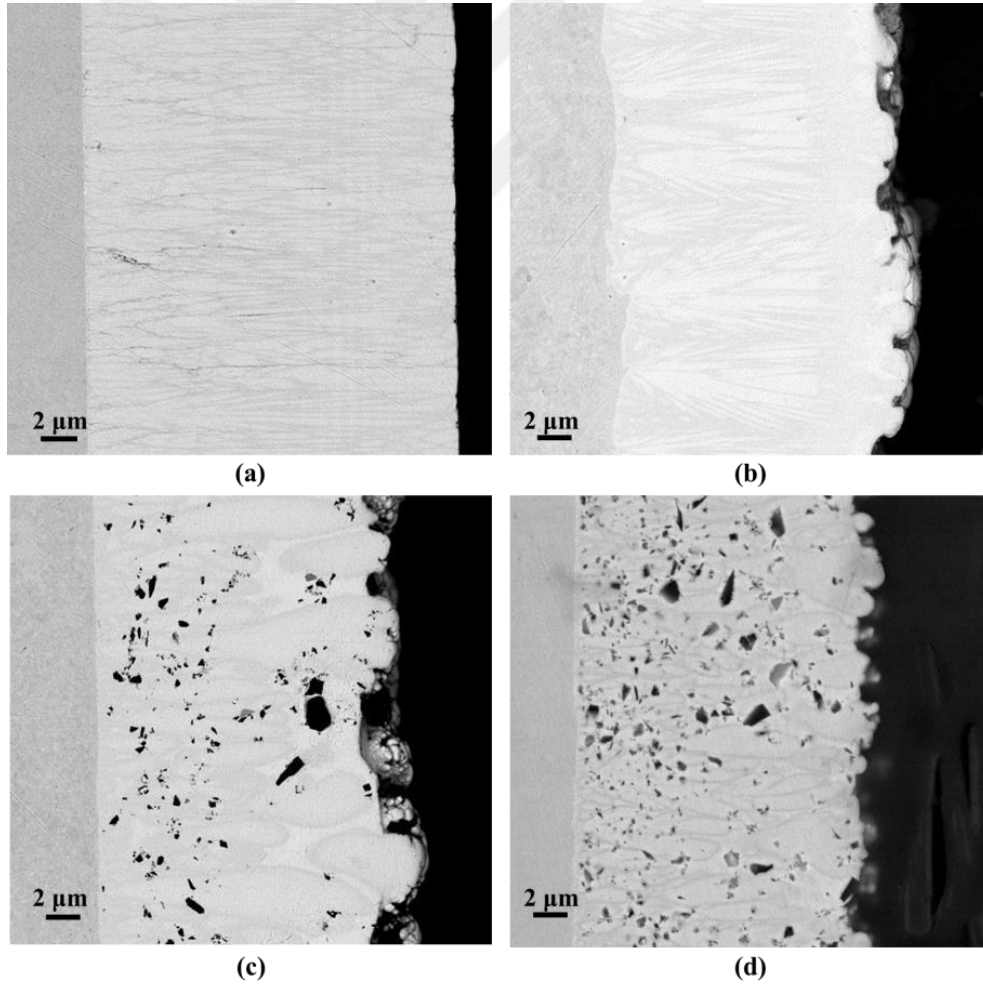


Şekil 4.2. Ni-B-B₄C kaplamanın yüzey görüntüsü

4.2. Enine Kesit İncelemeleri

Şekil 4.3'te tüm kaplamalar için enine kesit görüntüleri verilmektedir. Tüm kaplamalarda kaplama kalınlığı homojendir. Kaplamalar ve altlık arasında uyum olduğu, herhangi bir porozite vb. süreksizlik olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla yapışma özelliklerinin tatmin edici seviyede olduğu söylenebilir. Akımsız Ni kaplamalarda nikel farklı noktalarda çekirdeklenip sütunlar halinde büyümektedir. Enine kesit görüntülerinde bu sütunlu yapı net bir şekilde görülmektedir.

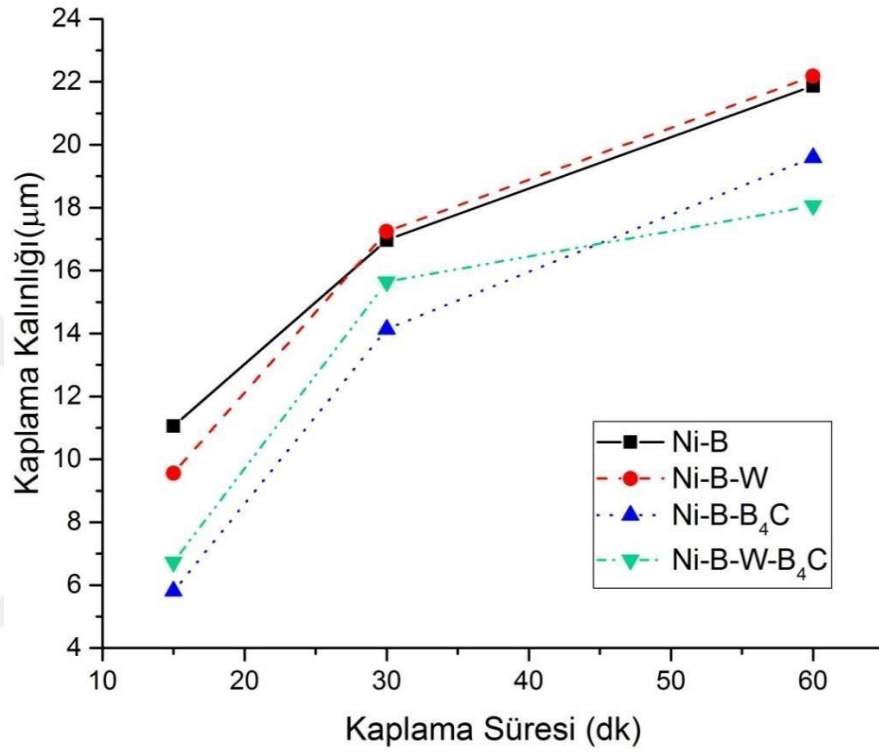
Üretilen kompozit kaplamalarda yüzey pürüzlülüğü kompozit kaplamalarda daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca kompozit kaplamalarda B_4C tozların kaplama öncesinde ultrasonik karıştırıcıda bekletilip kaplama esnasında da mekanik olarak karıştırılmasına rağmen partiküllerin belirli bölgelerde aglomere olduğu görülmektedir. Ancak genel itibariyle dağılım tatmin edici seviyededir.



Şekil 4.3. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B- B_4C (d) Ni-B-W- B_4C kaplamanın enine kesit görüntüsü

4.3. Kısa Süreli Deneyler

Kısa süreli deneyler (15 ve 30 dk.) ve 60 dk. deneylerin sonucunda Şekil 4.4'te gösterilen kaplama kalınlıkları değerleri elde edilmiştir. Kompozit kaplamaların kaplama kalınlığı daha az ölçülmüştür. Literatürde benzer sonuçları elde eden çalışmalar mevcuttur (Niksefat ve Ghorbani, 2015; Mafi ve Dehghanian, 2011b).



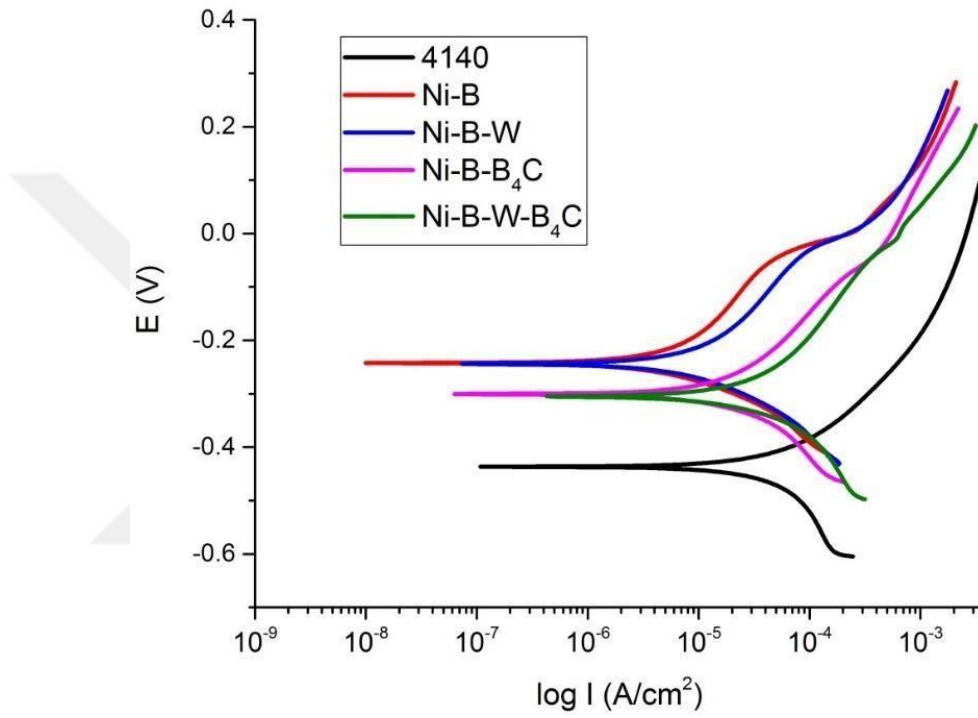
Şekil 4.4. Kaplama süresine bağlı kaplama kalınlıkları

4.4. Elektrokimyasal Deneyler

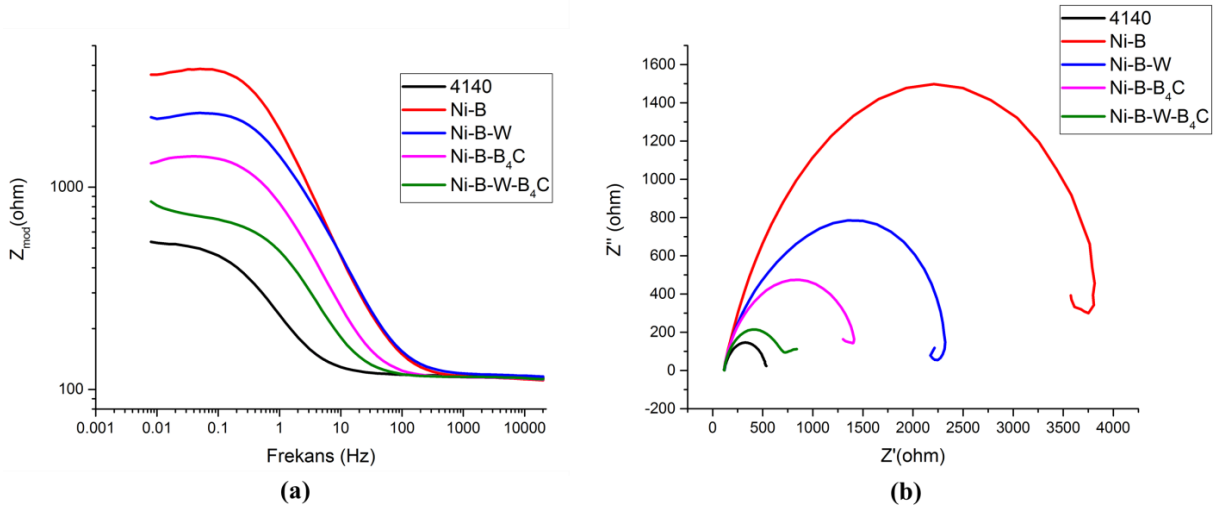
Çizelge 4.1'de PDP testinden elde edilen veriler listelenmiştir. Veriler, Şekil 4.5 ile beraber incelendiğinde Ni-B ve Ni-B-W numunelerin OCP ve E_{kor} değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. i_{kor} değeri ilavesiz Ni-B kaplama için en düşüktür. Bu durum Ni-B kaplamanın korozyon hızının diğer tüm numunelerden daha yavaş olduğunu göstermektedir. Kompozit kaplamaların deney sonuçlarında korozyon potansiyelinde bir düşüş ve korozyon akım yoğunluğunda bir artış olduğu görülmektedir. Bu da B₄C ilavesiyle korozyon özelliklerinin az da olsa kötüleştiği anlamına gelmektedir. Tüm kaplamaların korozyon direnci altlık malzeme olan AISI 4140 çelikten daha yüksektir.

Çizelge 4.1. Kaplamaların 0.1 M NaCl içindeki elektrokimyasal verileri

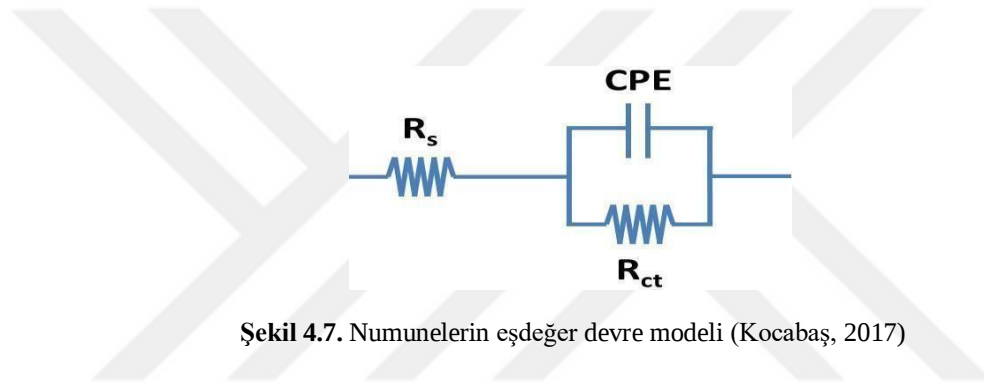
Numune	OCP (V)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
4140	-0.41	-0.45	60.85	0.71
Ni-B	-0.22	-0.25	5.96	0.06
Ni-B-W	-0.23	-0.25	13.98	0.15
Ni-B-B ₄ C	-0.27	-0.3	24.62	0.27
Ni-B-W-B ₄ C	-0.30	-0.31	36.89	0.41

**Şekil 4.5.** Kaplamaların 0.1 M NaCl çözeltisi içindeki polarizasyon eğrileri

EIS deneylerinde elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri Şekil 4.6’da verilmiştir. Kaplamaların korozyon parametrelerini eşleştirmek için ise Şekil 4.7’de verilen eşdeğer devre modeli kullanılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Kaplamalara ait (a) Bode (b) Nyquist eğrileri



Şekil 4.7. Numunelerin eşdeğer devre modeli (Kocabaş, 2017)

Nyquist eğrilerinde her kaplama için benzer şekilde bir eğri oluşmuş olmasına rağmen, yarıçap büyüklükleri değişmektedir. Bu da tüm kaplamalarda aynı korozyon mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Nyquist çizimlerinde tek bir yarım dairenin oluşması, bu kaplamaların korozyon işleminin tek bir zaman sabiti içerdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Kaplamalara ait EIS verileri

Numune	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Y_0 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha$)	α	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
4140	116.0	1431	0.77	0.43
Ni-B	112.0	93.11	0.79	3.87
Ni-B-W	114.2	109.6	0.75	2.25
Ni-B-B ₄ C	111.8	209.7	0.78	1.34
Ni-B-W-B ₄ C	112.5	399.9	0.76	0.65

Çizelge 4.2’de gösterilen R_{ct} ; elektrokimyasal reaksiyonlar esnasındaki elektron transfer direncini, R_s ; çözelti ve çalışma elektrotu arasındaki direnci göstermektedir.

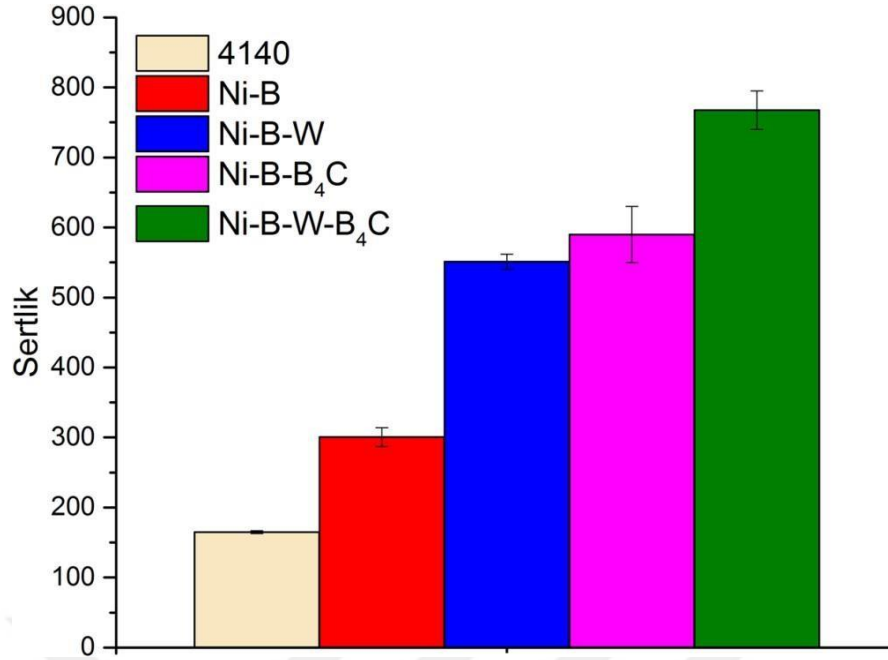
Tüm deneylerde kaplama koşullarının hepsi için aynı çözelti kullanıldığından R_s değeri tüm kaplamalar için birbirine yakın elde edilmiştir. R_{ct} değerlerini kıyasladığımızda Ni-B ve Ni-B-W kaplamaların daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülebilmektedir. Eşdeğer devre modelinde saf kapasitans yerine CPE - sabit faz elementi kullanılmıştır. CPE sistemin heterojenliğiyle ilgili bir parametredir ve iki bileşenden oluşur. Bunlar Y_0 ve α 'dır. α , kapasitansın saf kapasitanstan sapmasını gösterir. Y_0 ise kaplamanın porozitesiyle ilgilidir. Daha yüksek kapasitans (Y_0) değeri kaplamada daha fazla porozite olduğu anlamına gelmektedir. Bu durumda kompozit kaplamaların Y_0 değeri daha yüksek olduğundan daha poröz bir yapıda olduğu çıkarımı yapılabilir. Bu durum nodül çapının daha küçük olmasıyla da ilişkilendirilebilir.

PDP ve EIS testleri birlikte değerlendirildiğinde elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesinde bu iki deney birbirleriyle tutarlı sonuçlar vermiştir. Kaplamanın korozyon direnci, kaplama kalınlığı, porozite, yüzey morfolojisi, iç gerilimler, tane boyutu gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Akımsız Ni kaplamanın da korozyon direncini negatif şekilde etkileyen en önemli faktörlerden birisi kolonlu büyümesidir. Kompozit kaplamalarda nodül çapının küçük olmasından kaynaklı elektrolit ve altlık arasında daha fazla açık alan bulunması korozyon özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

4.5. Sertlik Ölçümleri

Numunelerin sertlik sonuçları Şekil 4.8'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek sertliğe sahip kaplama Ni-B-W-B₄C kaplamayken, bu durumu sırasıyla Ni-B-B₄C, Ni-B-W, Ni-B kaplamalar ve beklediği gibi altlık malzeme takip etmektedir. Kaplamaya W ilavesi katı çözelti sertleşmesiyle kaplamanın sertliğinin artmasına sebep olmaktadır (Eraslan, 2010; Mukhopadhyay ve ark., 2018b; Mukhopadhyay ve ark., 2019).

Sertlik sonuçları beklenildiği gibi kompozit kaplamalarda daha yüksek ölçülmüştür. Ni-B-W-B₄C kaplamaların sertliğinin en yüksek olmasının sebebi katı çözelti sertleşmesi ve ikincil faz sertleşmesi etkisinin bir arada olmasıdır. Yapıya B₄C partiküllerinin girmesi de ikincil faz sertleşmesiyle dislokasyon hareketini engelleyerek kaplamanın sertliğini artırmıştır (Rezagholizadeh ve ark., 2015a).



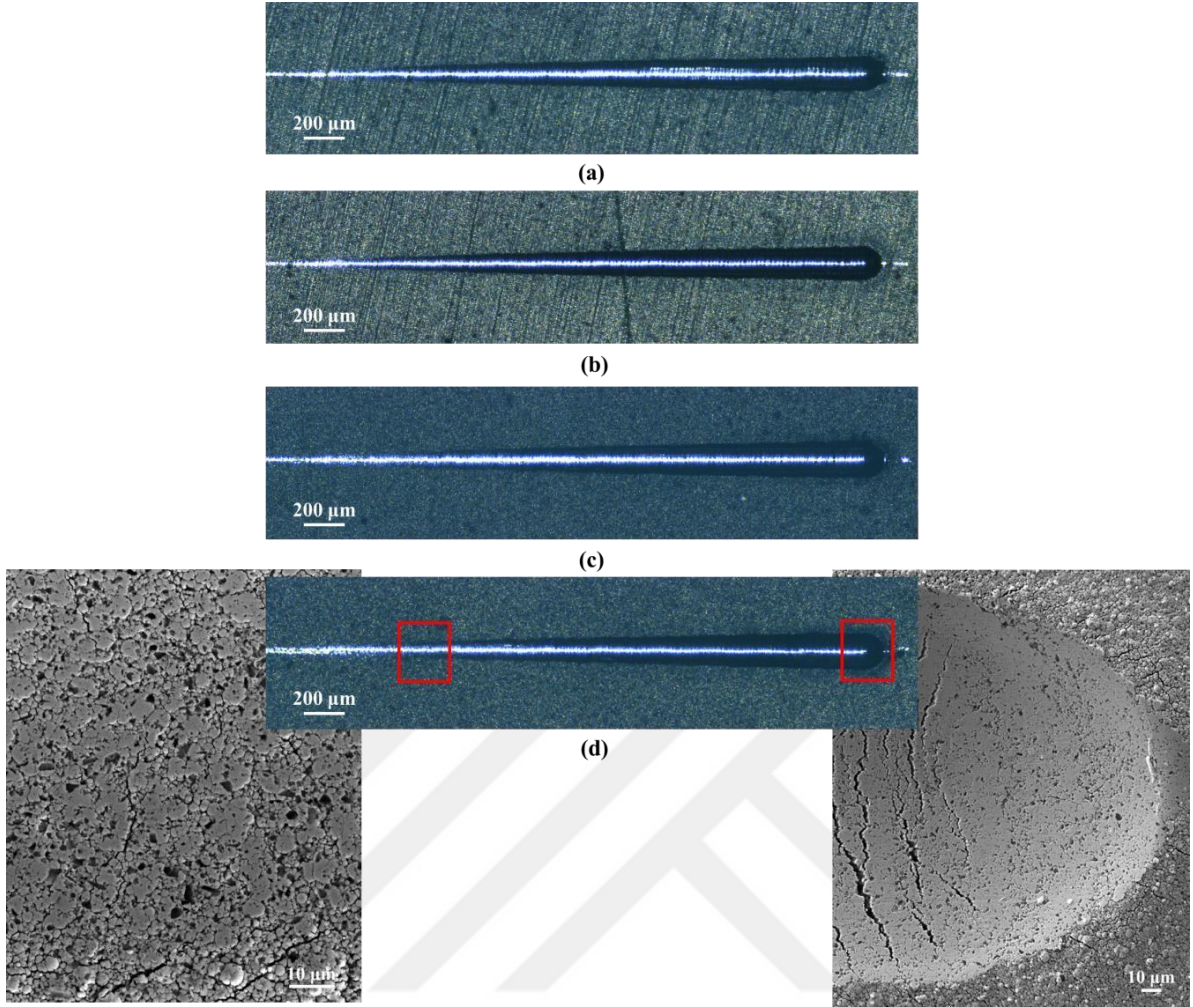
Şekil 4.8. Kaplamalara ait sertlik değerleri

4.6. Yapışma Deneyleri (Çizik Testleri)

Çizik testi sonucunda elde edilen kritik yük değerleri (Lc_1) Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Lc_1 kaplamadaki ilk büyük çatlağın oluştuğu yük değerini göstermektedir. Şekil 4.9'da tüm kaplamalara ait çiziklerin mikroskop görüntüsü verilmektedir. Görüldüğü üzere tüm kaplamalarda meydana gelen hasar oldukça sınırlıdır. Kaplamaların hiçbirinde yapışma eksikliği veya gevrek davranışa dair bir iz tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.3. Kritik yük değerleri

Kaplama Türü	Kritik Yük (N)
Ni-B	5.3
Ni-B-W	6.8
Ni-B-B ₄ C	11.2
Ni-B-W-B ₄ C	11.9



Şekil 4.9. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B-W-B₄C (d) Ni-B-B₄C kaplamaların çizik görüntüleri

Çizik testinin bulguları, kompozit kaplamaların daha yüksek kritik yüke dayanma yeteneği sergilediğini göstermiştir. Bu davranış, kompozit kaplamalarda nikel ile birlikte biriktirilmiş B₄C partiküllerinin takviye malzeme etkisine bağlanabilir (Tamilarasan ve ark., 2016). B₄C partiküller çatlak ilerlemesinde engel görevi de görmektedir (Rezagholizadeh ve ark., 2015a). Ni-B-B₄C kaplama üzerindeki çizik izinin yüksek büyütmede görüntüleri de Şekil 4.9’da verilmektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki kaplamada plastik deformasyon ile hasar oluşmuştur fakat kaplamada delaminasyon olmamıştır. Kaplamada parçalanma söz konusu değildir. Bu durum da kaplamamanın altlığa yapışma özelliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

4.7. Aşınma Deneyleri

Altlık malzemeye ve kaplamalara ait aşınma deneyi verileri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, doğal yağlayıcılık özelliği olan tozlar sürtünme katsayısını azaltırken, sert partiküller sürtünme katsayısını artırmaktadır

(Wang ve ark., 2003; Krishnaveni ve ark., 2012). Kaplamalara B₄C ilave edilmesi, beklenildiği gibi sürtünme katsayısını artırmıştır. Bu durum, kaplamanın doğal yağlayıcılık özelliğinin zayıflamasından kaynaklanması muhtemeldir.

Kompozit kaplamalarda aşınma direncinin artması matris malzeme olan nikel ile B₄C partiküllerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Kaplamada B₄C partiküllerinin kaplama dışına çekilmesiyle aşınma direncinde azalma gibi bir durumla karşılaşmamıştır. B₄C partiküllerin doğal sertliği kaplamada aşınma direncini artırmıştır. Literatürde de benzer bir sonuç elde eden araştırmacılar mevcuttur (Rezagholizadeh ve ark., 2015a).

Çizelge 4.4. Aşınma deneyinden elde edilen veriler

Numune	Ortalama Sürtünme Katsayısı	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma faktörü ($\frac{mm^3}{N.m}$)
4140	0.494 ± 0.04	0.0160	5.075x10 ⁻²
Ni-B	0.228 ± 0.01	0.0142	4.741 x10 ⁻²
Ni-B-W	0.291 ± 0.03	0.0103	3.457 x10 ⁻²
Ni-B-B ₄ C	0.438 ± 0.05	0.0048	1.609 x10 ⁻²
Ni-B-W-B ₄ C	0.551 ± 0.05	0.0008	2.719 x10 ⁻³

4.8. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Elde edilen yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Çizelge 4.5'te verilmektedir. Ni-B kaplamaların yüzey pürüzlülüğü en düşük elde edilmiştir. Literatürde PTFE, MoS₂ gibi yumuşak partiküllerin kaplama banyosuna eklenmesi kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü azaltırken, ZrO₂, B₄C, Si₃N₄ gibi sert partiküller yüzey pürüzlülüğünü artırmaktadır (Krishnaveni ve ark., 2012; Georgiza ve ark., 2017; Kocabaş ve ark., 2019). Benzer şekilde, B₄C partiküller nikel matrise hapsolarak yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. W ilavesinin ise yüzey pürüzlülüğünü azalttığı görülmektedir.

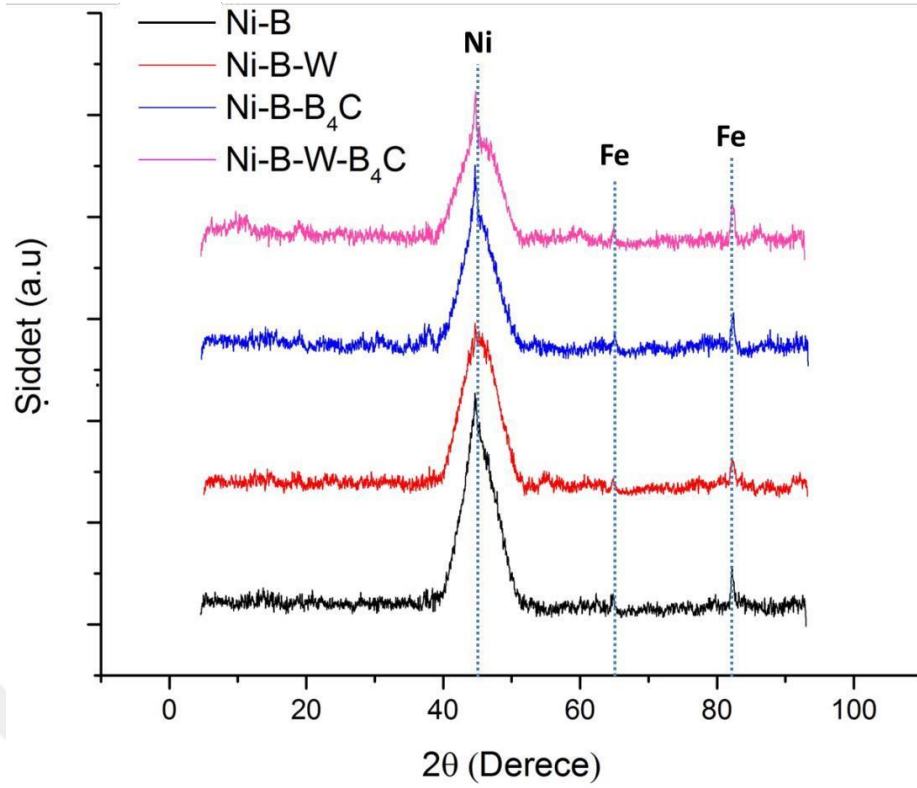
Çizelge 4.5. Kaplamalara ait yüzey pürüzlülüğü verileri

Numune	Ortalama R _a (μm)	Ortalama R _v (μm)	Ortalama R _p (μm)
Ni-B	0.273 ± 0.006	1.507 ± 0.100	1.391 ± 0.077
Ni-B-W	0.242 ± 0.022	1.016 ± 0.050	1.306 ± 0.190
Ni-B-B ₄ C	0.367 ± 0.008	2.304 ± 0.136	1.114 ± 0.028
Ni-B-W-B ₄ C	0.261 ± 0.008	1.473 ± 0.070	0.939 ± 0.049

4.9. Faz Analizleri ve Elementel Analizler

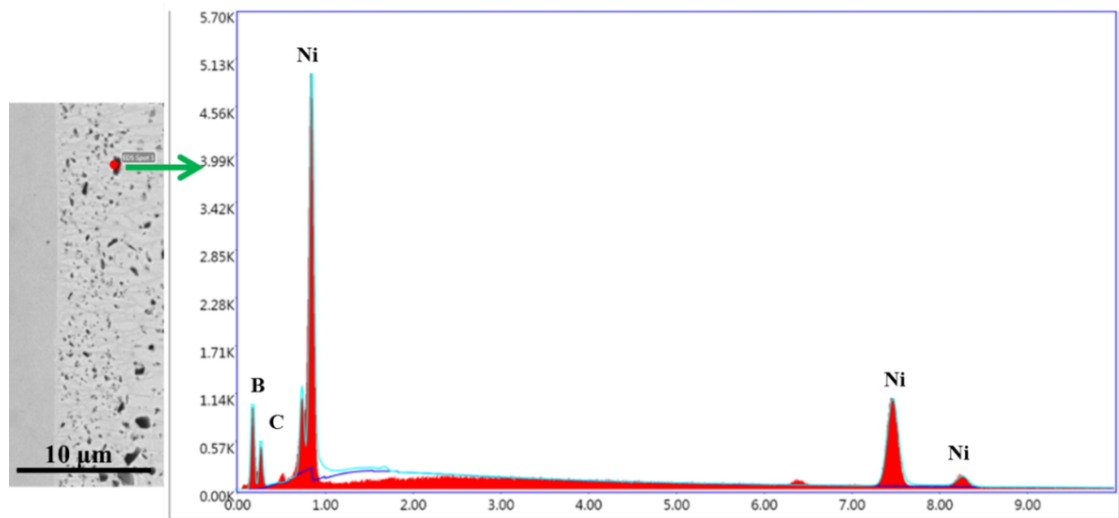
Şekil 4.10'da üretilen kaplamalara ait XRD grafikleri gösterilmektedir. Tüm kaplamalar için $2\theta \cong 45^\circ$ 'de nikel aileye ait tek ve geniş bir pik elde edilmiştir. Bu durum da Ni-B kaplamanın amorf/nanokristalin yapısından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalarla Ni-B kaplamaların amorf ve nanokristalin fazların bir karışımı olduğu bilinmektedir (Vitry ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012). Pik yüksek şiddette kristalin bir pike benzemesine rağmen düşük şiddette genişlemektedir. Bu durum yapının amorf yapı baskın olmakla birlikte, nanokristalin bölgeler de içerdiğine işaret etmektedir (Sankara Narayanan ve Seshadri, 2004; Rezagholizadeh ve ark., 2015a; Georgiza ve ark., 2017). XRD grafiğinde görülen Fe pikleri ise altlığa aittir.

Öte yandan, kompozit kaplamaların XRD sonuçlarında Ni-B ve Ni-B-W kaplamalardan farklı sonuç elde edilmemiştir. Şekil 4.2'deki SEM görüntüleriyle yapıda B_4C 'nin varlığı tespit edilse bile XRD analizlerinde tespit edilememiştir. Bu durum, B_4C katkısının kaplamada çok küçük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Yapılabilecek bir diğer yorum ise B_4C ilavesi kaplamanın yapısını ve fazlarını değiştirmemiş olmasıdır. Akımsız Ni kompozit kaplamalarla ilgili yapılan diğer çalışmalarda da benzer bir durum gözlemlenmiştir (Das, ve ark., 2007; Krishnaveni ve ark., 2012; Georgiza ve ark., 2017). Yapılan bazı araştırmalara göre ise kaplamaya geçen seramik partikül miktarı arttıkça veya kaplamaya ısı işlem uygulandığında katkılanan malzeme XRD analizlerinde daha belirgin olmaktadır (Ebrahimian-hosseini ve ark., 2006; Rezagholizadeh ve ark., 2015a; Kocabaş ve ark., 2019b). Buradan, bu çalışmada elde edilen kompozit kaplamalardaki B_4C miktarının XRD analizlerine yansıtacak miktarda olmadığı anlaşılmaktadır. Sonucu doğrulamak için çalışmanın devamında yapıdaki B_4C miktarının tespit edilmesi ve farklı konsantrasyonlardaki B_4C ile deneylerin tekrarlanması gerekmektedir.



Şekil 4.10. Kaplamalara ait XRD grafikleri

B₄C'nin varlığı XRD ile tespit edilememiştir fakat B₄C partiküllerinin kompozit kaplamalara girdiğini doğrulamak için kompozit kaplamalardan olan Ni-B-W-B₄C kaplama üzerinde B₄C partikülünün bulunduğu noktaya EDS analizi yapılmıştır (Şekil 4.11). EDS sonucu ağırlıkça yüzde olarak Çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Anlaşılabacağı üzere B ve C değerlerinin yüksek olması yapılan analizin B₄C parçacığına ait olduğunu göstermektedir.

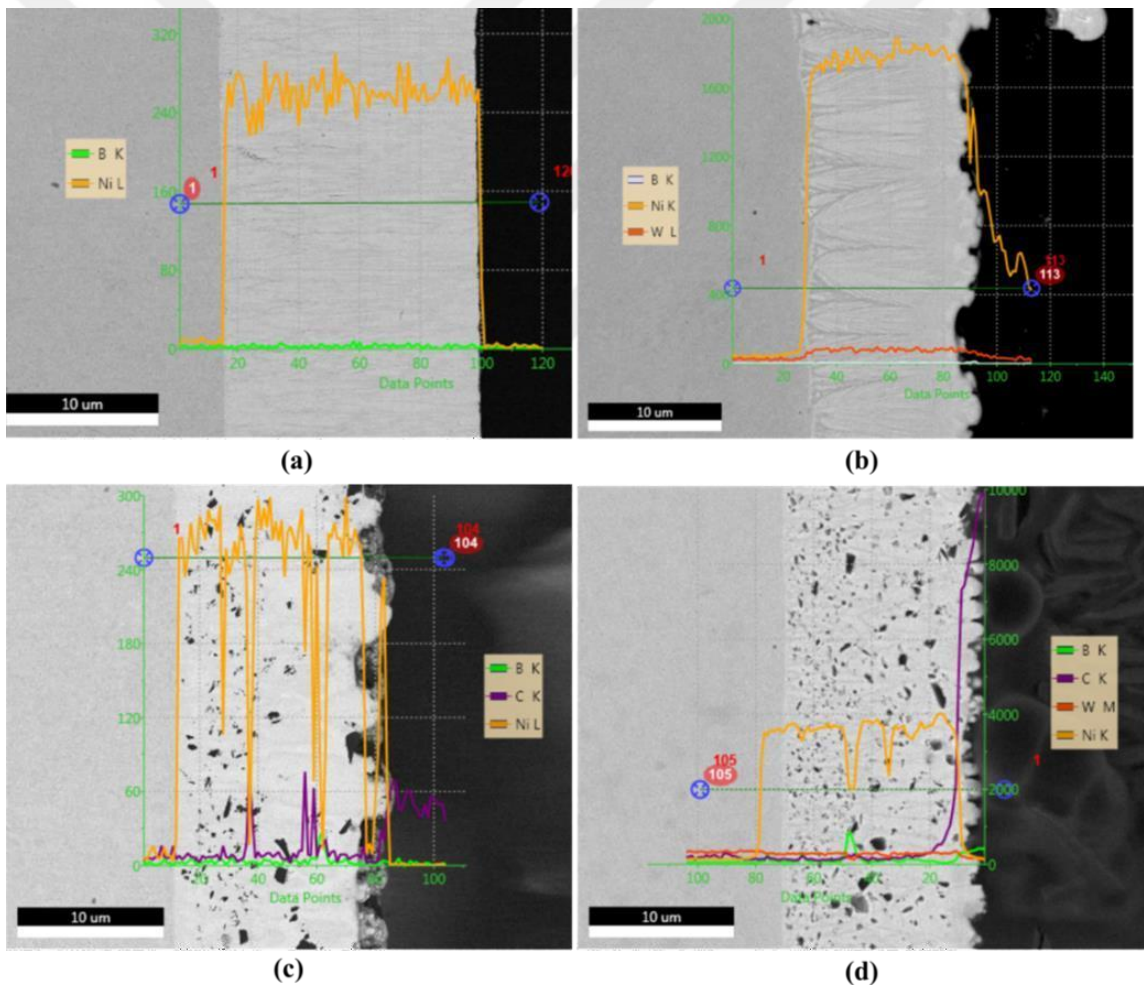


Şekil 4.11. Ni-B-W-B₄C kaplamanın EDS analizi

Çizelge 4.6. Kompozit kaplama içerisindeki B_4C parçacığına ait EDS analizi

	ağ. % B	ağ. % C	ağ. % Ni	Toplam
B_4C	53.66	13.51	32.83	100.00

Kaplamaların enine kesitleri boyunca ihtiva ettiği elementlerin homojen dağılımını ve bu elementlerin neler olduğunu tespit etmek amacıyla EDS line scan analizleri yapılmıştır. Dört koşuldaki kaplamaya ait EDS çizgi analizleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Analiz sonuçlarında kaplamalarda kesit boyunca elementel kompozisyonun neredeyse değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.12. (a) Ni-B (b) Ni-B-W (c) Ni-B- B_4C (d) Ni-B-W- B_4C kaplamalara ait EDS line scan analizleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Tez çalışmasında dört farklı kaplama türü, akımsız Ni-B, Ni-B-W, Ni-B-B₄C ve Ni-B-W-B₄C kaplamalar AISI 4140 çelik altlık üzerinde başarılı şekilde elde edilmiştir. Tüm kaplamalar için homojen kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Kompozit kaplamalarda seramik partiküllerin yapı içinde homojen dağıldığı ve yüzey pürüzlülüğünün daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.
- Kompozit kaplamaların kaplama kalınlığı daha düşüktür. Kaplama banyosuna seramik partiküllerin ilavesiyle aktif yüzey alan arttığından kaplama kalınlığı azalmıştır.
- Üretilen kaplamalar arasında Ni-B kaplamaların elektrokimyasal özelliklerin en iyi olduğu tespit edilmiştir. Kompozit kaplamalarda korozyon çifti oluşmasından dolayı korozyon özellikleri olumsuz etkilenmiştir.
- Tüm kaplama sistemlerinde akımsız Ni kaplamaların tipik morfolojisi olan karnabaharimsı yapı elde edilmiştir. En küçük nodül çapı akımsız kompozit kaplamalarda elde edilmiştir. B₄C ilavesi ile yeni çekirdeklenme noktaları oluşarak nodül çaplarını küçültmüştür.
- Tüm kaplamalarda yapışma özellikleri iyidir. Altlıkla kaplama uyumlu, süreksizlik barındırmamaktadır. Kompozit kaplamalar için kritik yük (L_{c1}) daha yüksektir.
- Kompozit kaplamaların sertlikleri en yüksek elde edilmiştir. Tungsten ilavesi kaplamada katı çözelti sertleşmesi, B₄C ise ikincil faz sertleşmesine sebep olmuştur. Bu sebeple W ve B₄C ilaveleri kaplama sertliğini artırmıştır.
- Yapışma ve aşınma deneylerinde kompozit kaplamalar üstün özellik göstermiştir. Kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısı artmıştır. Aşınma faktörü ise azalmıştır.

5.2. Öneriler

- Kompozit kaplama sistemlerinde daha küçük tane boyutlu B₄C kullanılabilir, yüzey aktifleştirme işlemi geliştirilebilir, daha iyi karıştırma yöntemleri kullanılabilir ve böylece korozyon özelliklerinde gelişme sağlanabilir.

- Altlık ve kaplamanın uyumunu artırmak için ön işlem olarak birkaç mikronluk Ni-P tabakası kaplanarak altlığın yüzey özellikleri daha da geliştirilebilir.
- Kaplamalara ısıt işlem uygulanarak mekanik özellikler geliştirilebilir.



KAYNAKLAR

- Anik, M., Körpe, E., Şen, E., 2008, Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films, *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1718–1727.
- Anonymous, 2020, AISI 4140 Steel, normalized at 870°C (1600°F), air cooled, 25 mm (1 in.) round [online], <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=8b43d8b59e4140b88ef666336ba7371a> , [Ziyaret Tarihi: 06.10.2020]
- Anonymous, 2021, Scratch Testing [online], <https://www.mechaction.com/scratch>, [Ziyaret Tarihi: 28.01.2021]
- Baudrand, D. W., 1994, Chapter Electroless Nickel Plating in *ASM Metals Handbook Volume 5 Surface Engineering*, ASM International, USA, 954-1010.
- Balaraju, J. N., Rajam, K. S., 2006, Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P –Al₂O₃ composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 200, 3933–3941.
- Balaraju, J. N., Seshadri, S. K., Seshadri, S.K., 2003, Electroless Ni – P composite coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 807–816.
- Bulbul, F., Altun, H., Kucuk, O., Ezirmik, V., 2012, Tribological and corrosion behaviour of electroless Ni-B coating possessing a blackberry like structure, *Met. Mater. Int*, 18 (4), 631-637.
- Chang, Q., Chang, Z., Bai, Y., Chen, X., 2011, The Effect of NaOH on the Surface of Magnesium Alloy Ni-B Alloy Plating Properties, *Advanced Materials Research*, 193, 347–350.
- Crobu, M., Scorciapino, A., Elsener, B., Rossi, A., 2008, The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys, *Electrochim. Acta*, 53 (8), 3364-3370.
- Czagány, M., Baumli, P., Kaptay, G., 2017, Applied Surface Science The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure , thickness

- and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel, *Applied Surface Science*, 423, 160–169.
- Das, C. M., Limaye, P. K., Grover, A. K., Suri, A. K., 2007, Preparation and characterization of silicon nitride codeposited electroless nickel composite coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 436, 328–334.
- Das, S.K., Sahoo, P., 2011, Electrochemical impedance spectroscopy of Ni-B coatings and optimization by Taguchi method and grey relational analysis, *Port. Electrochim. Acta*, 29 (4), 211-231.
- Delaunois, F., Lienard, P., 2002, Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 160(2–3), 239–248.
- Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., Chhowalla, M., 2011, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *Journal of American Ceramic Society*, 3628, 3605–3628.
- Dong, D., Chen, X. H., Xiao, W. T., Yang, G. B., Zhang, P. Y., 2009, Applied Surface Science Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings, *Applied Surface Science*, 255, 7051–7055.
- Drovosekov, A. B., Ivanov, M. V., Krutskikh, V. M., Lubnin, E. N., & Polukarov, Y. M., 2005 Chemically deposited Ni-W-B coatings: Composition, structure, and properties, *Protection of Metals*, 41(1), 55–62.
- Duru, E., Doğan, F., Uysal, M., Akbulut, H., Aslan S., 2021, Optimization of Ni-B coating bath and effect of DMAB concentration on hardness and wear, *Surfaces and Interfaces*, 22, 100880.
- Ebrahimian-hosseiniabadi, M., Azari-dorcheh, K., Vaghefi, S. M. M., 2006, Wear behavior of electroless Ni-P-B₄C composite coatings, *Wear*, 260, 123–127.
- Eraslan S. (2010), Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 68-69.
- Eraslan, S., Ürgen, M., 2015, Oxidation behavior of electroless Ni – P , Ni-B and Ni-W-B coatings deposited on steel substrates, *Surface & Coatings Technology*, 265,

46–52.

Georgiza, E., Gouda, V., Vassiliou, P., 2017, Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings, *Surface & Coatings Technology*, 325, 46–51.

Ghaderi, M., Rezagholizadeh, M., Heidary, A., Monirvaghefi, S. M., 2016, The Effect of Al₂O₃ Nanoparticles on Tribological and Corrosion Behavior of Electroless Ni–B–Al₂O₃ Composite Coating, *Nanoscale and Nanostructured Materials and Coatings*, 52(5), 854–858.

Jimenez, O., Sosa, E., Pe, R., Contreras, A., & Leo, C., Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2), 592-599.

Kanta, A. F., Poelman, M., Vitry, V., Delaunois, F., 2010, Nickel-boron electrochemical properties investigations, *Journal of Alloys and Compounds*, 505(1), 151–156.

Kocabaş, M. (2017), Ön İşlemli Akımsız Nikel Ve Bor Nitrür Takviyeli Akımsız Nikel Kaplanmış Anodize Alüminyum Yüzeylerin Özellikleri", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 36-109.

Kocabaş, M., Örnek, C., Curioni, M., Cansever, N., 2019a, Nickel fluoride as a surface activation agent for electroless nickel coating of anodized AA1050 aluminum alloy, *Surface & Coatings Technology*, 364, 231–238.

Kocabaş, M., Yılmaz, H. ve Cansever, N., 2019b, Hekzagonal bor nitrür takviyeli akımsız nikel kaplamanın özelliklerine ısıtıl işlemin etkisi, *Bor Dergisi*, 4(3), 119–127.

Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P. M., 2006, An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions — A Review Article, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A, 1917–1926.

Krishnaveni, K., Narayanan, T. S. N. S., Seshadri, S. K., 2012, Electroless Ni-B-Si₃N₄ Composite Coating: Deposition and Evaluation of Its Characteristic Properties, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42, 920-927.

Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N., Seshadri, S. K., 2005, Electroless Ni-B

- coatings: Preparation and evaluation of hardness and wear resistance, *Surface and Coatings Technology*, 190(1), 115–121.
- Leon, S. J., Jappes, J. T. W., & Sahayaraj, M. E, 2018, Comparison of electroless Ni – P /Ni - B on corrosion performance, *International Journal of Engineering & Technology*, 7, 88–92.
- Loto, C. A., 2016, Electroless Nickel Plating – A Review, *Silicon*, 8, 177–186.
- Mafi, I. R., & Dehghanian, C., 2011a, Applied Surface Science Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants, *Applied Surface Science*, 257(20), 8653–8658.
- Mafi, I. R., & Dehghanian, C., 2011b, Applied Surface Science Studying the effects of the addition of TiN nanoparticles to Ni – P electroless coatings, *Applied Surface Science*, 258(5), 1876–1880.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., Sahoo, P., 2017, Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperatures, *Surface & Coatings Technology*, 321, 464–476.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., Sahoo, P., 2018a, Tribological Behavior and Corrosion Resistance of Electroless Ni-B-W Coatings, *Journal of Molecular and Engineering Materials*, 5(3), 1–12.
- Mukhopadhyay, A., Kumar, T., Sahoo, P., 2018b, ScienceDirect Effect of Heat Treatment on the Characteristics of Electroless Ni-B , Ni-B-W and Ni-B-Mo Coatings, *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3306–3315.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., and Sahoo, P., 2019, Effect of heat treatment on microstructure and corrosion resistance of Ni-B-W-Mo coating deposited by electroless method, *Surface Review and Letters*, 25(8), 1–15.
- Niksefat, V., & Ghorbani, M., 2015, Mechanical and electrochemical properties of ultrasonic-assisted electroless deposition of Ni – B – TiO₂ composite coatings, *Journal Of Alloys And Compounds*, 633, 127–136.
- Okamoto, H., 2010, Ni-P (Nickel-Phosphorus), *Journal of Phase Equilibria and*

- Diffusion*, 31, 200-201.
- Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S. K., Riddle, Y., 2011, Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating, *Materials Science and Engineering A*, 528(28), 8269–8276.
- Palaniappa, M., Seshadri, S. K., 2008, Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings, *Wear*, 265, 735–740.
- Qin, W., 2011, Microstructure and corrosion behavior of electroless Ni-P coatings on 6061 aluminum alloys, *J. Coat. Technol. Res.*, 8(1), 135–139.
- Rabizadeh, T., ve Allahkaram, S. R., 2011, Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation, *Materials and Design*, 32(1), 133–138.
- Rezagholizadeh, M., Ghaderi, M., Heidary, A., Monirvaghefi, S. M., 2015a, The Effect of B₄C Nanoparticles on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni-B-B₄C Composite Coatings, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(1), 18–24.
- Rezagholizadeh, M., Ghaderi, M., Heidary, A., Mahmood, S., Vaghefi, M., 2015b, Electroless Ni-P/Ni-B-B₄C Duplex Composite Coatings for Improving the Corrosion and Tribological Behavior, *Nanoscale and Nanostructured Materials and Coatings*, 51(2), 234–239.
- Sahoo, P., Das, S. K., 2011, Tribology of electroless nickel coatings – A review, *Materials and Design*, 32(4), 1760–1775.
- Salam, A., Shoeib, M. A., Hady, H., & Salam, O. F. A., 2007, Corrosion behavior of electroless Ni – P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5 % NaCl solution, *Surface & Coating Technology*, 202, 162–171.
- Sankara Narayanan, T. S. N., Seshadri, S. K., 2004, Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits, *Journal of Alloys and Compounds*, 365(1–2), 197–205.
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Gao, W., & Wang, Y., 2016, Synthesis , Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A review, *Int. Journal of Electrochem. Sci*, 11, 2486–2512.

- Shu, X., Wang, Y., Liu, C., Aljaafari, A., Gao, W., 2015, Double-layered Ni-P / Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology*, 261, 161–166.
- Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W., 2013, Electroless nickel , alloy , composite and nano coatings – A critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183–204.
- Tamilarasan, T. R., Rajendran, R., Siva, M., Sanjith, U., Rajagopal, G., Sudagar, J., 2016, Wear and scratch behaviour of electroless Ni-P-nano-TiO₂ : Effect of surfactants, *Wear*, 346–347, 148–157.
- Uludag, M., 2020, A Statistical Assessment of Casting Quality – Tribological Properties of Eutectic Al-12Si Alloy: Effect of Mg, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 7526–7543.
- Vitry, V. (2009), Electroless Nickel-Boron deposits: Synthesis, formation and characterization; Effect of heat treatments; Analytical modeling of the structural state", Doktora Tezi, Service de Metallurgie, Mons, 3-30.
- Vitry, V., Delaunois, F., 2014, Nanostructured electroless nickel-boron coatings for wear resistance. Anti-Abrasive Nanocoatings: Current and Future Applications. *Woodhead Publishing*, UK, 157-199.
- Vitry, V., Kanta, A. F., Delaunois, F., 2011, Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings, *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 1879–1885.
- Vitry, V., Kanta, A. F., Dille, J., Delaunois, F., 2012, Structural state of electroless nickel-boron deposits (5wt.% B): Characterization by XRD and TEM, *Surface and Coatings Technology*, 206(16), 3444–3449.
- Wang, L. Y., Tu, J. P., Chen, W. X., Wang, Y. C., Liu, X. K., Olk, C., Cheng, D.H., Zhang, X. B., 2003, Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings, *Wear*, 254, 1289–1293.
- Wang, Z. C., Jia, F., Yu, L., Qi, Z. B., Tang, Y., Song, G, 2012, Direct electroless nickel – boron plating on AZ91D magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology*, 206, 3676–3685.

Zarebidaki, A., & Allahkaram, S. R., 2011, Corrosion assessment of electroless nickel – phosphorous / nanosilicon carbide composite coatings, *Micro & Nano Letters*, 6(11), 937–940.

