

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ Ni-P, Ni-B VE Ni-W-B KAPLAMALARIN
YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON VE CAMLA ETKİLEŞİM
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Sinem ERASLAN AVCIOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MART 2015

**AKIMSIZ Ni-P, Ni-B VE Ni-W-B KAPLAMALARIN
YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON VE CAMLA ETKİLEŞİM
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Sinem ERASLAN AVCIOĞLU
(521102012)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

MART 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521102012 numaralı Doktora Öğrencisi **Sinem ERASLAN AVCIOĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon ve Camla Etkileşim Davranışlarının İncelenmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet TOPUZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **9 Şubat 2015**
Savunma Tarihi : **17 Mart 2015**

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince her zaman yanımda olan, bilgi birikimi ve tecrübeleri ile meslek hayatımın yanı sıra kişisel yaşantımda da bana çok şey katan ve katmaya devam edeceğine inandığım, bu tezin tamamlanma noktasına gelmesindeki en büyük destekçilerimden biri olan hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Eğitim hayatım boyunca ve tez sürecimde görüş ve önerilerinin yanı sıra her türlü yardımlarını benden esirgemeyen Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI ve Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a

Arkadaşlığımızın yaklaşık on senesini geride bıraktığımız, mesleki ve özel yaşantılarımızda her zaman birbirimizin fikirlerinden faydalandığımız ve her zamanki gibi bu süreçte de her daim yanımda olan meslektaşlarım Yakup GÖNÜLLÜ, Alperen SEZGİN ve D. Işihan PAŞAOĞLU'na,

Okul ve laboratuvarlarda geçen zamanı çekilebilir olmanın yanı sıra eğlenceli kılan, yeri geldiğinde deney sonuçlarını, yeri geldiğinde alakasız konuları, yeri geldiğinde ise farklı sıkıntıları paylaştığımız, her zaman yanımda olduklarını ve olacaklarını bildiğim yol arkadaşlarım Nagihan SEZGİN, Dilek DEMİROĞLU, Seda ARPACI, Münevver DOĞDUASLAN, Erkan KAÇAR, Çağatay YELKARASI, Sinan AKKAYA, Fatma BAYATA, Beril AKINCI, Erdem ARPAT ve Semih ÖNCEL'e,

Tez çalışmam süresince, deney ve analiz çalışmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Seyhan ATİK, Sevgin TÜRKELİ, Talat ALPAK ve Hüseyin SEZER'e,

00642.STZ.2010-2 numaralı San-Tez ve 38233 numaralı BAP projeleri kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmadaki maddi desteklerinden ötürü Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları'na; çalışmalarım süresince benden samimi yaklaşımlarını esirgemeyen ve her koşulda fikirlerinden yararlanmamı sağlayan Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi çalışanlarına,

Eğitim hayatım boyunca bana varlıklarıyla destek olan ve kendi çizdiğim yolda ilerlememi sağlayan annem Müjgan ERASLAN, babam Sadettin ERASLAN ve kardeşim Beril ERASLAN'a; doktora hayatım süresince kahrımı en fazla çeken insan olmasına rağmen her koşulda yanımda olmaktan ve beni desteklemekten usanmayan eşim Faruk AVCIOĞLU'na,

Sonsuz teşekkürlerimle...

Şubat 2015

Sinem ERASLAN AVCIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR.....	7
2.1 Akımsız Nikel Kaplama	7
2.2 Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Temel Bileşenleri	9
2.2.1 Nikel iyonu kaynağı	10
2.2.2 Redükleyici maddeler	10
2.2.3 Kompleks oluşturmalar.....	13
2.2.4 Hızlandırıcılar	14
2.2.5 İnhibitörler	14
2.2.6 Yüzey aktifleştirici maddeler	15
2.2.7 Enerji	16
2.3 Akımsız Nikel Kaplamaların Yapısı.....	16
2.4 Akımsız Kaplamaların Özellikleri.....	18
2.4.1 Kaplama homojenliği ve kaplama hızı	19
2.4.2 Kaplamaların fiziksel özellikleri	21
2.4.3 Kaplamaların mekanik özellikleri	25
2.4.4 Kaplamaların korozyon özellikleri	26
2.4.5 Kaplamaların aşınma özellikleri.....	28
2.5 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları	29
2.5.1 Otomotiv	30
2.5.2 Elektrik – elektronik	32
2.5.3 Uçak – uzay	33
2.5.4 Kimya	34
2.5.5 Petrol ve doğalgaz	35
2.5.6 Diğer uygulama alanları	35
3. TUNGSTEN (W) KATKILI AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	39
3.1 Tungsten Metali	39
3.2 Ni – W Alaşımları.....	40
3.3 Elektrolitik Nikel Kaplamalara W Katkısının Etkileri	41
3.4 Akımsız Ni – P Kaplamalara W Katkısının Etkileri.....	44
3.5 Akımsız Ni – B Kaplamalara W Katkısının Etkileri	46
4. METAL ESASLI MALZEMELERİN OKSİDASYONU	49
4.1 Metal – Oksijen Reaksiyonlarının Termodinamiği	50
4.2 Metal – Oksijen Reaksiyonlarının Kinetiği	54
4.2.1 Oksidasyon hız eşitlikleri	54
4.2.2 Wagner teorisi	58

4.3 Nikelin Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı.....	59
4.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı ve Literatürde Yer Alan Benzer Çalışmalar	62
4.5 Ni – Fe Difüzyonu	69
5. CAM AMBALAJ ÜRETİMİNDE KULLANILAN DÖKME DEMİR	
KALIPLAR.....	71
5.1 Cam Ambalaj Üretimi.....	71
5.2 Cam Ambalaj Kalıplarının Sahip Olması İstenen Özellikler.....	72
5.3 Dökme Demir Cam Ambalaj Kalıplarında Oluşan Hatalar	73
5.3.1 Karıncalanma	73
5.3.2 Pürüzlenme	74
5.3.3 Peteklenme.....	74
5.3.4 Isıl şok hasarları	74
5.3.5 Yüzey bozulmaları.....	75
5.3.6 Boyutsal farklılaşmalar	75
5.3.7 Cam – metal yapışması	75
5.3.8 Gravür dibi çatlaklar	76
5.4 Cam – Metal Arasındaki Etkileşimler	76
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	81
6.1 Taban Malzeme Seçimi ve Numune Hazırlama	81
6.2 Yüzey Temizleme Uygulamaları	82
6.3 Akımsız Kaplama Uygulamaları	82
6.4 Oksidasyon Çalışmaları	83
6.5 Cam – Kaplama Etkileşimlerinin İncelenmesi	84
6.6 Karakterizasyon Çalışmaları	84
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	87
7.1 Kaplama Özellikleri	87
7.1.1 Kaplamaların faz analizleri ve kimyasal bileşiminin tayini	87
7.1.2 Kaplama morfolojileri	91
7.1.3 Kaplamaların derinliğe bağlı elementel analizi	92
7.1.4 Kaplama sertlikleri.....	94
7.2 Kaplamaların Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi.....	95
7.2.1 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinin değerlendirilmesi	95
7.2.2 Farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinin değerlendirilmesi	108
7.3 Kaplama – Cam Etkileşimi İncelemelerinin Değerlendirilmesi	132
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	141
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ.....	157

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
GDOES	: Glow Deşarj Optik Emisyon Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
DMAB	: Dimetilamin boranr
% ağı.	: Ağırlıkça yüzde
% at.	: Atomik yüzde
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
HK	: Knoop serliği
HV	: Vickers sertliği
Pa	: Pascal
°C	: Celcius sıcaklığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Akımsız kaplamalarda kullanılan redükleyici maddeler (Mallory ve Hadju, 1990).	11
Çizelge 2.2 : Farklı akımsız nikel kaplama proseslerinin özellikleri (Bellemare ve Vignati, 2000).	19
Çizelge 2.3 : Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarında tipik uygulama örnekleri (Çakır, 2001).	37
Çizelge 7.1 : Kaplama bileşimleri (%ağ).	88
Çizelge 7.2 : Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtıl işlem uygulamaları sonrası elde edilen sertlik değerleri.	94
Çizelge 7.3 : Yapışma deneyi sonrası elde edilen ayrılma yükleri.....	133

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yüzey aktifleştirici maddenin hidrojen molekülüne kenetlenmesi (Chen ve diğ., 2002).	16
Şekil 2.2 : Ni - P denge faz diyagramı (Masssalski ve Okamoto, 1990).	17
Şekil 2.3 : Ni-B denge faz diyagramı (Masssalski ve Okamoto, 1990).	18
Şekil 2.4 : Elektrolitik kaplama ve akımsız nikel kaplama (Url-1).	20
Şekil 2.5 : Süre - kaplama hızı ilişkisi (Krishnaveni et al., 2005).	21
Şekil 2.6 : Kaplama yapısında oluşan poroziteler (Li ve diğ., 2006).	22
Şekil 2.7 : Çeşitli kaplamaların Taber aşınma endeksleri (Sudagar ve diğ., 2013)... ..	29
Şekil 2.8 : Akımsız nikel kaplamalı (a) istavroz dişli mili (b) taşınabilir yakıt deposu.	31
Şekil 2.9 : Akımsız nikel kaplamalı (a) hafıza diski (b) çeşitli elektronik parçalar.	32
Şekil 2.10 : Akımsız kaplama kullanılan (a) iniş takımları (b) türbin kanatları.	33
Şekil 2.11 : Kimya sektöründe kullanılan akımsız nikel kaplamalı çeşitli parçalar.	34
Şekil 2.12 : Akımsız nikel kaplı (a) küresel vana (b) sondaj motoru mili.	35
Şekil 2.13 : Akımsız nikel kaplı (a) kalıplar (b) baskı devreleri.	36
Şekil 3.1 : Ni-W ikili denge diyagramı (Masssalski ve Okamoto, 1990).	41
Şekil 4.1 : Yüksek sıcaklıkta meydana gelen metal-oksijen reaksiyonlarının şematik gösterimi (Kofstad, 1988).	49
Şekil 4.2 : Ellingham diyagramı.	52
Şekil 4.3 : Çeşitli oksit filmleri için parabolik hız sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi (Schütze, 2000).	56
Şekil 4.4 : Oksidasyon hız eşitliklerinin zaman-ağırlık artışı skalasında karşılaştırmalı olarak gösterimi.	57
Şekil 4.5 : Wagner teorisine göre oksidasyon esnasında gerçekleşen taşınımlar (Birks ve diğ., 2009).	58
Şekil 4.6 : Oksidasyon süresi, test sıcaklığı ve ortalama oksit kalınlığına bağlı olarak oluşan NiO yüzey morfolojileri (a) çok yönlü taneler (b) hücresel taneler (c) yassı taneler (Peraldi ve diğ., 2002).	60
Şekil 4.7 : Oksidasyon süresi, test sıcaklığı ve ortalama oksit kalınlığına bağlı olarak oluşan NiO iç mikroyapıları (a) tek katmanlı yoğun (b) tek katmanlı poroz (c) çift katmanlı (Peraldi ve diğ., 2002).	62
Şekil 4.8 : 695°C’de tavlanan numunenin GDOES derinlik profili (Weiss, 1992)... ..	64
Şekil 4.9 : Tavlama işlemi gerçekleştirilen numunenin kesit SEM görüntüsü (Weiss, 1992).	64
Şekil 4.10 : Farklı alaşımlı numunelerin 500°C sıcaklık ve 150 tor basınç altında elde edilen kinetik eğrileri (1) Ni (2) Ni-W(%at.10) (3) Ni-W(%at.10)-B(%at.12) (4) Ni-B(%at.9) (5) Ni-W(%at.3)-B(%at.9) (6) Ni-B(%at.25) (Arslambekov ve diğ., 2004).	66
Şekil 4.11 : (a) 700°C’de 5 saat (b) 800°C’de 27 saat oksitlenmiş numunelerin SEM, EPMA profili ve XRD analizleri (Lee ve diğ., 2005).	67
Şekil 4.12 : Fe-Ni ikili denge diyagramı (Cacciamani ve diğ., 2010).	69

Şekil 5.1 : Cam şişelerde meydana gelen gravür dibi çatlakları.	76
Şekil 5.2 : Ergimiş cam ile demirin teması sırasında meydana gelen oksit yapısı (Pask, 1987).	78
Şekil 6.1 : Çalışmalarda kullanılan akımsız kaplama hücresi.	83
Şekil 7.1 : Kaplamaların XRD paternleri.	87
Şekil 7.2 : Ni-P kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.	88
Şekil 7.3 : Ni-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.	89
Şekil 7.4 : Ni-W-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.	90
Şekil 7.5 : Kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (x2000).	91
Şekil 7.6 : Kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (x10000).	92
Şekil 7.7 : Elde edilen kaplamaların derinliğe bağlı elementel analizleri (a) NiP (b) NiB (c) NiWB.	93
Şekil 7.8 : Oksidasyon işlemi sonrası numune yüzey fotoğrafları.	97
Şekil 7.9 : Oksidasyon sonrası numunelerde meydana gelen ağırlık artışı.	98
Şekil 7.10 : 400 ve 600°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu üç farklı kaplamada elde edilen XRD grafikleri.	99
Şekil 7.11 : 800 ve 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-P kaplamada elde edilen XRD grafikleri.	100
Şekil 7.12 : 800 °C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD grafikleri.	101
Şekil 7.13 : 950°C’de Ni-B-O sistemindeki faz ilişkileri (Yamamoto ve diğ., 2006.)	102
Şekil 7.14 : 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD grafikleri.	102
Şekil 7.15 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda Ni-P kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000 °C.	104
Şekil 7.16 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda Ni-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000 °C.	105
Şekil 7.17 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda Ni-W-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000 °C.	106
Şekil 7.18 : 800°C’de 1 saat oksitlenen (a) Ni-B ve (b) Ni-W-B kaplamaların RAMAN analizleri.	107
Şekil 7.19 : Oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi (a) Ni-P (b) Ni-B (c) Ni-W-B	109
Şekil 7.20 : 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi (a) Ni-P (b) Ni-B (c) Ni-W-B	110
Şekil 7.21 : 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi	112
Şekil 7.22 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-P kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C	113

Şekil 7.23 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-B kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C	114
Şekil 7.24 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C	116
Şekil 7.25 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	118
Şekil 7.26 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	119
Şekil 7.27 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	120
Şekil 7.28 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	122
Şekil 7.29 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	124
Şekil 7.30 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	125
Şekil 7.31 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	127
Şekil 7.32 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	128
Şekil 7.33 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa	129
Şekil 7.34 : Oksidasyon süresi – ara difüzyon katmanı kalınlığı değişimi.....	130
Şekil 7.35 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	134
Şekil 7.36 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	134
Şekil 7.37 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	135
Şekil 7.38 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	136
Şekil 7.39 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	137

Şekil 7.40 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	137
Şekil 7.41 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	138
Şekil 7.42 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	139
Şekil 7.43 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri	139

AKIMSIZ Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON VE CAMLA ETKİLEŞİM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Metal kalıplar, cam ambalaj üretim proseslerinde elde edilecek ürünlerin kalitesini doğrudan etkileyen en önemli sistem parçalarından biridir. Yüksek sıcaklıkta ve camla sürekli temas halinde çalışan bu kalıplarda malzeme seçimi noktasında istenilen gereksinimlere yanıt veren ve maliyet açısından avantaj sağlayan dökme demirler oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Bahsi geçen dökme demir kalıplar, üretim prosesleri esnasında mekanik ve ısıl gerilmelere maruz kalırlar ve buna bağlı olarak zaman içerisinde son ürünlerde hata oluşumlarına neden olabilirler. Hataların giderilmesi için harcanan ilave zaman ve işçilik işletme için ekstra maliyet anlamı taşımaktadır. Nitekim, belirli kullanım ömürlerine sahip bu kalıplar bu süre sonunda ıskartaya ayrılarak kullanılamaz duruma gelirler.

Kalıp kullanım ömürlerinin arttırılması ve üretim sırasında ortaya çıkan kalıp kaynaklı sorunların oranının azaltılması için kalıp malzemelerinin iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar cam ambalaj üretim tesislerinde her zaman güncelliğini koruyan bir konudur. Farklı malzeme alternatiflerinin araştırılmasının yanı sıra mevcut malzemelerin camla temas halindeki yüzey kısımlarının özelliklerinin geliştirilmesi öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bu araştırmalar kapsamında sementasyon, karbonitrüleme, nitrüleme ve borlama gibi çeşitli tekniklerle kalıp malzemelerin yüzeylerinin geliştirilmesinin ve kullanım ömürlerinin arttırılmasının mümkün olduğu ortaya konulmuştur. Özellikle borlama teknikleri, cam ambalaj üretim proseslerinde son yıllarda önemli kullanım alanı bulmuştur. Ancak borlama uygulamasının ardından ihtiyaç duyulan parlatma gibi çeşitli mekanik işlemlerin, normal kalıplara nazaran yüzeylerinde daha fazla ayrıntı içeren gravürlü kalıplarda yüzey bozunmasına neden olmasından dolayı borlama tekniği gravürlü kalıplar için kullanılabilir bir uygulama olma niteliği taşımamaktadır.

Bahsi geçen gravürlü kalıplarda üretim esnasında ortaya çıkan ve hatalara neden olan durumların minimuma indirgenmesi için kalıp yüzeylerine uygulanacak bir kaplamanın avantaj sağlayabileceği öngörülmüştür. Bu kaplamanın homojen kalınlıkta olması, aşınma ve korozyon direncinin yüksek olması öncelikli gereksinimlerin başında gelmektedir. Bu gereksinimleri karşılamak adına akla gelen ilk uygulama, akımsız kaplama sistemlerdir.

Akımsız nikel kaplamalar Ni-P ve Ni-B olmak üzere iki ana kategori altında ele alınabilir. Akımsız kaplamalara W, Co, Mo, Mn, Re gibi üçüncü bir elementin katılabileceğinin gösterilmesi, akımsız nikel alaşım kaplamalar başlığıyla yeni bir sayfa açılmasına neden olmuştur.

2010 yılında gerçekleştirilen yüksek lisans çalışması kapsamında akımsız Ni-B banyosuna uygun bileşimde sodyum tungstat ilavesi ile akımsız Ni-W-B kaplamalar elde edilmiş ve bu kaplamaların genel özelliklerinin yanı sıra aşınma davranışları

incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde, elde edilen Ni-W-B kaplamaların ticari Ni-B kaplamaya kıyasla daha iyi aşınma ve korozyon özelliklerine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bunun yanı sıra gerçekleştirilen ilk denemeler sonucunda akımsız Ni-W-B kaplamalı dökme demir kalıpların cam ambalaj üretiminde kullanılma potansiyelinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Akımsız kaplamaların cam ambalaj üretiminde amaca uygun kullanım potansiyelini ortaya koymak adına öncelikle bu kaplamaların üretim koşullarında bulundukları ortam göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen cam ambalaj üretim proseslerinde kalıp malzemesi olarak kullanımı amaçlanan bu kaplamaların oksidasyon davranışları, üretim koşulları göz önünde bulundurulduğunda önem kazanan ilk parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Cam ile kalıp yüzeyinin temasına dayalı süregelen proseslerde, üretim esnasında cam ve kalıp yüzeyi arasında meydana gelen etkileşimler ise incelenmesi gereken diğer önemli noktalardır.

Bu noktadan yola çıkılarak planlanan bu tez çalışması kapsamında, öncelikli olarak akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar dökme demir ve orta karbonlu çelik numuneler üzerinde elde edilerek, kaplamaların temel özellikleri XRD, SEM, EDS, GDO-ES ve mikro-sertlik cihazları yardımıyla ayrıntılı şekilde karakterize edilmiştir. İstenilen niteliklerdeki akımsız kaplamaların elde edilmesinin ardından çalışmanın ilk aşaması olan yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler kapsamında Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalı çelik numuneler öncelikli olarak 400-1200°C aralığında 2 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen numunelerin oksit kalınlıkları GDOES ve SEM analizleri yardımı ile kaydedilmiştir. Bunun yanında yüzeyde oluşan oksitlerin yapısının incelenmesi adına SEM, EDS ve RAMAN analizleri gerçekleştirilmiştir. 1 saat süre ile gerçekleştirilen deneyler neticesinde söz konusu kaplamaların oksidasyon davranışlarının detaylı olarak incelenmesi için uygun sıcaklık aralığının 500-800°C olduğuna karar verilmiş ve bu aralıkta süreye bağımlı oksidasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında cam ambalaj üretiminde kullanılması hedeflenen bu kaplamaların üretim koşullarına benzer şartlar altında sıcak cam ile olan etkileşimlerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda CETR UMT sistemi kullanılarak yeni ve basit bir deney düzeneği tasarlanmıştır. Düzenekte kaplamalı çelik numuneler ve soda kireç camından üretilen toplar kullanılmıştır. Kaplamalı numuneler ve tutucuya yerleştirilen soda camı düzenekte yer alan fırın içerisine yerleştirilerek sıcaklık 600°C'ye ayarlanmıştır. Cam ambalaj üretim koşulları baz alınarak seçilen bu sıcaklık değerine ulaşılmasının ve tutucuda yer alan cam topun belirli bir yumuşama göstermesinin ardından, cam top ile numune birbirleri ile temas haline getirilmiş ve ardından belirli bir kuvvet uygulanmıştır. Cam ve kaplama malzemesi, kuvvet sabit kalacak şekilde belirli bir süre temas halinde bekletilmiş ve akabinde daha düşük bir çekme kuvveti uygulanarak cam ile kaplama arasındaki temas kesilmiştir. Bu yöntemle, yazılım tarafından kontrol edilen Fz değerleri baz alınarak farklı kaplama türleri ile cam arasında gerçekleşen yapışmanın ve ayrılmanın karakteri hakkında fikir sahibi olma ve kıyaslama yapabilme olanağı sağlanmıştır. Düzenekte gerçekleştirilen deneylerin ardından elde edilen kaplamalı numuneler ve cam topların yüzeyleri optik profilometre, SEM ve EDS analizleri yardımıyla incelenerek etkileşim esnasında meydana gelen reaksiyonlar irdelenmiştir.

Gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonucunda, akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların oksidasyon davranışının yalnızca kaplamanın kendi özelliklerine değil,

aynı zamanda taban malzeme ile kaplama arasında gerçekleşen difüzyon proseslerine de bağlı olduğu açık şekilde görülmüştür.

Ni-P kaplamalar ile gerçekleştirilen incelemeler sonucunda literatürde yer alan verilere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kaplamaların oksitlenme hızının önemli seviyelere gelmesinde taban malzemede yer alan demirin yüzeye doğru difüzyonu önemli bir rol oynamaktadır. Süre ve sıcaklığa bağımlı olarak kaplama ile taban malzeme arasında bir ara difüzyon katmanının oluşumu söz konusudur. Yapılan analizler neticesinde kaplama yapısında bulunan fosforun bu ara difüzyon katmanında yer almadığı görülmüştür.

Ni-B kaplamalarda karşımıza çıkan en önemli sonuç oksidasyonun devam etmesi ile birlikte yapıda bulunan borun, oksitler oluşturarak yapıdan uzaklaşmasıdır. 700 ve 800°C’de gerçekleştirilen deneyler sonucunda kaplama yüzeylerinde nikel borat yapılarının oluşumu gözlenmiştir. Ni-P kaplamalara benzer şekilde ni-B kaplamalarda da süre e sıcaklıkla kalınlığı artan ara difüzyon katmanlarının oluşumu kaydedilmiştir. Ancak Ni-P kaplamalar ile kıyaslandığında katman kalınlıklarını daha ince olduğu görülmüştür. Yine Ni-P kaplamalara benzer şekilde demirin yüzeye doğru difüzyonu söz konusudur ancak oksit oluşum hızı Ni-B kaplamalarda daha yavaştır.

Ni-W-B kaplamalar genel olarak Ni-B kaplamalara benzer bir oksidasyon davranışı sergilemiştir. W katkısının en önemli getirisi ara difüzyon katmanının oluşumunda karşımıza çıkmıştır. Ni-W-B kaplamalarda oluşan ara difüzyon katmanlarının kalınlıkları Ni-B kaplamalara göre daha küçüktür. W’in demirin yüzeye doğru difüzyonunu önemli ölçüde yavaşlattığı da analizler sonucunda karşımıza çıkan bir diğer durumdur.

Cam – kaplama etkileşimlerinin ele alındığı deneyler neticesinde bor bazlı nikel kaplamaların, fosfor bazlı nikel kaplamaya kıyasla, camla yapışma açısından daha iyi sonuçlar verdiği ifade edilebilir. Belirlenen parametrelerde gerçekleştirilen deneyler neticesinde uygulanan çekme yükü sonrasında Ni-P kaplamalar ile cam arasında ayrılmanın gerçekleşmediği görülmüştür. Ni-W-B kaplamalarda elde edilen ayrılma yükü ise Ni-B kaplamalara göre daha küçüktür. Bu durumun Ni-P kaplama ile camın yüksek sıcaklıkta etkileşimi esnasında oluşan fosfor oksitlerin iki yüzey arasındaki adezyonu arttırması sonucunda ortaya çıkmış olması muhtemeldir. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda gerçekleştirilen incelemeler sonucunda ise kaplama – cam ara yüzeyinde bor oksit içerikli bir camsı fazın oluşumu söz konusudur. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda bulunan borun artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama yapısından uzaklaşması bu deneyler sırasında da gözlenmiştir. Bor bazlı kaplamalarda artan süre ile birlikte ayrılma yükünün azalması yapıda bulunan borun buharlaşması sonucunda meydana gelmiştir. Bu durumda kaplama yapısında bulunan borun yüksek sıcaklıklarda camla temas esnasında sergilediği bu davranış, uygulama açısından avantajlı bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında elde edilen tüm bu bulgular, kaplamaların cam ambalaj üretiminde kullanımı sırasında meydana gelebilecek etkileşimlerin öngörülmesi ve buna bağlı önlemler alınması açısından son derece faydalı olmuştur. Üç farklı akımsız kaplamanın oksidasyon ve camla temas halindeki davranışlarının detaylı olarak incelendiği bu çalışma neticesinde, cam ambalaj üretiminde kullanım potansiyeli açısından gelecek vadeden en avantajlı kaplama türünün Ni-W-B kaplamalar olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır.

INVESTIGATION OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION AND GLASS INTERACTION BEHAVIORS OF ELECTROLESS Ni-P, Ni-B AND Ni-W-B COATINGS

SUMMARY

Mold materials, which are used in glass container production industry, are continuously in contact with molten glass during production processes. Because this contact takes place in air atmosphere at elevated temperatures, the mold surfaces are subjected to oxidation, mechanical stresses, thermal cycling and chemical or physical interactions with the glass. Potential failures of the mold surfaces lead to several problems related to production process and product quality. In other words, molds can be defined as one of the most important components of a glass container production process and directly affect the whole process.

Cast iron is the most commonly used mold material, which meets the requirements of a glass container production process with a low cost. However, the usage of cast iron molds creates problems especially for gravured bottles, that show itself as cracking of the bottles in the close vicinity of gravures.

Studies about enhancing the properties of mold materials, which mainly aims increasing the service life of the molds and decreasing the number of mold related problems are always in the center of interest for glass production plants. The main topics are generally based on finding an alternative mold material and/or improving the surface characteristics of the current materials. In the scope of these investigations, favorable results were obtained for enhancing the surface properties of mold materials by using several techniques such as carburising, nitriding, nitrocarburising and boronizing. Especially boronizing has found a wide application for molds in glass production industry in recent years. However, the surfaces of pack borided molds should be subjected to mechanical grinding and polishing processes for removing the remnants of boriding process and also the surface roughness created by the process. When working with gravure molds, which contain more detailed surfaces, these post treatments causes the deterioration of the gravure details on mold surfaces. Thus, classical boronizing applications are not appropriate for these kind of molds used in the production.

Therefore, another coating or surface treatment process, that does not need post mechanical treatments and able to give appropriate surface finish and even thickness distribution is required for such applications. All of these requirements can be satisfied with electroless plating.

Electroless nickel coatings can be classified in two main categories, Ni-P and Ni-B. The co-deposition of a third element within the growing film has led to a new generation of electroless alloy coatings. The co-deposited metal is mainly chosen from transition metals such as W, Co, Mo, Re, etc. because of their superior specific properties. These coatings can also be customized for desired properties by selecting the composition of the coating to obtain specific requirements.

In the MSc thesis study which was conducted in 2010, electroless Ni-W-B coatings were obtained by the addition of sodium tungstate into plating solution and wear behavior of these coatings were investigated beside their general characteristics. As a result of this study, it was seen that obtained Ni-W-B coatings showed better behavior than the commercial Ni-B coatings in terms of wear and corrosion.

Based on these previous results, three different electroless coatings (Ni-P, Ni-B and Ni-W-B) were used in this study. Cast iron and mild steel were used as the substrate material for deposition of the coatings. Commercial hypophosphite and DMAB based plating solutions were used for the Ni-P and Ni-B deposits, respectively. Besides, Ni-W-B bath used was obtained by adding 5 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ into the DMAB based solution. Before pre-treatment, the specimens were mechanically ground with SiC paper up to 1200 grit and polished with 1 μm Al_2O_3 paste. Samples were degreased in hot alkaline solution for 5 min and deoxidized in dilute inhibited hydrochloric acid solution for 2 min. After each step, deionized water was used for rinsing and then the specimens were immediately immersed in the plating solutions for deposition. The duration of the coating processes were tuned to give an equivalent thickness of 11 ± 1 μm .

For determining the behavior of electroless coatings in the glass container production industry, two main issues must be taken into consideration. First one is the oxidation of the coatings in air atmosphere at elevated temperatures and the second one is the interaction of the coating surface with molten glass. For this purpose, the study was conducted in two main parts.

In the first part, the prepared Ni-P, Ni-B and Ni-W-B coated steel specimens were oxidized in a temperature controlled tube furnace in a wide temperature range for different oxidation times. Oxide thicknesses and the composition of diffusion layer between the coating and the substrate were determined from GDOES depth profile measurements (Horiba JY, GD Profiler HR). Thicknesses of the sputtered layer were determined from the sputter crater by 3D optical profilometer (Veeco Wyko NT1100) and sputter depth vs. thickness values were calculated by assuming a homogenous sputter rate during GDOES measurements. Surface morphologies and compositions of the oxidized samples were observed using scanning electron microscopy with an energy dispersive X-ray spectroscopy (Jeol 5410/Noran). The phase structures of the oxide scales formed on the samples were identified with X-ray diffraction (Philips PW3710 attached with Xpert Pro) using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation generated at 40 kV and 40 mA, using glancing angle configuration. Angle of incidence was adjusted to 2° in order to get information from the near surface. Micro Raman spectroscopy measurements were also conducted on oxidized Ni-B and Ni-W-B samples for further verifying of the structure of compounds that are formed on the surface. For this purpose, micro-Raman spectrometer (Horiba JY HR 800) was used with 632 nm wavelength HeNe laser and 10 mW power.

In the second part, for investigating and comparing the interaction between coating surface and molten glass, a new and simple methodology was developed. In this method, coated steel samples and soda lime glass balls were used in CETR UMT system. The coated sample was fixed in the furnace and the soda lime glass ball was put in the furnace again by the help of a ball holder. For these set of experiments, the test temperature was adjusted to 600°C , representing the real production conditions. After stabilization of the temperature of the samples, the glass ball was brought into contact with the surface of coating by applying a pre determined normal load (Fz) of

20N. After different exposure times, the holder was pulled back with a lower Fz force (10N) and the change in the Fz values was monitored during the detachment. By this way, the adhesion between the coating material and glass ball could be evaluated. The coating and ball surfaces after the experiments were also investigated by SEM, EDS and 3D optical profilometer.

Results of these investigations clearly showed that oxidation properties of Ni-P, Ni-B and Ni-W-B deposited on steel are controlled not only by the oxidation properties of the coating itself but also by the diffusion and interdiffusion processes that take place between the substrate and the coating. Thus, it can be stated that high temperature oxidation behavior of these coatings is a system property that shows strong dependence with the interaction of the coating with the substrate and structural changes that may take place within the coating.

The results obtained from oxidation tests conducted on Ni-P gave similar results to the previous studies. Drastic degradation of the coatings became evident after diffusion of iron to the coating surface and its subsequent oxidation after treatment at 700°C for 10 hours. An interdiffusion layer that grew up to 8 micron with substantial formation of Kirkendall voids was observed after the same treatment. P present in the coating did not take part in the interdiffusion layer.

For Ni-B coatings, the most important result was the depletion of the B content of the coatings. After 10 hour treatment at 700°C, almost no B was left in the coating. For samples treated at 700 and 800°C, nickel borates were formed on the surfaces as indicated both by GDOES and XRD measurements. For samples treated at 600°C, crack formation was observed at the coating-substrate interface. This cracking was not present for samples treated at 700 and 800°C, only Kirkendall voids were observable. Interdiffusion layers also formed in these coatings. However, their thicknesses were lower than the ones observed for Ni-P coatings (6 microns after treatment at 700°C for 10 hours). Diffusion of iron to the surface also took place at 700°C for these coatings. However, oxidation of the coating was not as drastic as Ni-P deposited steel at this temperature. Dramatic degradation of the coating commenced at 800°C with extensive cracking and thick oxide layer formation.

Ni-W-B coatings exhibited similar oxidation behavior when compared to Ni-B coatings. Most important contribution of the presence of W was on the thickness of the interdiffusion layer. Only 2.7 microns thick interdiffusion layer formed after treatment of 10 hours at 700°C. Presence of the W drastically decreased the diffusion of iron within the coating and delayed the iron oxide formation on the surface. This led to a better oxidation behavior of these coatings at 700°C. However, although the oxidation rate was lower, degradation of the coatings started at 800°C similar to Ni-B coatings.

Results of the experiments, concerning the coating – glass interaction showed us that the Ni-B and Ni-W-B coatings performed better adhesion behavior than Ni-P coating. During the detachment, Fz values were lower for Ni-W-B coating than Ni-B, whereas for Ni-P no separation was observed under applied force conditions. This result for Ni-P can be related to the formation of phosphorus oxides at the coating – glass interface. Highly probably, by the effect of phosphorus, the wettability of the glass is increased and a strong adhesion was observed between glass and coating in all the surface area. Thus, the applied force was not enough for the separation of these two surfaces. In boron-based coatings, a glassy phase was observed at the interface, which shows us the formation of boron oxides at the interface. Material

transfer both on the coating itself and glass ball was clearly seen after electron microscopy investigations. Formation of tungsten oxides, as a difference in Ni-W-B coatings, may be the reason of lower detachment forces compared to Ni-B. The most interesting result of the experiments was the change in the detachment forces by increasing time in Ni-B and Ni-W-B coatings. The boron, after forming boron oxides, evaporates from the coating structure with increasing oxidation time. This finding was also shown and explained in detail in high temperature oxidation experiments. During the coating – glass interaction experiments, it was seen that the detachment force was decreased by the increase in the evaporation of boron from the structure. Therefore, it can be said that the evaporating boron in the Ni-B and Ni-W-B gives us more advantage during applications.

The results of the study clearly showed the high potential of Ni-W-B electroless coatings for increasing the useful life of gravured glass molds. By the comparative studies conducted on high temperature oxidation and glass-coating interaction behavior of three different types of electroless nickel coatings, it became possible to explain the role of alloying elements (P, B and W) on high temperature oxidation and also coating-glass adhesion behavior.

1. GİRİŞ

Cam, çok uzun yıllardan bu yana çok çeşitli amaçlar doğrultusunda insanlığa hizmet eden bir malzemedir. Cam üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmelerle birlikte ulaşılması son derece kolay ve ekonomik bir ürün haline gelmiştir. Seri üretim yapan otomatik sistemlerde saniyeler içerisinde gerçekleştirilen cam ambalaj üretimi esnasında, cam ambalajlara şekil verilme noktasında faydalanan en önemli malzemeler kullanılan metal kalıplardır. Makinede ergimiş halde bulunan cam damlasının son ürün haline gelmesi, ebişör adı verilen birincil kalıplarda içindeki boşluğun oluşturulması ve kabaca ilk şeklinin verilmesinin ardından, finişör adı verilen ikincil kalıplarda nihai şeklinin verilmesi ile gerçekleşir (Cummings, 2002; Neri ve Merret, 2003).

Cam ambalaj kalıpları, üretim esnasında sıcak cam ile sürekli temas halindedir. Bu sıcaklık ebişörlerde 1200°C civarında iken, finişör kalıplarında camın kalıp yüzeyine temas anındaki sıcaklık yaklaşık olarak 600°C'dir. Otomatik sistemlerde saniye hatta saliseler içerisinde gerçekleşen bu prosesler sürekli olarak tekrarlanır. Bu şartlar altında kullanılan kalıplar belirli bir süre sonunda niteliklerini yitirmeye başlayarak cama şekil verme özelliklerini kaybederler. Kalıp malzemelerinin yüzeylerinde oluşan hasarlar kalıpların kullanım ömrünü belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu yüzden cam ambalaj üretimi sırasında kullanılan kalıpların yüzeylerinin düzgün ve parlak, termal şok dirençlerinin yüksek, boyutsal olarak özellikle yüksek sıcaklıklarda kararlı, işlenebilirliğinin kolay ve oksidasyona karşı dirençlerinin yüksek olması istenir (Kuşculuoğlu ve diğ., 1993).

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplar, üretim prosesinin genelinde maliyet açısından önemli yer tutar ve bu nedenle kalıp ömürleri, üretilen son ürünlerin kalitesinin yanı sıra fiyatları üzerinde de belirleyici bir role sahiptir. Cam ambalaj üretiminde son üründen beklenen özelliklerin elde edilmesine olanak sağlayan kalıp malzemeleri arasında en ucuz ve kolay şekil verilebilen malzeme dökme demirdir. Nitekim cam ambalaj ürünlerinin büyük çoğunluğunun üretimi esnasında dökme demir kalıplar kullanılır. Ancak yukarıda da belirtildiği gibi bu kalıpların kullanım

ömürleri çeşitli faktörlere bağlı olarak değişim gösterir ve belirli bir süre sonunda bu kalıplar kullanılamaz hale gelerek hurdaya ayrılır.

Cam ambalaj üretiminde her zaman için daha iyi bir kalıp malzemesi arayışı söz konusudur. Kalıp malzemesi arayışlarındaki en önemli noktalardan bazıları malzemenin cam ile teması sırasında daha inert karakter göstermesi, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olması ve cama yapışma göstermemesidir. Kalıp malzemelerinden istenilen bu özellikler kalıp üreticilerini yeni malzeme arayışının yanı sıra mevcut malzemelerin camla temas eden yüzey bölgelerini geliştirme araştırmalarına da yöneltmiştir. Günümüzde bu amaca yönelik olarak çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilen araştırmalar mevcuttur. Sementasyon, karbonitürleme, nitrürleme, nitrokarbürleme, borlama ve metal difüzyonu prosesleri bunlardan bazılarıdır. Borlama prosesi, özellikle son yıllarda cam ambalaj kalıplarında çok geniş bir alanda kullanım bulmuştur ve üretim süreçlerinin vazgeçilmezi arasına girmiştir. Kalıplarda kullanılan borlama uygulamasının ardından bu kalıplarda parlatma gibi çeşitli mekanik işlemlere gereksinim duyulur. Birçok kalıp malzemesinde son derece başarılı sonuçlar veren borlama prosesinin ardından gerçekleştirilen parlatma benzeri mekanik işlemler gravürlü kalıplardaki ayrıntıların niteliklerini kaybetmesine neden olduğu için bu proses gravürlü kalıplarda kullanım açısından uygun görülmemektedir. Üzerinde normal ürünlerden daha fazla detay bulunduran gravürlü kalıplarda üretim esnasında meydana gelen gravür dibi çatlakları bu kalıplar kullanılarak üretilen cam ambalajların üretim prosesi sırasında karşılaşılan önemli bir sorundur ancak yukarıda da bahsedildiği gibi birçok sorunun önüne geçmede başarılı olan ve kalıp kullanım ömürlerini önemli ölçüde arttıran borlama prosesi, ilave mekanik işlem gereksinimleri nedeniyle bu sorunun giderilmesi noktasında fayda sağlayamamıştır (Arısoy, 2005; Ensor, 1990).

Bahsi geçen gravürlü dökme demir cam ambalaj kalıplarında meydana gelen hataların minimuma indirgenmesi ve kalıp kullanım ömürlerinin arttırılması amacıyla ilgili prosese uyum sağlayacak bir kaplama uygulaması hedeflenmiş ve özellikle homojen kalınlık elde edilmesi noktasında son derece avantajlı olan ve üstün özellikleri bünyesinde barındıran akımsız nikel kaplamalar ile bu kalıplarda çeşitli denemeler gerçekleştirilmiş ve ilk aşamada olumlu sonuçlar alınmıştır (Eraslan, 2010).

Akımsız nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren çözeltiye daldırılan numunelerin yüzeyleri üzerinde nikel iyonlarının katalitik reaksiyonlar sonucu nikel metaline redüklenerek birikmesi sonucunda elde edilirler. Akımsız nikel kaplamaları özgün ve üstün kılan en önemli özelliklerinin başında, parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eş kalınlıkta ve homojen kaplamaların elde edilmesi gelmektedir. Kaplamalar sadece iletken yüzeylerde değil aynı zamanda yalıtkan malzemeler üzerinde de uygulanabilir. Yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, yüksek sertlik değerleri ve ısıl işleme sertliklerinin arttırılma olanakları, yüksek elektrik dirençleri ve kaygan yüzey özellikleri akımsız nikel kaplamaların diğer üstün özellikleri olarak sıralanabilir. Tüm bu özellikler akımsız kaplamaların özellikle son yıllarda kaplama endüstrisinde önemli bir yer edinmesine imkan tanımıştır ve bu konuda gerçekleştirilen çalışmalara gösterilen ilgi her geçen gün artmaya devam etmektedir (Baudrand, 1994; Riedel, 1991).

Akımsız nikel kaplamaların çeşitli özellikleri konusunda gerçekleştirilen çalışmalar sırasında Ni-P ve/veya Ni-B yapılarına üçüncü bir alaşım elementinin katılabileceği ortaya konmuştur. Kaplamanın var olan özelliklerini iyileştirmek, bunun yanında farklı spesifik nitelikler kazandırmak adına gerçekleştirilen bu uygulamalarda ilave edilecek üçüncü element genellikle üstün spesifik özellikler gösteren geçiş grubu metallerinden seçilmektedir. Alaşım kaplamalar adı verilen bu üçlü kaplamaların genel formülü, M ilave edilen metali temsil etmek üzere, Ni-M-P ve Ni-M-B şeklinde ifade edilir. W, Co, Mo, Re ve Mn gibi geçiş metallerinin yapıya katılarak elde edilen birçok akımsız kaplama uygulaması literatürde mevcuttur ve bu uygulamalar sonucunda yapıya farklı spesifik özellikler kazandırıldığı araştırmacılar tarafından kanıtlanmıştır (Sudagar ve diğ., 2013).

Akımsız kaplamaların cam ambalaj üretiminde kullanılması durumunda meydana gelebilecek etkileşimlerin daha net şekilde ortaya konulması için sıcak cam ile temas halinde çalışan bu kalıpların üretim esnasındaki davranışlarının incelenmesi, bunun içinde çalışma sıcaklıklarındaki oksidasyon ve camla temas halindeki etkileşimlerin incelenmesi gerekmektedir. Bu noktadan yola çıkılarak planlanan bu tez çalışması kapsamında, öncelikli olarak akımsız nikel kaplamalar dökme demir ve orta karbonlu çelik numuneler üzerinde elde edilerek, kaplamaların temel özellikleri XRD, SEM, EDS, GDO-ES ve mikro-sertlik cihazları yardımıyla ayrıntılı şekilde karakterize edilmiştir.

Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda üç farklı tür akımsız kaplama kullanılmıştır. Öncelikli olarak akımsız kaplama denilince akla ilk gelen ve çok daha yaygın kullanıma sahip Ni-P kaplamalar ile göreceli olarak daha az yaygın olan ancak özellikle aşınma açısından üstün özellikleri bünyesinde barındıran Ni-B kaplamaların kıyaslanması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, çalışmada kullanılacak kaplamaların uygulama koşulları da göz önünde bulundurularak yüksek fosfor içerikli (%12) Ni-P banyosu ve düşük bor içerikli (%0,5) akımsız kaplama çözeltilerinin kullanılmasına karar verilmiştir. 2010 yılında gerçekleştirilen yüksek lisans çalışması (referans) kapsamında Ni-B kaplamalara W katkısı ile elde edilen Ni-W-B kaplamaların aşınma davranışları ele alınmış ve W katkısı ile kaplamaların aşınma özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirilebileceği ortaya konmuştur. Bu çalışmada elde edilen bulgular doğrultusunda W katkısının kaplamaların oksidasyon ve camla etkileşim davranışları üzerinde de olumlu etki yapma olasılığı göz önünde bulundurularak Ni-W-B kaplamaların da tez çalışmasında incelenecek kaplamalara ilave edilmesi kararı alınmıştır.

İstenilen niteliklere sahip akımsız kaplamaların elde edilmesinin ardından bu kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarının detaylı şekilde incelenmesi tez çalışmasının öncelikli konusudur. Bu noktada asıl ulaşılmak istenen nokta, yüksek sıcaklık ortamında kullanılması planlanan bu kaplamaların ilgili uygulama koşullarındaki oksidasyon davranışlarının belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda öncelikli olarak 400, 600, 800, 1000 ve 1200°C sıcaklıklarında 1 saat süre ile oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve oksidasyon sonrasında elde edilen numunelerin mikroyapıları, kimyasal bileşimleri, yüzey morfolojileri ve derinlik profilleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde tez kapsamında ele alınan kaplama türlerinin oksidasyon davranışlarının süreye bağımlı olarak incelenebileceği uygun sıcaklık aralığının 500-800°C olduğuna karar kılınmıştır ve ardından daha detaylı şekilde irdelenecek olan süreye bağımlı oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen deneyler sonucunda elde edilen oksitlenmiş numunelerin her biri XRD, SEM, EDS ve GDOES analizleri aracılığı ile kapsamlı şekilde değerlendirilmiştir ve kaplamaların farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerdeki oksidasyon davranışları hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşaması ise yine cam ambalaj üretimi esnasında sıcak cam ile etkileşim halinde olacak olan bu kaplamaların üretim koşulları altındaki davranışının

incelenmesi üzerinedir. Cam ambalaj üretimi esnasında kalıp malzemesi ile sıcak cam sürekli ve tekrarlı bir şekilde temas halindedir. Bu temas esnasında kaplama ile cam arasında meydana gelebilecek reaksiyonlar son derece önemlidir. Havada gerçekleşen oksidasyonun yanı sıra cam içerisinde bulunan elementler ile kaplama yapısının etkileşimi de söz konusudur ve temas esnasında meydana gelecek etkileşimlerin tanımlanması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kaplama yüzeyi ile cam arasında yüksek sıcaklıkta meydana gelecek etkileşimlerin izlenmesi adına bir düzenek tasarlanmıştır. Aşınma cihazında tasarlanan bu düzenekte kaplamalı kalıp malzemesi ve tutucu içerisine yerleştirilen soda camından üretilen top bir fırın içerisinde ısıtılarak sıcaklıklarının istenilen düzeye gelmesi beklenmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerde bu sıcaklık, cam ambalaj üretim koşulları da göz önünde bulundurularak 600°C olarak belirlenmiştir. Tutucuda yer alan cam top, belirli bir yumuşama göstermesinin ardından numune ile temas haline getirilmiş ve ardından belirli bir kuvvet uygulanmıştır. Cam ve kaplama malzemesi, kuvvet sabit kalacak şekilde belirli bir süre temas halinde bekletilmiş ve akabinde daha düşük bir çekme kuvveti uygulanarak cam ile kaplama arasındaki temas kesilmiştir. Bu yöntemle, yazılım tarafından kontrol edilen Fz değerleri baz alınarak farklı kaplama türleri ile cam arasında gerçekleşen yapışmanın ve ayrılmanın karakteri hakkında fikir sahibi olma ve kıyaslama yapabilme olanağı sağlanmıştır. Düzenekte gerçekleştirilen deneylerin ardından elde edilen kaplamalı numuneler ve cam topların yüzeyleri optik profilometre, SEM ve EDS analizleri yardımıyla incelenerek etkileşim esnasında meydana gelen reaksiyonlar irdelenmiştir.

Detayları ilerleyen kısımlarda yer alacak tüm bu çalışmaların sonuçları neticesinde cam ambalaj kalıplarında akımsız kaplamaların kullanımı durumunda karşımıza çıkabilecek durumlar ve olası sorunlar hakkında kapsamlı sonuç, bulgu ve öngörülere ulaşılmıştır.

2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

Bu bölümde öncelikli olarak akımsız nikel kaplamaların tanımı, genel özellikleri ve avantajları üzerinde durularak genel bir bilgi verilmesi hedeflenmiştir.

2.1 Akımsız Nikel Kaplama

Akımsız nikel kaplama, uygun bir alt tabaka üzerine harici bir elektrik akımı uygulanmadan, nikel iyonlarının kimyasal redüksiyonu yolu ile elde edilen bir nikel – fosfor ya da nikel – bor alaşım kaplama yöntemi şeklinde tanımlanabilir.

Akımsız nikel kaplama proseslerinde harici bir elektrot veya elektrik akımı kullanılmaz. Kaplama için gerekli nikel iyonu, çözelti içerisindeki metal tuzları tarafından sağlanır. Bu iyonlar yüzeyi katalitik özellik gösteren malzeme üzerinde yine çözelti içerisinde yer alan redükleyiciler yardımıyla indirgenerek nikel metaline dönüşür. Bu sırada açığa çıkan fosfor veya bor ile birleşen nikel bir alaşım oluşturur. Akımsız kaplama çözeltilerinde metal tuzu ve redükleyicilerin yanı sıra serbest nikel iyonlarını dengelemek için kompleks oluşturucu ve redüksiyonu kontrol etmek için stabilizör ve/veya inhibitör maddelerin bulunması gereklidir. Redüksiyon için gerekli enerji ise kaplama çözeltisinin ısıtılması ile elde edilir. Redüklenme olayı, kendisi de katalitik etki gösteren nikel üzerinde devam eder. Akımsız kaplamaların bazı kaynaklarda “otokatalitik kaplamalar” olarak isimlendirilmesi bu durumla ilgilidir.

Nikel katyonlarının hipofosfit ile redüklenebileceği ilk kez 1844 yılında Wurtz tarafından keşfedilmiştir ancak Wurtz bu çalışmasında yalnızca siyah bir toz elde edebilmiştir. İlk parlak metalik Ni-P alaşımı 1911 yılında Breteau tarafından elde edilmiştir. Akımsız nikel kaplama banyosu konusundaki ilk patent (ABD Patent 1.207.218) 1916 yılında Roux tarafından alınmıştır. Ancak bu banyolarda çökme ve çözelti ile temas eden tüm yüzeylerde kaplama oluşması gibi sorunlar nedeniyle kararlı bir çözelti ve buna bağlı olarak kaplama uygulaması elde edilememiştir. Bu süreç zarfında proses üzerine farklı çalışmalar çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir nitekim bu çalışmalarda üzerinde durulan nokta kaplama prosesi yerine genellikle kimyasal reaksiyonlar olmuştur.

Akımsız nikel kaplamaların gerçek anlamda ilk kez ortaya çıkışı 1940' lı yıllara dayanır. Brenner ve Riddel isimli araştırmacıların elektrolitik nikel kaplama banyolarında istenmeyen oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları sodyum hipofosfitin ilave nikel toplanmasına neden olduğunu fark etmeleri bu yöntemin çıkış noktası olarak belirtilebilir. Bu araştırmacılar 1946 yılında kararlı bir akımsız kaplamanın elde edilebilmesi için uygun koşulları tanımlayan bir makale yayınlamışlardır. Yöntemin endüstriyel uygulamaya kısa sürede geçişi de bu araştırmacıların gerçekleştirmiş oldukları çalışmalar sonucunda mümkün olmuştur. Nitekim “akımsız kaplama” ismi de bu araştırmacıların yönteme yakıştırdıkları ve günümüzde tüm dünyada kabul görmüş bir terimdir.

Akımsız nikel kaplamaların ilk ticari uygulaması 1955 yılında ABD’de Kanigen yöntemi ile başlamış, bunu 1968’de Durnicoat yöntemi takip etmiştir. Zaman içerisinde hipofosfit yanında borhidrür ve hidrazin gibi diğer redükleyicilerin çözeltilerde kullanılması ile nikel – bor ve saf nikel kaplamaların eldesi mümkün hale gelmiştir. Özellikle son yıllarda üçlü alaşım nikel kaplamalar ile birlikte silisyum karbür veya teflon gibi katı partiküller içeren kompozit kaplamalar son derece önem kazanmıştır.

Akımsız nikel kaplamaların kaplama sektöründe çok daha yaygın şekilde kullanımı olan elektrolitik kaplamalara göre en önemli avantajı, işlem çözelti içerisinde gerçekleştiği için, tüm parça yüzeyinde eşit kaplama kalınlığına ulaşılabilmesidir. Akımsız kaplamanın bu eşsiz özelliği, diğer kaplama yöntemleri ile yüzeyde homojen kaplama kalınlığı elde edilemeyen karmaşık şekilli parçaların tüm yüzeylerinde eş kalınlıkta kaplamalar elde edilmesine olanak sağlar (Krishnan ve diğ., 2006; Riedel, 1991).

Özellikle son yıllarda akımsız nikel kaplamaların sert krom kaplamalara alternatif olarak kullanımı da güncelliğini her geçen gün arttıran bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sert krom kaplamalar basit olarak, kromik asit (CrO_3) ve bir katalitik anyonun uygun oranlarda bulunduğu çözeltilerden elde edilen elektrolitik kaplamalar şeklinde tanımlanabilirler. Dolayısıyla bu çözeltilerden elde edilen metaller oldukça yüksek sertlik ve korozyon direncine sahiptirler. Prosesin temel uygulama amacı aşınma ve korozyon direnci yüksek kaplamalar elde etmek ve bu kaplamaları uygun kullanım alanlarında kullanabilmektir. Sert krom kaplamalar bunun yanında düşük sürtünme katsayısı, parlaklık, işlenebilirlik ve maliyet özellikleri bakımından da çok

iyi özellik göstermektedirler ve tüm bu özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Bu özelliklerin yanında düşük katot verimi, metal dağılımının çok sağlıklı olmaması, boşluklar etrafında kaplamanın büyümemesi ve prosesin tamburda kaplamaya uygun olmaması gibi özellikler sert krom kaplamaların kusurları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak sert krom kaplamanın gelişiminin önündeki en büyük engel, kaplama prosesi esnasında düşük katot verimliliği ve yüksek çözelti viskozitesine bağlı olarak oluşan hidrojen ve oksijen kabarcıklarının oluşturduğu hava buğusunda hapsolmuş şekilde yer alan +6 değerlikli kromun varlığıdır. Zira +6 değerlikli kromun insanlar için kanserojen madde kategorisinde yer almasının yanı sıra tehlikeli bir hava kirletici olduğu da bilinmektedir. Bu yüzden sert krom kaplama prosesinin yürütülmesi, çeşitli çevresel kuruluşların belirlemiş olduğu çerçeveler dâhilinde devam ettirilmek durumundadır (Eric, 2006; Newby, 1994)

Akımsız nikel kaplamalar sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri açısından göstermiş oldukları yüksek performans ile sert krom kaplamaların endüstride kullanıldığı alanlara hizmet etmeye uygun yapıya sahiptirler. Krom kaplamanın çevre ve insan sağlığına verebileceği zararlar göz önünde bulundurulduğunda, yerini zamanla kullanılması durumunda bu zararlı etkileri ortadan kaldırmanın yanında performans açısından da düşüş yaşanmayacak olan akımsız nikel bırakması kulağa oldukça mantıklı gelmektedir ve bu alandaki değişimin etkileri çeşitli alanlarda görülmektedir (Shahin, 2009).

Akımsız nikel kaplamaların geniş kullanım alanlarına sahip olmasının en önemli nedenlerinden biri, birçok malzeme üzerinde sorunsuzca ve çok iyi yapışma özellikleri gösterecek şekilde uygulanabilir olmalarıdır. Çelik, dökme demir, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, bronz, pirinç, magnezyum, berilyum, titanyum ve yalıtkan malzemeler (seramikler ve plastikler) üzerinde akımsız kaplamalar elde edilebilir (Çakır, 2001; Gawrilov, 1979).

2.2 Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Temel Bileşenleri

Akımsız kaplamaların eşsiz fiziksel ve mekanik özellikleri kaplamanın bileşimine, bir diğer deyişle kaplamaların elde edildiği çözeltilerin içeriğine bağlıdır. Akımsız kaplama teknolojisinin ortaya çıkmasından bu zamana kadar çözeltilerin içeriğinde çeşitli düzenlemeler yapılmıştır ancak çözelti içerisindeki temel bileşenler değişmemiştir.

Akımsız kaplama banyolarının olmazsa olmaz olarak nitelendirilebilecek bileşenleri arasında nikel iyonu kaynağı, redükleyici, kompleks oluşturucu, hızlandırıcı, inhibitör, yüzey aktifleştirici ve enerji yer almaktadır.

2.2.1 Nikel iyonu kaynağı

Akımsız nikel kaplamada iyon kaynağı olarak çözünebilir metal tuzları kullanılır. Nikel kaynağı olarak hangi bileşiğin kullanılacağı çözünürlük, saflık, uyumluluk ve fiyat gibi özelliklere bağlıdır. Nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfamat ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve nikel hipofosfit ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) akımsız kaplama banyolarında en fazla kullanılan metal tuzlarıdır.

Bu alternatifler arasında özellikle asidik çözeltiler için genellikle nikel sülfat bileşikler tercih edilir. Akımsız kaplama prosesinin ilk yıllarında nikel iyonu kaynağı olarak nikel klorür bileşikler yoğun olarak kullanılmıştır. Ancak çözeltideki klorür anyonunun kaplama yapısında çekme gerilmesi oluşturması ve korozyon özellikleri üzerindeki olumsuz etkileri neticesinde nikel klorürün bu proseslerde tercih edilirliliği geri plana itilmiştir. Günümüzde de sınırlı sayıda uygulamada kullanım alanı bulmaktadır. Nikel asetat kullanımı durumunda ise kaplama özellikleri ve banyo performansı açısından sülfat tuzlarına göre bir artı görülmemiştir. Fiyat olarak asetat tuzlarının daha pahalı olmasından dolayı bu tuzlar da klorürler gibi endüstride çok nadir olarak kullanılırlar. Nikel hipofosfit ise ideal bir nikel kaynağıdır. Hipofosfit kullanımı ile sülfat iyonlarının birikmesi sorunu ortadan kalkar ve alkali metal iyonlarının oluşumu minimum düzeyde seyreder. Uzun süreli kullanılan banyolarda bu durum çok büyük avantaj sağlar. Ancak hipofosfitin tüm bu avantajlarından malzemenin çok yüksek fiyatı nedeniyle faydalanılamamaktadır (Gawrilov, 1979; Mallory ve Hadju, 1990).

2.2.2 Redükleyici maddeler

Akımsız kaplama banyolarında nikel iyonu kaynağı olarak kullanılan bileşiklerin yanında en önemli bileşenler redükleyici maddelerdir. Yaygın olarak kullanılan en popüler redükleyiciler sırasıyla sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, dimetilamin boran ve hidrazindir. Bu bileşiklerin hepsi yapısal olarak benzerdir ve bir ya da iki reaktif hidrojen içerirler. Her durumda kaplama prosesi esnasında hidrojen açığa çıkar ve nikelin redüksiyonu, redükleyici maddenin katalitik dehidrojenasyonu

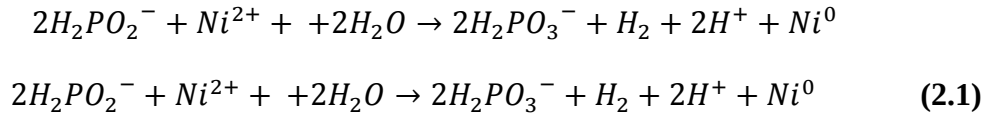
sonucunda gerçekleşir (Mallory ve Hadju, 1990; Riedel, 1991). Çizelge 2.1’de bahsedilen dört redükleyici madde bazı genel özellikleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Akımsız kaplamalarda kullanılan redükleyici maddeler (Mallory ve Hadju, 1990).

Redükleyici madde	Kimyasal formül	Serbest elektron	Çözelti pH aralığı	Redoks potansiyeli (V)
Sodyum hipofosfit	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	4-6 ; 7-10	-1,4
Sodyum borhidür	NaBH_4	8	12-14	-1,2
Dimetilamin boran	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_4$	6	6-10	-1,2
Hidrazin	H_2NNH_2	4	8-11	-1,2

2.2.2.1 Sodyum hipofosfit – $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ticari olarak uygulanan akımsız nikel kaplama banyolarının büyük bir çoğunluğunda redükleyici olarak sodyum hipofosfit kullanılır. Bu çözeltilerin bor bileşenli ve hidrazinli banyolara göre en önemli avantajları daha düşük maliyete sahip olmaları ve kolay kontrol edilebilmeleridir. Bunun yanında bu banyolar kullanılarak elde edilen kaplamalar özellikle korozyon açısından çok iyi dayanım gösterirler. Hipofosfit kullanılan çözeltilerdeki genel reaksiyon basit şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir.

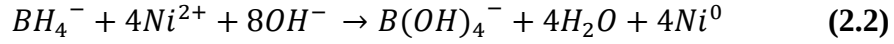


Ni-P kaplama yapısındaki fosfor miktarı genellikle çözeltideki hipofosfit konsantrasyonu ile orantılı olarak değişim gösterir. Yapıda genellikle % 7-13 arasında değişen fosfor içeriği kaplamanın kristal yapısını ve bununla bağlantılı olarak özelliklerini de belirler. %7’nin altında P içeren düşük fosforlu kaplamalar mikrokristalin yapıda iken, bu sınırın üstünde P içeren kaplamalar amorf olarak nitelendirilebilir (Krishnan ve diğ., 2006; Riedel, 1991).

2.2.2.2 Sodyum borhidrür – NaBH_4

Borhidrür akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılabilecek en kuvvetli redükleyicidir. Redükleyici olarak sodyum borohidrür tercih edilmesine rağmen suda çözünürlüğü olan herhangi bir borhidrür de kullanılabilir. Asidik ve nötr çözeltilerde, borhidrürün hidrolizi çok çabuk gerçekleşir. Çözeltide nikel iyonlarının serbest şekilde bulunması nikel borür oluşumunu tetikler. Bu yüzden bu banyolarda pH değerinin 12 – 14 aralığında kontrol altında tutulması çok önemlidir. Bir mol sodyum

borhidrür yaklaşık olarak bir mol nikeli redükleyebilir. Redükleyici olarak borhidrür kullanılan banyolarda gerçekleşen reaksiyonun genel şekli denklem 2.2’de verilmiştir.

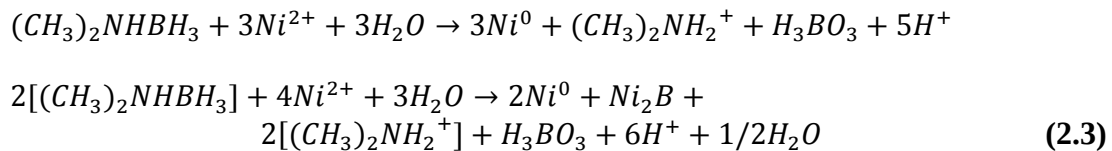


Sodyum borhidrür kullanılarak elde edilen kaplamalar ağırlıkça % 3 – 8 oranında bor içerir. Nikel hidroksitin çökmesini engellemek için banyo uygulama koşullarına uygun kompleksleştiriciler kullanılır. Ancak bu tür kuvvetli kompleks oluşturmaların kullanımı kaplama hızı üzerinde olumsuz etki yapabilir. Redüksiyon esnasında çözelti pH’ ının düşmesini engellemek için sürekli şekilde alkali hidroksit ilavesi gereklidir. Banyo pH’ ının 12 altına düşmesine izin verilirse çözeltinin kendiliğinden ayrışması gerçekleşebilir. Borhidrürlü banyoların yüksek pH’ larda çalışması nedeniyle, bu banyolar alüminyum gibi bazı malzemeler üzerinde kullanılamazlar (Gawrilov, 1979; Mallory ve Hadju, 1990).

Hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalara benzer şekilde borhidür kullanılan çözeltilerden elde edilen kaplamaların B oranı ve özellikleri de çözeltideki redükleyici miktarına bağlı olarak farklılık gösterir (Baudrand ve Bengston, 1995). Bu kaplamalardaki B miktarı genelde ağırlıkça %1-10 arasındadır. Ni-P kaplamalara benzer şekilde Ni-B kaplamaların yapısındaki amorf fazın miktarı da kaplamanın bor içeriği ile orantılı olarak değişir (Mallory ve Hadju, 1990).

2.2.2.3 Dimetilamin boran (DMAB) – $(CH_3)_2NH.BH_4$

Ni-B kaplamalar elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir diğer redükleyici dimetilamin borandır. Amin boranlar genellikle bor atomuna bağlı üç aktif hidrojeni bulunan kovalent bileşiklerdir. Bu bileşiklerin akımsız kaplamada ticari olarak kullanımı DMAB ile sınırlıdır. DMAB’nin nikel ile reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir.

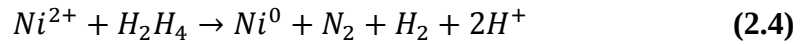


Aminoborlu banyolar çok geniş pH aralıklarında çalışırlar, ancak en uygun pH aralığı 6 – 9 olarak geçmektedir. Yine bu banyoların 30°C’ ye kadar inebilen uygulama sıcaklıkları mümkün olmasına rağmen en uygun sıcaklık aralığı 50 – 80 °C olarak bilinmektedir. Aminoborlu banyoların bu özellikleri dolayısıyla bu banyolar

metal olmayan yüzeylerin ve plastiklerin kaplanmasına oldukça uygundur. Kaplamanın bor içeriği ise yine banyo bileşenlerine ve çalışma koşullarına bağlı olarak % 0,1 – 5 aralığında değişir (Mallory ve Hadju, 1990; Riedel, 1991).

2.2.2.4 Hidrazin – H₂NNH₂

Akımsız nikel kaplama banyolarında redükleyici olarak kullanılan bir diğer bileşik ise hidrazindir. Hidrazin kullanımı ile %99,9 saflıkta nikel elde edilebilmesine karşın bu proses endüstriyel anlamda çok sınırlı kullanım alanı bulmuştur. Bunun nedeni hidrazin banyolarının kararlı olmamaları ve bu banyolar kullanılarak elde edilen kaplamaların özelliklerinin Ni-P ve Ni-B kaplamalar ile kıyaslanabilir düzeyde olmamasıdır. Hidrazin banyolarından elde edilen kaplamaların kırılgan olduğu ve korozyon dirençlerinin kötü olduğu bilinmektedir (Mallory ve Hadju, 1990; Riedel, 1991). Nikelin hidrazin ile redüksiyonu en basit şekli ile aşağıdaki gibi yazılabilir.



2.2.3 Kompleks oluşturmalar

Akımsız kaplama prosesi esnasında çözünmüş nikel iyonları su molekülleri ile etkileşim halindedir ve bu moleküller ile zayıf bağlar yapar. Bu tür kompleks nikel iyonları serbest nikel iyonu olarak adlandırılır. Örneğin Ni-P banyolarında bu serbest nikel iyonları, nikel fosfor ya da nikel hidroksit şeklinde çökelti oluşturabilirler. Oluşabilecek bu çökeltiler, çözeltinin kimyasal dengesini ve elde edilecek kaplamaların kalitesini direkt olarak etkilerler. Hatta bazı durumlarda kaplama çözeltisinin kendiliğinden ayrışmasına ve kullanılamaz hale gelmesine neden olabilirler. Genellikle organik asit ve bunların tuzlarından oluşan kompleks oluşturmalar reaksiyon için ortamda bulunan serbest nikel miktarının kontrol edilmesi ve banyoyu kararlı kılmak amacıyla ilave edilirler (Martyak ve McCaskie, 1996).

Kompleks oluşturmalar nikel kaplama hızını ve fosfor/bor içeriği, porozite ve iç gerilme gibi kaplama özelliklerini de etkiler. Düşük kararlılık sabitine sahip kompleks oluşturmalar maddeler uygulamada kaplama hızının artmasına neden olur. Kompleks oluşturmalar aynı zamanda tampon etkisi göstererek redüksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının sebep olacağı ani pH düşüşlerini engellemede de yardımcı olur. İlk zamanlarda kompleks oluşturmalar olarak glikolik asit, sitrik asit ve asetik asitler kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda ise süksinik, glutarik, laktik,

propiyonik ve aminoasetik asitlerle yapılmış banyolar mevcuttur. Amonyak, alkenolaminler, monokarboksil asitler, dikarboksil asitler, hidrokarboksil asitler ve bunların tuzları akımsız kaplama çözeltilerinde kompleks oluşturucu olarak yaygın şekilde kullanılan maddelerdir (Mallory ve Hadju, 1990; Wang ve diğ., 2003).

2.2.4 Hızlandırıcılar

Kaplama banyolarına eklenen kompleks oluşturucular kaplama hızını ekonomik açıdan kabul edilemeyecek oranda düşürürler. Bunun üstesinden gelmek için kaplama banyolarına hızlandırıcı adı verilen kimyasal maddelerin ilavesi sağlanır. Örneğin hipofosfit kullanılan banyolarda bu hızlandırıcılar, hipofosfit molekülündeki hidrojen ile fosfor arasındaki bağı gevşeterek katalitik yüzeyde daha kolay şekilde tutunmasını sağlarlar. Bu tür banyolarda en çok kullanılan hızlandırıcı süksinik asittir. Diğer karbonik asitler, çözünebilir florürler ve bazı solventlerin de hızlandırıcı olarak kullanımı mevcuttur (Baudrand, 1994; Riedel, 1991).

2.2.5 İnhibitörler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kaplamanın uygun bir hızda elde edilebilmesi için banyonun kabul edilebilir oranda kararlı veya kararsız olması gerekmektedir. Bu tür banyolarda çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı olarak kararsız hale geçmesi ile birlikte nikelin nikel fosfür (hipofosfitli çözeltilerde) veya nikel borür (bor içeren çözeltilerde) şeklinde çökmesine neden olur. Çökmenin temel nedeni banyoda kolloidal veya çok küçük boyutta katı nikel veya başka metal çekirdeklerinin bulunması veya oluşmasıdır. Bu parçacıkların yüksek alan/hacim oranına sahip olması, bu yüzeylerde redüklenmenin çok hızlı şekilde gerçekleşmesine ve banyonun çökmesine neden olur. Bu olaydan önce banyoda şiddetli bir gaz çıkışı meydana gelir ve siyah toz nikel açığa çıkar. Bu kararsızlığın sebepleri olarak banyonun bölgesel olarak fazla ısınması, redükleyicinin yüksek konsantrasyonda katılması ile banyoda yüksek redükleyici içeren bölgelerin oluşması, sistemdeki tozların yüzeyinde katalitik etki ile redüklenmenin başlaması ve banyoya redüksiyonu hızlandıran iz elementlerinin taşınması gibi faktörler gösterilebilir. Banyoların iyi bir şekilde kontrol altında tutulması, düzenli filtrasyonu ve karıştırılması bu sorunları büyük ölçüde gidermesine rağmen, riski en aza indirmek amacıyla bu banyolara inhibitör adı verilen katkı maddeleri ilave edilir. İnhibitör ilavesi kolloidal maddeler üzerinde redüklenmeyi engeller.

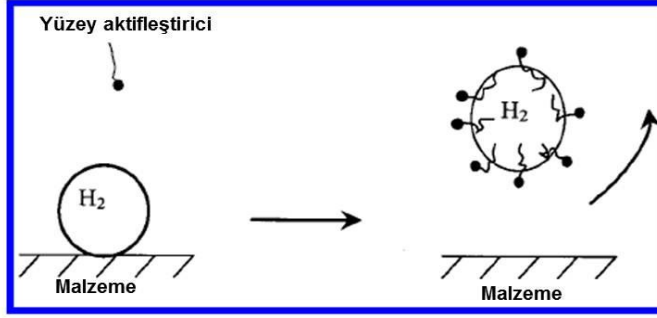
Hipofosfitli akımsız nikel kaplama banyolarında tioüre gibi kükürtlü bileşikler, molibdat veya iyodat gibi oksianyonlar ve kurşun, bizmut, kalay, kadmiyum gibi ağır metal iyonları olmak üzere üç tür inhibitör kullanılmaktadır. Son yıllarda ise, oleatlar ve bazı doymamış asitler gibi organik bileşenler kullanılmaya başlanmıştır. Borhidrür ve aminoborlu banyolarda ise selenyum ve talyum gibi organik kükürtlü bileşikler ve metaller inhibitör olarak kullanılmaktadır.

Kaplama banyolarına inhibitör ilavesi proses akışını olumlu yönde etkilemesine rağmen bazı durumlarda banyoya olumsuz etkileri ortaya çıkabilir. Çok düşük oranlarda bazı inhibitörler kaplama hızını veya kaplamanın parlaklığını artırıcı yönde etki yapabilirken, diğerleri - özellikle metal ve sülfür bileşenleri - iç gerilmeleri ve poroziteyi artırıcı etki yaratabilir ve sünekliliğin azalmasına sebep olabilir. Bu da kaplamanın korozyon ve aşınma direnci üzerinde olumsuz etki yapar. Ayrıca bazı durumlarda, bu etki reaksiyonu tamamen durduracak şekilde sonuçlar da verebilir (Baudrand, 1994; Mallory ve Hadju, 1990).

2.2.6 Yüzey aktifleştirici maddeler

Akımsız kaplama uygulamalarındaki en önemli sorunlardan biri, kaplama işlemi esnasında hidrojen çıkışına bağlı olarak kaplama yüzeyinde meydana gelen gözenek oluşumudur. Bu gözeneklerin oluşumu özellikle kaplamaların korozyon direnci üzerinde olumsuz etki yapar.

Kaplama sırasında çözeltinin karıştırılması ya da kaplama yapılan malzemenin döndürülmesi bu sorunu azaltma açısından faydalı olsa da tam anlamıyla bir çözüm olarak lanse edilemez. Yüzeyde oluşan bu gözeneklerin giderilmesi için banyo bileşimine uygun yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır. Kullanılacak bu maddeler kaplama esnasında malzeme yüzeyine tutunan hidrojen kabarcıklarının yüzeyden uzaklaştırılmasını sağlar. Akımsız nikel kaplama sistemleri çok çeşitli sayıda kimyasal reaksiyonun yer aldığı oldukça kompleks kombinasyonlar içerdiği için banyoya yüzey aktifleştirici madde ilavesinin bu reaksiyonları etkileyerek gözenek içermeyen kaplama elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bunun yanında akımsız nikel banyolarında kullanılan bazı yüzey aktifleştirici maddeler banyo sıcaklığının korunmasına ve çözeltinin buharlaşmasını engellemeye de yardımcı olur (Chen ve diğ., 2002; Kumar Bulasara ve diğ., 2012).



Şekil 2.1 : Yüzey aktifleştirici maddenin hidrojen molekülüne kenetlenmesi (Chen ve diğ., 2002).

2.2.7 Enerji

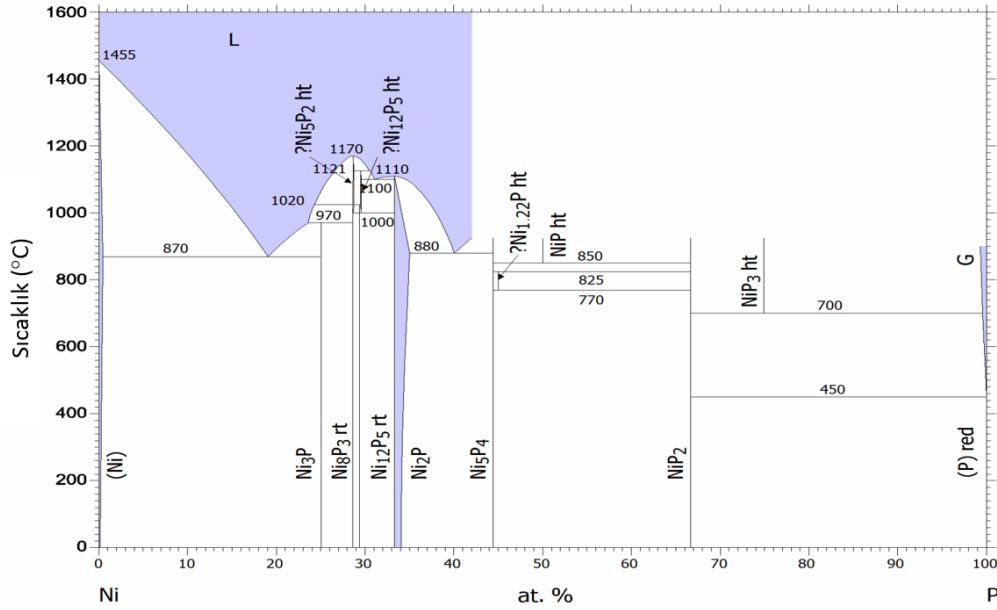
Akımsız nikel kaplama gibi katalitik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için enerji gereklidir ve bu enerji ısı yardımıyla sağlanır. Bir akımsız nikel kaplama çözeltisindeki enerji ya da ısı miktarı kaplamanın gerçekleşmesinde etkili olan en önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkar. Aynı zamanda bu enerji banyo kinetiği ve kaplama hızı üzerinde de etkilidir. Enerjinin kaplama banyosu üzerindeki göstergesi ise sıcaklıktır.

Asidik hipofosfitli banyolar üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça fazladır. Kaplama hızı 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda genellikle çok düşüktür ancak artan sıcaklıkla birlikte kaplama hızı da çok hızlı bir artış gösterir. Aynı şekilde bor içeren banyolarda da durum benzerdir. 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin bozunma olasılığı mevcuttur. Genel olarak borhidrür içerikli banyoların çalışma sıcaklığı 80 – 95°C arasında iken, aminoborlu banyolarda bu 60 – 70°C değerlerine kadar düşer (Baudrand, 1994; Çakır, 2001; Mallory ve Hadju, 1990).

2.3 Akımsız Nikel Kaplamaların Yapısı

Herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış akımsız nikel kaplamalar yarı kararlı aşırı doymuş alaşımlardır. Ni-P ve Ni-B sistemlerinin Şekil 2.2 ve Şekil 2.3' te yer alan denge faz diyagramlarından çevre koşullarında fosfor veya borun nikel içerisinde katı çözünürlük göstermediği açıkça görülmektedir. Bu durumda denge koşullarında alaşımların saf nikel ve intermetalik Ni₃P veya Ni₃B bileşiklerini içermesi beklenir. Ancak kaplama esnasında oluşan ortam koşulları bu intermetalik bileşenlerin oluşmasına olanak vermez. Çok ufak boyutlu kristallerin oluşması bile, nikel ile fosfor ya da bor arasındaki 1:3' lük sitokiyometrik orana ulaşmak için çok sayıda

atomun yüzey difüzyonu ile taşınmasına neden olur. Bu taşınma bir sonraki atom katmanı yerleşmeden oluşamayacağı için fosfor veya bor atomları nikel atomlarının arasında hapsolarak aşırı doymuş yapı oluşturur (Mallory ve Hadju, 1990).

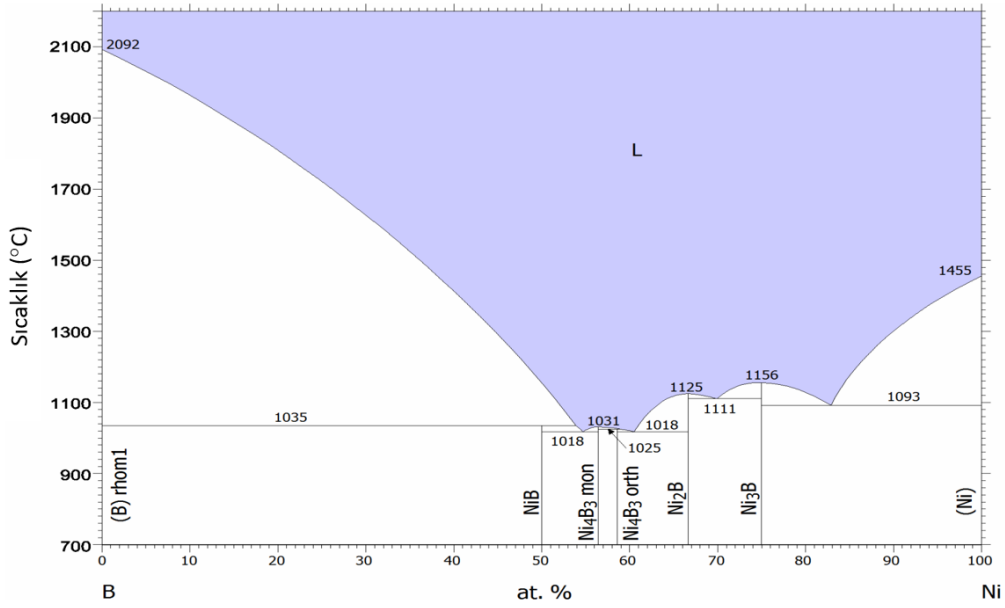


Şekil 2.2 : Ni - P denge faz diyagramı (Massalski ve Okamoto, 1990).

Nikel, her atomunun en yakın komşu sayısı 12 olan yüzey merkez kübik (YMK) bir yapıya sahiptir. Fosfor veya borun yapıya hapsolması ile bu atom diziliminin geniş yüzeyler üzerinde büyümesi olanaksız duruma gelir. YMK atom dizilimi içerisindeki malzeme hacmi tane olarak isimlendirilebilir. Akımsız nikel kaplamalarda tane boyutları oldukça küçüktür. YMK yapı bütünüyle elde edilemediği takdirde yapı bir sıvınıninkine benzer bir şekilde amorf olarak nitelendirilir (Mallory ve Hadju, 1990).

Akımsız nikel kaplamalar, yapılarında bulunan fosfor ve bor içeriğine göre isimlendirilirler. Ni-P kaplamalar fosfor içeriğine göre düşük fosforlu (1-3 ağırlık % P), orta fosforlu (4-7 ağırlık % P) ve yüksek fosforlu (7-14 ağırlık % P) olmak üzere üç temel sınıfa ayrılır. Yapıdaki fosfor oranı kaplamanın yoğunluk, yapı, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Genel olarak ağırlık %7'nin üzerinde fosfor içeren kaplamalar amorf yapıda iken bu bileşimin altındaki kaplamalar kristalin ya da mikrokristalin fazlar içerirler (Keong ve diğ., 2002). Ni-B kaplamalar ise yine yapısında bulunan bor miktarına göre düşük (0,2-1 ağırlık % B) ve yüksek borlu (3-5 ağırlık % B) olmak üzere ikiye ayrılır. Ni-B sistemlerinde de Ni-P kaplamalara benzer şekilde yüksek bor içeren kaplamaların amorf yapıda olması beklenir. Akımsız kaplama prosesinde, fosfor veya borun yapı içerisindeki segregasyonu elde edilen kaplamanın kristalliliğini belirler. Yeterli oranda fosfor ya da bor bulunması

durumunda nikel fazının çekirdeklenmesi önlenir ve amorf yapı elde edilir (Bellemare ve Vignati, 2000; Krishnaveni ve diğ., 2005)



Şekil 2.3 : Ni-B denge faz diyagramı (Massalski ve Okamoto, 1990).

2.4 Akımsız Kaplamaların Özellikleri

Daha önce de belirtildiği gibi akımsız nikel kaplamalar, hidrazinli banyolarla elde edilenler hariç, temelde nikel-fosfor veya nikel-bor alaşımlarıdır, bu nedenle elektrolitik yolla elde edilen nikel kaplamalardan farklı özellikler gösterirler. Kaplamaların özellikleri de elde edildikleri proses koşullarına bağlı olarak farklılıklar gösterir (Bellemare ve Vignati, 2000; Riedel, 1991). Ticari olarak kabul görmüş farklı akımsız nikel kaplama proseslerinin genel özellikleri Çizelge 2.2’ de özetlenmiştir.

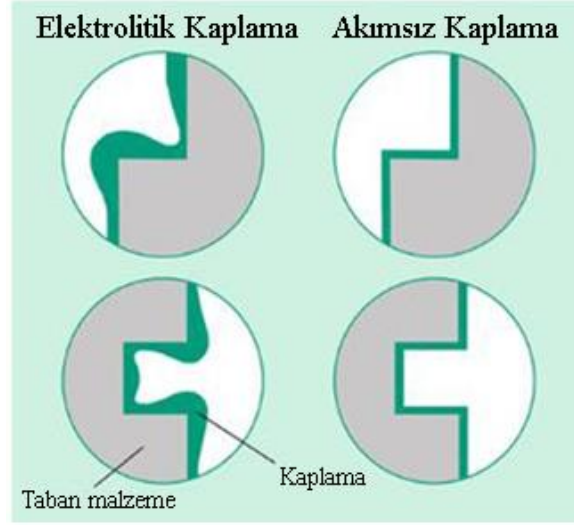
Çizelge 2.2 : Farklı akımsız nikel kaplama proseslerinin özellikleri (Bellemare ve Vignati, 2000).

Özellik	Yüksek Fosforlu	Orta Fosforlu	Düşük - Orta	Düşük Fosforlu	Düşük Borlu	Yüksek Borlu
% Fosfor veya Bor	10 - 13	7 - 9	4 - 6	1 - 3	0.2 - 1	3 - 5
Kaplama Yoğunluğu Aralığı (g/cm ³)	7.6 - 7.9	8.0 - 8.2	8.3 - 8.5	8.6 - 8.8	8.8	8.25
Kaplama Hızı (μ/s)	7.5 - 15	12 - 30	18 - 30	11 - 19	3 - 8	2 - 7
Kaplama Sonrası Sertlik (HK100)	450 - 525	500 - 600	625 - 750	725 - 800	600 - 700	650 - 750
Kaplama Sonrası Sertlik (Rockwell C -Rc)	41 - 46	45 - 51	53 - 59	57 - 61	51 - 56	54 - 59
Isıl İşlem Sonrası Sertlik (HK100)	850 - 950	850 - 1000	850 - 1100	900 - 1100	500 - 600	1100-1200
Kaplama Sonrası Taber Aşınma İndeksi (CS-10, 100 g)	22 - 24	16 - 20	10 - 14	7 - 12	7 - 9	3 - 10
Isıl Genleşme Katsayısı	8 - 10	10 - 15	11 - 14	12 - 15	-	-
Elektrik Direnci (μOhm-cm)	75 - 110	40 - 70	15 - 45	11232	44105	40 - 90
Termal İletkenlik (Cal/cm/saniye/°C)	0.01	0.012	0.016	0.015	-	-
Gerilme dayanımı (MPa)	650 - 900	800 - 1000	350 - 600	200 - 400	-	-
% Uzama	1 - 2.5	0.5 - 1	0.5 - 1	0.5 - 1.5	0.1 - 0.5	0.2
Elastisite Modülü (GPa)	55 - 70	50 - 65	45 - 65	55 - 65	-	120
Ergime aralığı (°C)	880 - 900	880 - 980	1100 - 1300	1250 - 1360	1350 - 1390	1040 - 1080
Kaplama sonrası manyetik karakteri	Manyetik değil	Kısmen manyetik	Manyetik	Manyetik	Zayıf Manyetik	-

2.4.1 Kaplama homojenliği ve kaplama hızı

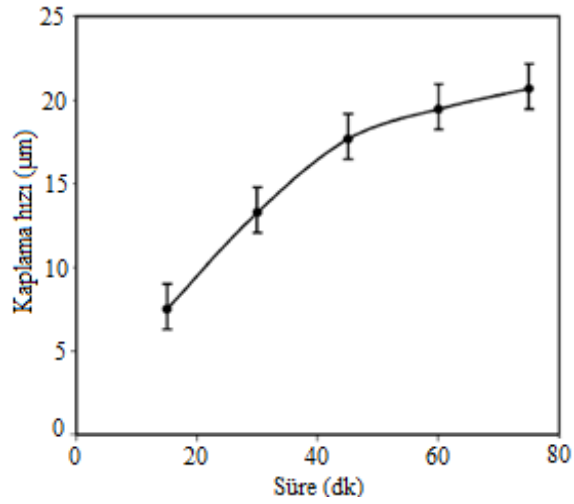
Akımsız nikel kaplama, kaplama banyosuyla temas halinde olan katalitik bir yüzeyin parça geometrisine bağlı olmaksızın homojen şekilde kaplanması şeklinde oluşan bir kimyasal redüksiyon prosesi şeklinde özetlenebilir. Elektrolitik kaplamada elde edilen kaplama, sisteme uygulanan akım yoğunluğunun parça üzerindeki dağılımına bağlı olarak şekillenir. Bu proseslerde karşılaşılan en büyük sorun, köşe ve akımın ulaşmasının zor olduğu kısımlarda normalden daha ince kaplamanın elde edilmesi,

parçanın bütünü açısından düşünüldüğünde homojen bir kaplama kalınlığının elde edilememesidir.



Şekil 2.4 : Elektrolitik kaplama ve akımsız nikel kaplama (Url-1).

Akımsız kaplamalarda böyle bir sorun söz konusu değildir. Kaplama kalınlığı, parçanın çözelti içerisinde kalma süresi, sıcaklık ve çözelti bileşimine bağlı olarak değişim gösterir. Bunun yanında kaplama hızı, banyoda kaplama işlemi gerçekleştikçe ortaya çıkan kimyasal yan ürünlerin etkisiyle zamanla düşüş gösterebilir. Bu yüzden, sürekli kaplama uygulamalarında çözeltilerin kontrolü ve gerekli analizlerin gerçekleştirilmesi son derece önemlidir. Bu analizler doğrultusunda belirli periyotlar halinde banyoya gerekli ilaveler yapılarak kaplamanın sürekliliği sağlanır (Bellemare ve Vignati, 2000). Literatürde akımsız kaplamaların genel özelliklerinin incelendiği birçok çalışmada kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama kalınlığında meydana gelen değişimler gözlenmiş ve banyoya ilave yapılmaması durumunda belirli bir süre sonrasında kaplama kalınlığındaki artışın lineer şekilde devam etmediği gözlemlenmiştir (Correa ve diğ., 2012; Gao ve diğ., 2010; Krishnaveni ve diğ., 2005).



Şekil 2.5 : Süre - kaplama hızı ilişkisi (Krishnaveni ve diğ., 2005).

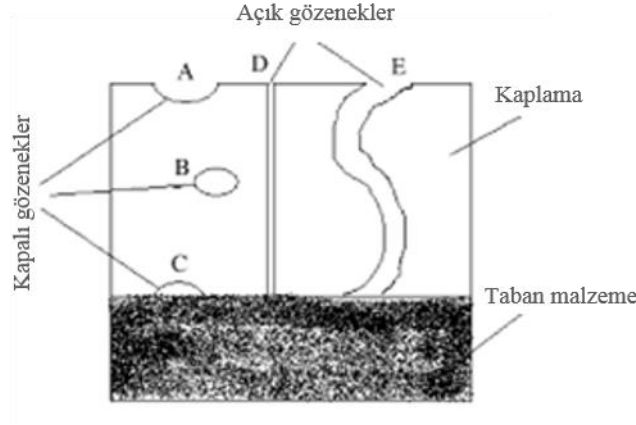
2.4.2 Kaplamaların fiziksel özellikleri

2.4.2.1 Yoğunluk

Oda sıcaklığında metalik nikelin yoğunluğu $8,9 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Akımsız nikel kaplamaların yoğunluğu, yapıda nikelin yanında bulunan fosfor ve bor miktarına bağlı olarak farklılık gösterir. Akımsız kaplamalarda yoğunluk değerleri genellikle $7,5 - 8,8 \text{ g/cm}^3$ arasında değişim gösterir. Yapıda bulunan fosfor veya bor miktarının artması kaplama yoğunluğunun azalmasına neden olur (Erbil, 2002).

2.4.2.2 Gözeneklilik

Akımsız nikel kaplamaların en önemli özelliği kaplanacak parçanın tamamı üzerinde homojen kaplama dağılımı elde edilmesidir. Bu nedenle akımsız kaplamalarda genellikle gözeneklilik çok düşüktür. Kaplama kalınlığının artması ile birlikte porozite miktarında azalma görülür. Bunun yanında yapıda artan fosfor veya bor miktarı da yine elde edilen kaplamadaki gözenek miktarının azalmasına olanak sağlar (Parkinson, 1997).



Şekil 2.6 : Kaplama yapısında oluşan poroziteler (Li ve diğ., 2006).

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi kaplama yapısında oluşan porozitelerin yapısı iki türde olabilir. A, B ve C noktalarında görülen kapalı porlar genellikle kaplama kalınlığı ve kaplama yapısındaki gerilme açısından olumsuz etki yaratabilir. D ve E noktalarında görülen açık porlar ise direkt olarak kaplamanın korozyon davranışını etkiler. Bu tür porlar genellikle taban malzeme kaynaklı sorunlardan ortaya çıkar. Kaplama işlemi öncesinde uygun ön temizleme aşamalarına tabi tutulmamış malzemelerde kaplama sırasında yüzeyde çözelti ile reaksiyon sırasında H_2 gazı oluşması ile birlikte bu noktada kaplama sürekli şekilde devam edemez ve homojen bir kaplama yapısı elde edilemez. Bu gibi nedenlerden dolayı oluşan poroziteler kaplamaların kullanımı esnasında çeşitli ve önemli sorunlara yol açabilir. Bu yüzden kaplama öncesinde uygulanan ön temizleme işlemleri, kaplama prosesinin başarılı şekilde gerçekleştirilmesi açısından son derece önemlidir (Li ve diğ., 2006; Ma ve diğ., 2011; Zarebidaki ve diğ., 2010).

2.4.2.3 Yapışma

Akımsız nikel kaplamaların özellikle metal taban malzemeler üzerindeki yapışması son derece iyidir. Demir, bakır, nikel ve bu metallerin alaşımları üzerinde akımsız nikel kaplamalar elektrolitik kaplamalara göre daha iyi yapışma özellikleri gösterirler. Paslanmaz çelik, yüksek karbonlu çelik ve çeşitli alüminyum alaşımlarının yapışma özelliği çeşitli ısıtım işlem uygulamaları ile de iyileştirilebilir (Krishnan ve diğ., 2006).

Akımsız kaplamaların adezyon özellikleri kaplama öncesinde gerçekleştirilen ön temizleme uygulamaları ile de doğrudan alakalıdır. Uygun ve başarılı bir ön temizleme işleminin ardından kaplama uygulanan alt malzemelerde daha iyi yapışma kuvveti elde edilir (Hajdu, 1990). Bazı durumlarda çözelti içerisindeki bileşenlerin

miktarlarının değiştirilmesi hem banyo kararlılığı hem de kaplamanın yapışma özellikleri açısından daha iyi sonuçlar ortaya koyabilir. Bunun yanında kaplama öncesi temizleme işlemlerindeki farklılıklar da yine aynı şekilde kaplamanın yapışma özelliklerini olumlu ya da olumsuz şekilde etkileyebilir (Liu ve Gao, 2006). Alüminyum gibi hava koşullarında çok hızlı oksitlenen malzemelerde kaplamanın direk alüminyum yüzeyi üzerinde elde edilmesi sonucunda çoğu zaman homojen bir yapı ve düzgün bir yapışma sağlanamaz. Bu gibi durumlarda yapışmanın sağlanması için kaplama öncesinde ilave bir katman gerekebilir. Zinkatlama alüminyum malzemelerde bu amaçla kullanılan bir prosestir (Delaunois ve Lienard, 2002; Hino ve diğ., 2009). Benzer şekilde bazı akımsız kaplama proseslerinde daha iyi yapışma ve kaplama büyümesi sağlayabilmek için tabana malzeme üzerine Watts banyosu kullanarak ince bir elektrolitik nikel katmanının kaplanması da çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir prosestir (Baskaran ve diğ., 2006; Gawrilov, 1979).

2.4.2.4 Ergime noktası

Elektrolitik kaplamalardan farklı olarak, akımsız nikel kaplamaların belli bir ergime noktası yoktur, bunun yerine bir ergime aralığı söz konusudur. Saf nikelin ergime noktası 1455 °C'dir. Akımsız nikel kaplamalarda, fosfor/bor içeriği arttıkça kaplama daha düşük sıcaklıklarda yumuşamaya başlar ve bu yumuşama ergimeye kadar devam eder. Ergime aralığı, fosfor/bor içeriğinin artmasıyla lineer olarak düşüş gösterir (Bellemare ve Vignati, 2000).

2.4.2.5 Elektriksel özellikler

Akımsız nikel alaşımlarının elektrik dirençleri saf nikel oranla daha yüksektir. Yüksek saflıktaki nikelin elektrik direnci $7,8 \times 10^{-6}$ ohm-cm' dir. Fosfor/bor oranıyla birlikte yapıdaki amorf fazların da artmasıyla kaplamanın elektrik direnci artış gösterir. Kaplamaların ısı işlem görmesi de elektrik direncini etkileyebilir. 150 °C' ye kadar düşen sıcaklıklarda, fiziksel olarak absorblanan hidrojenin serbest kalmasına bağlı olarak elektrik direncinde düşüş görülür. 250 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise fosfor/bor taşınması ve yapının fosfür/borür dönüşümleri sonucunda benzer şekilde bir düşüş söz konusudur (Çakır, 2001; Riedel, 1991).

2.4.2.6 Manyetik özellikler

Akımsız kaplamaların manyetik özellikleri yapılarına bağlı olarak farklılık gösterir. Kristalin yapıdaki kaplamalar ferromanyetik özellik gösterirken amorf yapıdaki kaplamalar tamamen manyetik değildir (Sugita ve Ueno, 1984).

Akımsız kaplamaların manyetik özelliklerinin gerekli olduğu kullanım alanlarından biri veri depolama endüstrisidir. Bu endüstrinin gerekliliklerini karşılamak için kaplamaların 250 – 320°C'lerde bir saatlik ısıtmanın ardından bile manyetik olmayan özellik göstermesi gereklidir. Bu da yalnızca yüksek fosfor içerikli (> %10,5) kaplamalarda sağlanabilir. Ancak yüksek fosfor içerikli tüm alaşımların aynı seviyede termomanyetik kararlılığı sağlayabilmesi söz konusu değildir. Kaplamanın performansı kaplama işlemi esnasındaki kimyasal formülasyona ve çözelti dinamiğine bağlıdır (Bellemare ve Vignati, 2000; Mallory ve Hadju, 1990).

Herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamış akımsız Ni-B kaplamalar kısmen ferromanyetik karakterlidir. Ni-B kaplamaların manyetik özellikleri de Ni-P kaplamalara benzer şekilde bor içeriği, tane boyutu ve yapının kristalliliğine göre farklılık gösterir (Baskaran ve diğ., 2006).

2.4.2.7 Termal özellikler

Akımsız kaplamaların termal iletkenlik ve termal kararlılığı yapılarında bulunan fosfor ve bor miktarına göre farklılık gösterir. Bunun yanında kullanılan taban malzemesi ve kaplama kalınlığı da bu özellikleri etkileyen parametreler arasındadır. Kaplamalara yapılacak ısıtma işlemlerin ardından termal özelliklerde iyileştirmeler sağlanabilir. Termal iletkenlik genel olarak kaplamanın elektrik iletkenliği ile doğru orantılı olarak değişim gösterir (Schlesinger, 2010; Zhao ve diğ., 2008)

Termal iletkenlik ve kararlılığı arttırmak için gerçekleştirilen bir diğer uygulama da yapıya üçüncü alaşım elementlerinin ilave edilmesidir. Akımsız kaplama yapısına W, Cu ve Ce gibi elementlerin katılması ile kaplamanın termal iletkenliğinin ve dayanımının arttırıldığı çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir (Tien ve Duh, 2004; Tsai ve diğ., 2001)

2.4.3 Kaplamaların mekanik özellikleri

2.4.3.1 İç gerilmeler

Kaplama yapısında oluşan iç gerilmeler yapının içinde bulunan hatalardan kaynaklı ya da taban malzeme ile akımsız nikelin termal genleşme katsayılarının farklılığına bağlı olarak oluşabilir. Taban malzemenin kaplamaya göre daha büyük genleşme katsayısına sahip olması durumunda çekme gerilmesi, aksi durumda basma gerilmesi oluşumu söz konusudur. Basma gerilmeleri taban malzemenin yorulma ömrünü arttırırken, çekme gerilmeleri bu ömrü kısaltır (Mallory ve Hadju, 1990). Akımsız kaplamalara ısıtıl işlem uygulanması çekme gerilmelerini arttırırken basma gerilmelerini azaltır, bu durum malzemelerin yorulma ömrü üzerinde önemli düşüşe neden olur (Berrios ve diğ., 1998).

Kaplamalardaki iç gerilmeler öncelikli olarak kaplama bileşimine, özellikle yapıdaki fosfor veya bor oranına bağlıdır. Yapıdaki fosfor veya borun artması ile birlikte çekme gerilmesinde azalma görülür ancak genel olarak bakıldığında yine de bu değerler çok düşük olarak nitelendirilemez. Akımsız Ni-B kaplamaların iç gerilme değeri Ni-P kaplamalara kıyasla daha fazladır. Kaplama kalınlığı, çözelti sıcaklığı ve bileşimi iç gerilmeleri etkileyen başlıca faktörler arasındadır. Özellikle ilk zamanlarında akımsız kaplamaların önemli sorunlarından biri olan hidrojen sıkışması da iç gerilme seviyesini yükseltebilir. Ancak son yıllardaki gelişmelerle birlikte bu sorun büyük ölçüde giderilmiştir (Baudrand, 1994; Riedel, 1991).

Çok yüksek miktardaki iç gerilmeler kaplamanın kullanımı sırasında, yorulma kaynaklı parçanın kırılması, kaplamanın yapışma özelliğini yitirmesi ve kaplama yapısında çatlak oluşumu gibi çok çeşitli sorunlara yol açabilir. Uygulama öncesinde iç gerilme seviyesinin kontrol edilmesi bahsi geçen uygulamanın sürekliliği açısından son derece önemlidir (Baudrand, 1994; Riedel, 1991).

2.4.3.2 Sertlik

Akımsız nikel kaplamaların en önemli mekanik özelliklerinden biri sahip oldukları sertlik değerleridir. Kaplama yapısında bulunan fosfor veya borun oranı sertlik değerini etkileyen parametrelerin başında gelir. Bunun yanında, daha yüksek sertlik değerlerine ulaşabilmek için kaplamalara çeşitli ısıtıl işlemler uygulanır. Bu

uygulamalarda, ısıtıl işlem sıcaklıkları ve süresi kaplama sertliğini belirleyen parametreler olarak karşımıza çıkar.

Ni-P kaplamalarda kaplamadaki fosfor içeriği arttıkça sertlik düşerken, Ni-B kaplamalarda artan bor içeriği ile birlikte sertlik de artar. Isıl işlem uygulamaları kaplama sertliğinde önemli artışlara olanak sağlar. Bunun sebebi ısıtıl işlem sırasında nikel borür/nikel fosfat ara bileşiklerin oluşmasıdır. Ni-P kaplamalarda sertlik değerleri 450-800 HV arasında iken, bu değerler uygun ısıtıl işlemlerle 850-1100 HV' lere kadar yükseltilebilir. Ni-B kaplamalar, Ni-P kaplamalara kıyasla daha sert bir yapıya sahiptir. Kaplama sonrası sertlikleri 550-750 HV arasında iken, uygulanan ısıtıl işlemlerin ardından 1200 HV değerlerine ulaşılabilir. Bu sertliklere ulaşmak için kullanılan ısıtıl işlem sıcaklıkları genel olarak 350-400°C arasındadır (Oraon ve diğ., 2008; Riedel, 1991; Zangeneh-Madar ve Monir Vaghefi, 2004).

Bazı uygulamalarda parçada çeşitli hasarlara neden olabileceği için yüksek ısıtıl işlem sıcaklıklarına çıkılamaz. Bu gibi durumlarda kaplamaların sertliğinin arttırılması için düşük sıcaklıklarda daha uzun süreli ısıtıl işlemlere başvurulur (Riedel, 1991). 200-300°C arasında gerçekleştirilen ve 30-40 haftayı bulan çok uzun süreli ısıtıl işlemlerin ardından 1700-2000 HV arası sertlik değerleri elde edilebilir. Belirtilen sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtıl işlemlere kıyasla daha ince nikel fosfat/borür dağılımı elde edilir (Baudrand, 1994).

Akımsız kaplamalarda sertliğin arttırılmasının bir diğ er yöntemi de yapıya üçüncü bir elementin ilave edilmesidir. Yüksek sertliğ e sahip W ve Mo gibi elementlerin Ni-P veya Ni-B kaplamaların yapısına katılması ile sertlik değerlerinde önemli artışlar elde edilebilir. Bu gibi üçüncü elementlerin yapıya katılması sertliğin yanı sıra aşınma ve korozyon davranışlarının da iyileştirilmesi adına özellikle son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda sıkça karşımıza çıkan bir yöntemdir (Balaraju ve Rajam, 2006; Boonyongmaneerat ve diğ., 2009; Hu ve diğ., 2006).

2.4.4 Kaplamaların korozyon özellikleri

Akımsız nikel kaplamanın üstün niteliğine ve mühendislik uygulamalarında spesifik olarak kullanılmasına olanak sağlayan en önemli özelliklerinden biri yüksek korozyon direncine sahip olmasıdır. Akımsız kaplamalar, düşük poroziteli yapıları ve kalınlıklarının homojen dağılımı sayesinde genel olarak elektrolitik kaplamalara göre daha iyi korozyon direnci gösterirler (Bekish ve diğ., 2010; Lo ve diğ., 1994).

Akımsız nikelin çoğu ortamda diğer metallere göre katodik olması dolayısıyla, korozyon özelliğinin kurban anot/katot mekanizmalarıyla iyileştirilmesi sağlanamaz. Akımsız nikel kaplama ile taban malzemenin tüm yüzeylerinin tamamen kaplanmasıyla birlikte, kaplama bu malzeme için eşsiz bir bariyer görevi görür ve böylece mükemmel bir korozyon koruması elde edilir. Kaplamanın yapısı korozyon korumasına son derece elverişli olmasına rağmen, bu korumanın kalitesini etkileyen birçok faktör mevcuttur. Taban malzemenin yapısı, bileşimi ve yüzey özellikleri, bu malzemeye uygulanan ön işlemler, kaplamanın bileşimi, yapısı ve kalınlığının yanı sıra kaplama sonrası uygulanan çeşitli işlemler ve malzemenin kullanılacağı ortamın korozif yapısı korozyon direncini belirleyen parametrelerin başında gelmektedir.

Tüm kaplamaların olduğu gibi akımsız nikel kaplamaların da sağlayacağı koruma öncelikle kaplanacak malzemenin yüzey kalitesine önemli ölçüde bağlıdır. Düzgün, az gözenekli olan yüzeyler; kaba ve çok gözenekli yüzeylere göre daha iyi performans gösterirler. Genellikle problemlerin kaynağına inildiği vakit karşımıza taban malzemenin gözenekli yapısıyla veya kaplama süreksizliğine sebep olabilecek yanlış ön işlem uygulamaları ile karşılaşıldığından dolayı, akımsız nikel kaplamaların korozyon koruması için kesin sınırlardan bahsetmek çoğu zaman yanıltıcı olabilir.

Kaplama sonrası işlemler de malzemenin korozyon performansı üzerinde etkili olabilir. Daha yüksek sertliklere ulaşmak için uygulanan yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri (>400°C) sonucunda kaplama katmanında çatlaklar oluşabilir ve bu çatlaklar korozyon oluşumu için olası hata noktaları olarak karşımıza çıkarak kaplamanın korozyon direncini olumsuz yönde etkiler. Diğer taraftan yağ, cila ve vernik gibi bütünüleyici kaplamalar korozyon direnci açısından yardımcı özellik gösterebilirler. Alüminyum gibi bazı taban malzemeler üzerinde ise kaplama sonrası gerçekleştirilecek bir pasivasyon işlemi ile korozyon performansının iyileştirilmesi gerçekleştirilebilir.

Bir kaplamanın korozyona karşı direnci basit olarak o kaplamanın ataklar karşısında göstereceği direnç olarak ifade edilebilir. Akımsız nikel kaplamalar birçok sert ortamda çok iyi korozyon direnci gösterirler. Kaplamanın az poroziteli yapısı ve birçok kimyasala ve atmosfer koşullarına karşı dirençli olması, bu kaplamayı korozyon koruması uygulamaları için ideal kılmaktadır (Baudrand, 1994; Bellemare ve Vignati, 2000).

Akımsız kaplamaların korozyon özellikleri üzerinde ısıtılmanın etkisi işlemin uygulandığı sıcaklığa göre farklılık gösterir. Düşük sıcaklıklarda (150 – 200°C) gerçekleştirilen ısıtılmanın korozyon özellikleri üzerindeki etkisi azdır. 300 – 450°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen ısıtılma işlemleri kaplamanın korozyon direncini olumsuz yönde etkiler. Bunun sebebi yapıda oluşan gerilmeler ve mikro çatlaklardır. Isıtılma işlem sonrasında yapıda oluşan kristalin fazların da kaplamanın korozyon direncini olumsuz yönde etkileyen faktörlerden biri olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtılma işlem uygulamalarının yapının kristalleşmesine ve korozyon başlangıcı için aktif bölgeler olan tane sınırlarının artmasına olanak sağladığı için bu sonucun ortaya çıkması beklenen bir durumdur (Narayanan ve Seshadri, 2004; Parker, 1981).

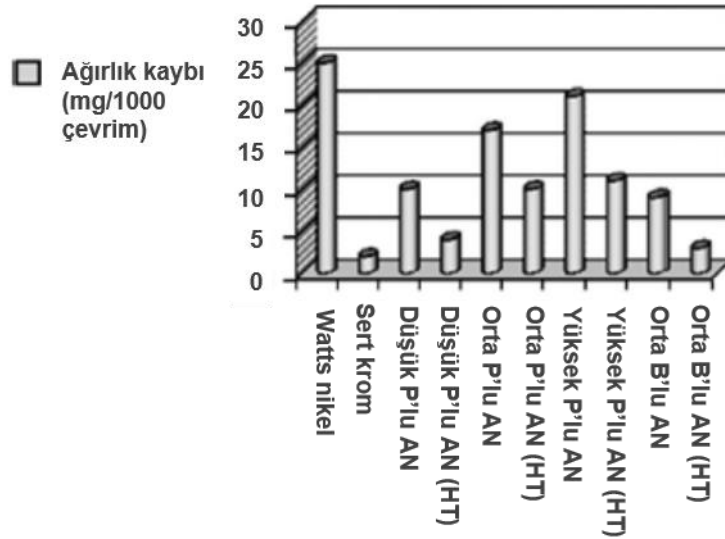
2.4.5 Kaplamaların aşınma özellikleri

Akımsız nikel kaplamaların kullanımını yaygınlaştıran en önemli nedenlerden biri yüksek korozyon dirençlerine sahip olmalarının yanı sıra çok iyi aşınma direnci göstermeleridir. Akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik ve doğal kayganlıklarından dolayı çok iyi aşınma direnci gösterirler. Yüksek aşınma direnci hem ısıtılma işlem uygulanmamış durumda hem de ısıtılma işlem uygulaması sonrası geçerlidir (Palaniappa ve Seshadri, 2008).

Düşük aşınma direncine sahip, alüminyum gibi, diğer malzemelere oranla daha yumuşak olan malzemelerde bile akımsız nikel kaplama yoluyla aşınma direnci yüksek yüzeyler elde edilebilir. Aynı zamanda kaplama ile elde edilen yüzeylerin aşınma dirençleri PTFE, SiC ya da BN gibi bileşiklerin katkısıyla kompozit kaplama ya da W, Mo gibi üçüncü elementlerin ilavesi ile alaşım kaplama oluşturularak da iyileştirilebilir (Çakır, 2001; Riedel, 1991).

Akımsız kaplamaların sertliğinin yapıdaki fosfor/bor miktarı ve uygulanan ısıtılma işlemleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Genel olarak bakıldığında düşük fosforlu akımsız Ni-P kaplamaların aşınma dayanımı yüksek fosfor içerikli kaplamalara oranla daha iyidir. Artan ısıtılma işlem sıcaklığı ile birlikte kaplamaların aşınma dirençlerinde de artış görülür. Bu artış ısıtılma işlemi ile birlikte yapıda oluşan Ni₃P bileşiklerinin çökmesi akabinde kaplamanın sertliğinde meydana gelen artış ile ilişkilendirilebilir. Ancak bu ısıtılma işlemleri bazı durumlarda kaplamanın korozyon

dayanımı üzerinde olumsuz etki de yaratabilir (Mallory ve Hadju, 1990; Yu ve Zhang, 1993).



Şekil 2.7 : Çeşitli kaplamaların Taber aşınma endeksleri (Sudagar ve diğ., 2013).

Akımsız Ni-B kaplamaların öne çıkan en önemli özelliği mükemmel aşınma direncine sahip olmalarıdır ve Ni-P kaplamalara kıyasla çok daha iyi aşınma direnci gösterirler. Bunun sebebi öncelikli olarak yapıda bulunan borun katı yağlayıcı olarak davranmasıdır. Bunun yanında Ni-B kaplamalardaki karnabahar benzeri yapı karışıt yüzeyle temas oranını %70'lere kadar düşürebilir ve karşılıklı sürtünmeyi minimuma indirir. Isıl işlem görmüş Ni-B kaplamaların sert krom kaplamalar ile kıyaslanacak seviyede aşınma direncine sahip oldukları bilinmektedir (Narayanan ve diğ., 2003; Sudagar ve diğ., 2013).

Tatmin edici bir aşınma davranışı elde edebilmek için kaplama ile taban malzeme arasındaki yapışmanın iyi olması son derece önemlidir. Akımsız kaplamanın daha iyi desteklenebilmesi için bu tür uygulamalarda sert taban malzemeler seçilmelidir. Optimum aşınma performansına ulaşabilmek için kaplamanın temas yüzeyinin çok iyi parlatılmış olması ve uygun koşullarda yağlama yapılması gereklidir (Baudrand, 1994; Riedel, 1991).

2.5 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları

Akımsız nikel kaplama uygulamaları, son 50 yıllık süreç içerisinde ticari anlamda çok önemli aşama kaydetmiştir. Kaplamanın şekle bağlı olmaksızın yalıtkan

malzemeler dâhil tüm malzemeler üzerine uygulanabilmesinin yanı sıra yüksek korozyon ve aşınma dirençlerine sahip olması, akımsız nikel kaplamayı endüstride belirli alanlarda rakipsiz ve birçok alanda da diğer kaplamalarla karşılaştırıldığında tercih edilir konuma getirmiştir.

Akımsız nikel kaplamanın diğer kaplama türlerine kıyasla artan bu öneminin nedenleri kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Akımsız nikel kaplama ile yalıtkan malzemeler spesifik ve/veya dekoratif amaçlı olarak metal veya metal alaşımı şeklinde kaplanabilir.
- Alüminyum veya çelik gibi kolay reaksiyon verebilen alt malzemelerin akımsız nikel kaplama uygulaması ile yüzey özellikleri iyileştirilebilir.
- Düşük aşınma direncine sahip, nispeten yumuşak alt malzemelere akımsız nikel kaplama uygulaması ile sert ve aşınmaya karşı dirençli yüzeyler elde edilebilir.
- Birçok durumda, sert krom kaplama yerine akımsız nikel kaplama kullanılması avantajlı olabilir. Bu durum özellikle iç kaplamalarda, kompleks şekilli parçaların kaplanmasında ve sert krom kaplamanın ardından mekanik işlemeye gereksinim duyulan durumlarda geçerlidir.
- Bazı alt malzemelerin akımsız nikel kaplama ile lehimlenebilirlik özellikleri iyileştirilebilir.

Akımsız nikel kaplamanın uygulama alanları genel olarak kaplamaların kullanıldığı endüstriyel sektörlerle göre sınıflandırılır. Aynı zamanda bu sınıflandırma kaplamanın yapıldığı alt malzeme türüne göre de gerçekleştirilebilir. Plastik, çelik, paslanmaz çelik, alüminyum ve alaşımları, bakır alaşımları gibi yaygın olarak kullanılan malzemeler bu sınıflandırmanın temelinde yer alır (Colaruotolo ve Tramontana, 1990; Parkinson, 1997).

2.5.1 Otomotiv

Otomotiv endüstrisi akımsız nikel kaplamanın sağlamış olduğu tüm avantajlardan faydalanmaktadır. Kaplama homojenliği, korozyon direnci, kayganlık ve aşınma direnci gibi üstün özellikler, akımsız nikel kaplamanın bu endüstride her geçen gün daha fazla kullanılmasına olanak tanımaktadır. Kaplama işlemi parçalara fonksiyonel özellikler kazandırmanın yanında dekoratif amaçlı olarak da gerçekleştirilir. Düşük maliyetli malzemelerden akımsız nikel kaplama yardımıyla istenilen spesifik özelliklere yanıt verecek yüzeyler elde edilmesinin yanı sıra tüm bu işlemlerin çok

uygun maliyete elde edilmesi otomobil üreticilerinin üretimde bu kaplamayı tercih etmelerinin başlıca sebepleridir. (Baudrand ve Durkin, 1998) .

Otomotiv endüstrisinde çok sayıda akımsız kaplama uygulaması mevcuttur. Kaplama genellikle soğutucu bloklar, pistonlar, motor yatakları, istavroz dişlileri, senkromeç bileziği, karbüratör ve egzoz sistemleri gibi çelik ve alüminyum parçalarda performansı arttırmak için kullanılır. Tekerlek silindirleri, direksiyon kolon bağlantıları, hava yastığı bileşenleri ve aktarma elemanları akımsız nikel kaplama uygulanan diğer otomotiv parçalarıdır (Baudrand ve Durkin, 1998; Parkinson, 1997). Bunun yanında kaplamaların, taşınabilir yakıt depolarında başarılı bir şekilde kullanılabileceği de gösterilmiştir (Mccaskie ve Redding, 2008).



(a)



(b)

Şekil 2.8 : Akımsız nikel kaplamalı (a) istavroz dişli mili (b) taşınabilir yakıt deposu.

Aynı zamanda akımsız nikelin alt iletken katman olarak kaplanması da yaygın kullanımı olan bir uygulamadır. Alüminyum tekerlekler ve iç donanım gibi birçok dekoratif uygulamada, akımsız nikel ile iletkenlik özelliği sağlanan ilk katmanın üzerine istenilen özelliğe göre bakır/nikel/krom üst katman olarak kaplanabilir.

Diferansiyel istavroz dişlileri, çeşitli miller ve contaların akımsız nikel kaplanması, bu kaplamanın kayganlık, aşınma direnci ve parçaların birbirine yapışmasını engelleyici nitelikler sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılır. Fren pistonları parlak orta fosforlu akımsız nikel ile kaplanır, sertlik ve aşınma dirençlerini arttırmak için ısıtılmalı işleme tabi tutulurlar. Bu pistonların yüzeylerinin çok parlak olması istenir, bunun asıl amacı ise parlak yüzeyin sürtünmeyi minimuma indirmesidir.

Otomotiv endüstrisinde akımsız nikel kaplamanın gelecekteki uygulamalarında genellikle teflon (PTFE), bor nitrit ve silikon karbür gibi kompozit akımsız nikel kaplamaların yer alması beklenmektedir. Otomobillerde yakıt pili teknolojisinin

artan kullanımı ve önemi gelecek vaat ederken, bu teknoloji içerisinde akımsız nikelin de önemli bir yer edinmesi beklenmektedir (Baudrand ve Durkin, 1998; Parkinson, 1997).

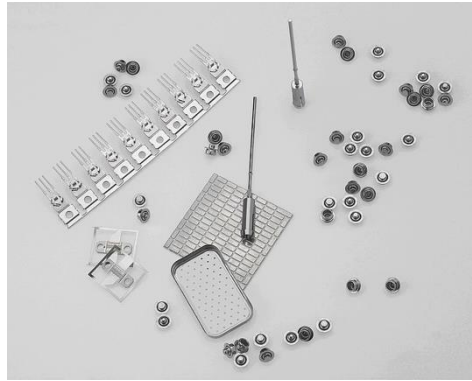
2.5.2 Elektrik – elektronik

Elektrik – elektronik sektörünün akımsız nikel kaplamanın kullanıldığı en geniş ve en farklı ürün yelpazesine sahip olan alandır ve uygulamalarda kullanımı her geçen gün artmaktadır. Kaplamaların manyetik özellikleri, korozyon direnci ve lehimlenebilirliği elektronik uygulamalarındaki başarısında pay sahibi olan başlıca özelliklerdir.

Kaplama yapılan ürünlerin başında bilgisayar depolama aygıtlarının birçoğunda yer alan alüminyum hafıza diskleri gelmektedir (Şekil 2.9a). Bu ürünlerde yüksek fosfor içerikli akımsız nikel parlak alüminyum alt malzeme üzerine kaplanır. Kaplamanın homojenliği, manyetik olmayan karakteri, son derece düzgün ve hatasız yapısı bu alanda kullanımının artmasına olanak sağlamıştır. Akımsız nikel kaplama uygulaması son 20 yıllık süreç içerisinde gelişen teknoloji ile birlikte birçok kez farklı olumsuzluklarla karşılaşsa da her defasında bu sorunların üstesinden gelmeyi başararak endüstrideki konumunu en güvenilir ve uygun maliyetli teknoloji olarak korumayı başarmıştır (Duffek ve diğ., 1990; Liu ve diğ., 2006).



(a)



(b)

Şekil 2.9 : Akımsız nikel kaplamalı (a) hafıza diskli (b) çeşitli elektronik parçalar.

Isı alıcılar, yarı iletken paketler ve batarya bileşenleri akımsız nikel prosesinin bu sektörde yaygın olarak kullanıldığı diğer uygulama alanlarına örneklerdir. Çeşitli alüminyum ve çinko kalıp döküm parçalar korozyon ve aşınma dirençlerinin iyileştirilmesi için akımsız nikel ile kaplanırlar. Bu tür uygulamalarda da yine kaplama homojenliği, elektriksel iletkenlik ve lehimlenebilirlik diğer önemli

özellikler olarak öne çıkmaktadır. Uygulama dâhilindeki bazı elektronik parçalar Şekil 2.9b’ de gösterilmektedir (Parkinson, 1997).

Mikrodalga bileşenlerinin kaplanması da yine son yıllarda oldukça önem kazanan bir diğer uygulama alanıdır. Kompleks şekilli ve derin girintilere sahip bileşenlerde, alüminyum üzerine ve elektrolitik gümüş ya da kalay ile kaplanmış üst katmanların altına akımsız nikel kaplama ile yüksek korozyon direncine sahip koruyucu bir film tabakası elde edilir.

Baskılı devre kartları, akımsız kaplamaların yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biridir. Lehimlenebilirlik ve difüzyon bariyeri karakterleri kaplamaların bu sektörde kullanımı sağlayan özelliklerinin başında gelmektedir. Özellikle son yıllarda akımsız kaplamaların bu alandaki kullanımı ile ilgili çok kapsamlı ve çeşitli çalışmalar yürütülmektedir (Stone, 1990).

2.5.3 Uçak – uzay

Tasarım mühendisleri akımsız nikel kaplamanın sağladığı spesifik özellikleri uçak - uzay endüstrisinde kullanılabilirlik açısından çok cazip bulmuşlardır. Bu sektörün diğer sektörlere oranla çok daha fazla ayrıntıda odaklanması ve hassas kıstaslara dayanması, akımsız nikel kaplamanın sektörde yer edinme ve gelişme aşamasının da daha yavaş ilerlemesine neden olmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 2.10 : Akımsız kaplama kullanılan (a) iniş takımları (b) türbin kanatları.

Yıllar süresince gerçekleştirilen testler ve çeşitli uygulamalar, akımsız nikel kaplamanın ne zaman ve ne şekilde gerçekleştirebileceğinin daha iyi şekilde anlaşılmasına olanak sağlamıştır. Akımsız nikel kaplama motor montajları, servo valfları, iniş takımları, türbin kanatları ve benzeri parçalarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Jet motorlarının kompresör ve stator bileşenlerinde akımsız nikel kaplama

tekniki yıllardır başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplanan bileşenlerin çoğu yüksek nikel içerikli alaşım malzemeler veya titanyumdur. Akımsız nikel kaplamanın bu alanda güvenilir ve kabul edilir şekilde uygulamalarının gerçekleştirilmesi için kapsamlı testler uygulanmalıdır.

Akımsız nikel kaplamanın uçak – uzay sektöründeki kullanımında avantaj sağlayan bir diğer özelliği de sert krom kaplamanın aksine, basma gerilmeli yüksek fosforlu kaplamaların bu sektörde kullanılan kritik bileşenlerin yorulma gerilmeleri üzerinde olumsuz etkide bulunmamalarıdır (Colaruotolo ve Tramontana, 1990; Parkinson, 1997).

2.5.4 Kimya

Bu uygulama alanındaki gerekliliklerin başında homojen kalınlık ve korozyon direncinin yanında ürünün saflığı da gelmektedir. Uygulamanın başarılı şekilde sonuçlanmasında uygulamaya elverişli akımsız nikel kaplama prosesinin seçimi çok önemli bir adım teşkil eder. Bu alanda yapılan yakın zamanlı çalışmalar, spesifik ortam şartlarında kaplamanın fosfor içeriğinin prosesin tüm performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Akımsız kaplamaların kimya endüstrisinde yoğun olarak kullanılmasının temel nedenlerinin başında çok iyi korozyon özellikleri göstermesi gelir. Kaplama homojenliği ve saflığı da bu sektörde karşımıza çıkan önemli kriterlerdir. Kullanım alanında başarıya ulaşılmasında uygulamaya elverişli akımsız nikel kaplama prosesinin seçimi son derece önemlidir. Bu noktada da kaplama içeriğindeki fosfor/bor miktarı önemli rol oynar (Colaruotolo ve Tramontana, 1990; Parkinson, 1997).

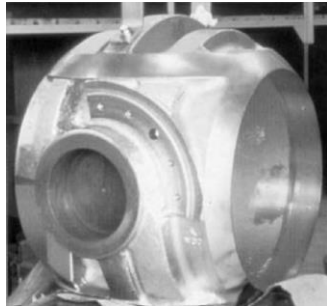


Şekil 2.11 : Kimya sektöründe kullanılan akımsız nikel kaplamalı çeşitli parçalar.

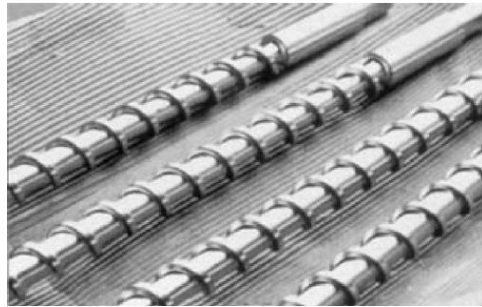
Kimya sanayiinde kompresörler, pompalar ve vanalar gibi çeşitli parçaların yanı sıra damıtma aygıtları ve soğutucularda akımsız nikel yaygın olarak kullanılır. Kimyasalların taşınması ve kontrolü gibi uygulamalarda da bu teknikten faydalanılmaktadır. Akımsız kaplama uygulaması, yüksek maliyetli alaşımların kullanıldığı çeşitli alanlarda aynı özellikler daha uygun fiyatlara elde edilebilmektedir.

2.5.5 Petrol ve doğalgaz

Petrol ve gaz endüstrisi özellikle son 25 yıl içerisinde, akımsız nikel kaplamanın uygulanabilirliğinin ispatlandığı bir sektör haline gelmiştir. Daha ucuz malzemelerden üretilen küresel vanalar, ısı dönüştürücüleri, pompalar, kuyu sondaj motoru milleri vb. malzemelerin yüksek fosfor içerikli akımsız nikel ile kaplanmasıyla istenilen özelliklere ulaşılmıştır. Kaplamanın homojen yapısının yanında sert ortamlardaki korozyon direnci ve erozyonlu aşınma direnci, akımsız nikel kaplamanın bu sektördeki hâkim durumunu korumasına imkân sağlayacaktır (Parkinson, 1997).



(a)



(b)

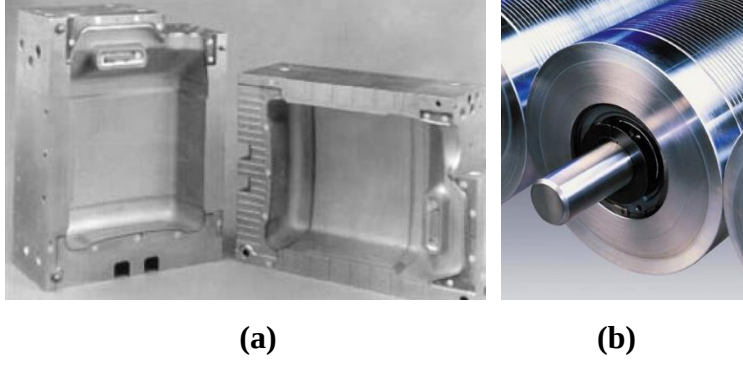
Şekil 2.12 : Akımsız nikel kaplı (a) küresel vana (b) sondaj motoru mili.

2.5.6 Diğer uygulama alanları

Gıda, kalıp üretimi, döküm, yalıtkan malzemeler üzerine kaplama ve baskı endüstrisi akımsız nikel kaplama kullanımının önem teşkil ettiği diğer sektörler olarak gösterilebilir.

Döküm sektöründe kaplamanın aşınma direnci ve kullanılan reçinelere yapışmama gibi özelliklerinden faydalanılır. Cam, seramik ve plastik gibi birçok endüstride kalıpların aşınma ve korozyon özelliklerini iyileştirmek adına akımsız kaplama uygulamaları gerçekleştirilir. Baskı endüstrisinde makaraların kaplanması için kullanılırken tekstil uygulamalarında lifleri ile etkileşimde olan parçaların aşınmasını

azaltmak için uygulanırlar. Testere zincir ve bıçakları gibi çok sayıda endüstriyel ekipman, aşınma ve korozyonu azaltmak için düzenli aralıklarla akımsız nikel kaplanır. Gıda sektöründe de paketleme ekipmanları ve kalıplar gibi çeşitli uygulamalarda da ilgili kaplamalar kullanılmaktadır (Parkinson, 1997).



Şekil 2.13 : Akımsız nikel kaplı (a) kalıplar (b) baskı devreleri.

Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarındaki uygulama örnekleri ve bu uygulamalarda tercih edilme nedenleri Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarında tipik uygulama örnekleri (Çakır, 2001).

Uygulama alanı	Alt metal	Kalınlık (µm)	Tercih nedeni	Uygulama alanı	Alt metal	Kalınlık (µm)	Tercih nedeni
Elektrik - Elektronik				<i>Petrol ve gaz üretimi</i>			
Bağlama elemanları	çelik/alüminyum	2-30	L,TD	<i>Vanalar</i>	çelik	30-100	G,KD,A
Kontaklar	değişik	20-30	KD,A,L	<i>Yangın boruları</i>	çelik	30-80	G,KD,A
Hafıza diskleri	alüminyum	8-30	KD,TD,A	<i>Petrol saha aletleri</i>	çelik	70-90	KD,K,A
Şasiler	alüminyum/çelik	5-15	KD,L	<i>Borular</i>	çelik	50-100	G,KD,A
Plastik gövde	plastik	0.5-0.8	EMI	<i>Hidrolik sistemler</i>	çelik	70-90	KD,K,A
Değişik parçalar	çelik	2-20	KD,L	<i>Pompa ve parçaları</i>	çelik/alaşım	50-90	KD,K,A,G
Kimya Sanayi				<i>Plastik</i>			
Pompa ve parçaları	çelik/dökme demir	60-100	KD,K,A	<i>Kalıplar</i>	çelik	40-60	KD,A
Basınçlı kaplar	çelik	40-100	KD,K	<i>Ekstrüzyon kalıpları</i>	çelik	15-30	KD,K,A
Fitre ve elemanları	çelik	20-30	KD,K,A	<i>Madencilik</i>			
Vanalar	paslanmaz çelik	20-30	KD,KAG	<i>Hidrolik silindirler</i>	çelik	30-100	KD,A
Değişik vanalar	çelik	60-80	KD,A	<i>Matkaplar</i>	çelik	10-50	KD,A
Depolar	çelik	40-60	K,KD	<i>Konveyörler</i>	çelik	15-50	KD,A
Uzay-Uçak				<i>Basım</i>			
İniş takımları	alüminyum	20-50	TD,KD	<i>Baskı silindirleri</i>	çelik	70-150	A,S,KD
Hidrolik elemanlar	çelik	25-40	A,KD	<i>Baskı yatağı</i>	çelik/dökme demir	35-50	KD,A,S
Kompresör kanatları	alaşım	25-40	KD,A	<i>Tıbbi aletler</i>			
Akslar ve şaftlar	çelik	25-30	KD,A,TD	<i>Ameliyat ekipmanları</i>	değişik çelik	25-30	KD,K
Motor yatakları	alaşım	15-40	A	<i>Tekstil</i>			
Borular	bakır/çelik	15-30	KD,A	<i>Eğirici</i>	paslanmaz çelik	20-50	KD,A
Tanklar, kaplar	değişik	15-30	K,KD	<i>İğneler</i>	çelik	20-50	A
Otomotiv-Makine				<i>Makaslar</i>	çelik	10-20	*
Isı değiştiricileri	alüminyum	10-20	K,KD,L	<i>Besleyici ve kılavuz</i>	çelik	35-40	KD,AS
Yakıt enjektörleri	çelik	25-40	K,KD,A	<i>Optik ve hassas alet</i>			
Transmisyon mili	çelik	20-30	A	<i>Metal aynalar</i>	alüminyum	150-200	KD,A
Hidrolik gövdesi	çelik	25-30	KD,A	<i>Değişik küçük parçalar</i>	çelik/alüminyum	15-30	KD,A
Freze tezgah parçası	çelik	30-50	S,A	<i>Bağlantı elemanları</i>	çelik/bakır	10-25	KD,A
Bağlantı elemanları	çelik/dökme demir	30-80	KD,A,K	Tercih nedenleri TD: Kaplamanın her yanda aynı kalınlıkta oluşu, tekdüzeliği KD: Korozyon direnci K: Kimyasal ortama dayanıklılık A: Aşınma direnci S: Sertlik D: Süneklik L:Lehimlenebilirlik EMI: Elektromanyetik antiferans zırhı G: Yapışmaya (galling) direnç			
Dışlı ve kutusu	çelik	25-30	A				
Gıda							
Et çengelleri	çelik	25-30	KD				
Konveyör zinciri	çelik	30-50	KD,A				
Besleyici	çelik	25-50	KD,A				
Hamur kançıları	çelik	25-30	A,G,KD				
Isıtma-soğutma el.	çelik	20-40	KD,K				
Denizcilik							
Teçhizat	çelik/pirinç	25-40	KD				

3. TUNGSTEN (W) KATKILI AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında Ni-P ve Ni-B kaplamaların yanı sıra akımsız Ni-B kaplama banyosuna uygun miktar ve şekilde W ilavesi ile elde edilen Ni-W-B kaplamalar da kullanılmıştır. Bu kısımda, ilgili kaplama sistemlerinde W katkısının kaplama özellikleri üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılması için tungsten metalinin genel özellikleri, elektrolitik ve akımsız nikel kaplamalara ilavesi durumunda ortaya çıkan değişimler hakkındaki mevcut literatür çalışmaları özetlenmiştir.

3.1 Tungsten Metali

Tungsten, beyazımsı gri renkli eşsiz özelliklere sahip bir metaldir. Geçiş elementlerinden biri olan tungstenin atom numarası 74, atom ağırlığı 184 ve yoğunluğu $19,3 \text{ gr/cm}^3$ tür. $3422 \pm 15^\circ\text{C}$ ile elementler arasında en yüksek ergime noktasına sahiptir. Yüksek sertlik, yüksek gerilme dayanımı, iyi elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma, darbe ve korozyona karşı dirençli olması tungsteni önemli kılan özelliklerin başında gelmektedir.

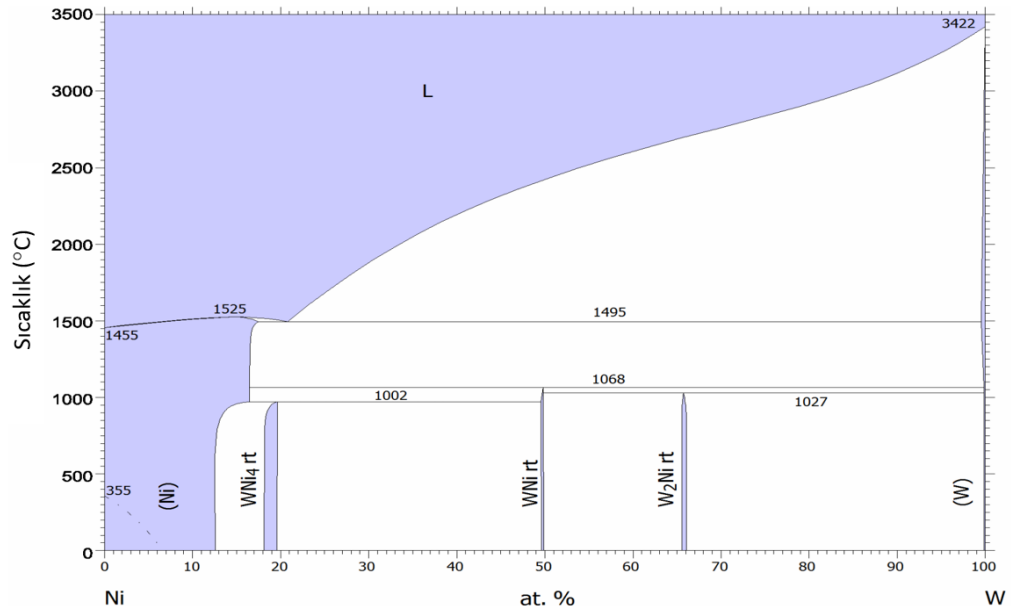
Tungstenin çok geniş ticari, endüstriyel ve askeri uygulama alanları mevcuttur. Saf tungsten vakumda ve asal gazlar içinde 2400°C ' ye kadar dayanıklılığını korur ve bu özelliği sayesinde elektrik ampullerinde, elektrik bağlantı yerlerinde ve x- ışını tüplerinde kullanımı mevcuttur. Tungsten alaşımları (Cr, Ni, V, Co, Mo ile yapılan alaşımlar) yüksek devirli kesme takımları, valf, yay ve buji üretiminde, metalik tungsten ise galvanometre, teleskop, yay, jilet, piyano teli, metal aynası, ısıtma elemanı ve termostat yapımlarında kullanılır. Çeşitli tungsten bileşiklerinin teksir ve baskı boya, cila, cam, mürekkep ve makina yağları üretiminde kullanımları mevcuttur. Tungstenin en geniş kullanımlarından biri de tungsten karbit şeklindedir. Bu şekliyle yüksek sıcaklıklarda ($1000-1500^\circ\text{C}$) sertliğini ve aşınma direncini koruduğu için çeşitli metal uygulamalarında, madencilik ve yapı endüstrisinde kullanımı mevcuttur. Aynı zamanda askeri malzeme, ısı oluğu, radyasyon kalkını üretiminde, çelik aksamaların ve aşınmaya dayanıklı parça ve kaplama

malzemelerinin üretiminde de kullanılır. Benzersiz fiziksel özellikleri ile uzay endüstrisinde, gaz türbini ve dizel motor üretimi ile yüzey işleme endüstrisinde giderek daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Renkli cam üretiminde, x-ışını ve televizyon lambalarında, petrol ürünleri, kimya, tekstil ve uçak endüstrilerinde de tungsten ve/veya bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Lassner ve Schubert, 1999).

3.2 Ni – W Alaşımları

Son yıllarda W alaşımlarının demir grubu metaller ile birlikte elektrolitik olarak kaplanması uygulamalarına olan ilgi, bu alaşımların gösterdiği özellikler ve mühendislik uygulamalarına bağlı olarak önemli düzeyde artış göstermiştir. W sulu çözeltilerden yalnızca bir demir grubu metali ile birlikte alaşım şeklinde kaplanabilir.

Ni-W alaşımları göstermiş oldukları yüksek sertlik, iyi korozyon ve aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı ilgi odağı haline gelen W alaşımlarından biri konumundadır. Bu alaşımlar aynı zamanda çeşitli uygulamalarda sık olarak kullanılan krom kaplama işlemine en uygun alternatiflerden biri olarak nitelendirilmektedirler ve bu açıdan özellikle son yıllarda Ni-W alaşımlarına olan ilgi önemli düzeyde artış göstermiştir. Ni-W alaşımlarında amaca yönelik olarak istenilen özelliklerin elde edilmesi noktasında çözelti içeriği, pH, sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin kontrolü son derece önemlidir. Elektrolitik sistemlerde, nikel kaplamalara W katkısının etkileri bugüne kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada incelenmiştir. Akımsız kaplama sistemlerinde de yine W alaşımlarının bu üstün özelliklerinden esinlenerek Ni-P ve Ni-B yapılarına W katkısının gerçekleştirildiği ve ortaya çıkan sonuçların irdelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Lloyd ve diğ., 2004; Namburi, 2001; Yamasaki, 2001).



Şekil 3.1 : Ni-W ikili denge diyagramı (Massalski ve Okamoto, 1990).

Şekil 3.1’de yer alan Ni-W ikili denge diyagramında da görüldüğü gibi nikel içerisinde tungstenin çözünürlüğü atomal olarak %12,5’tur. Nikel içerisinde bu oranın altına W çözünmesi ile elde edilen alaşımlarda katı eriyik oluşumu söz konusudur. Bu değerin üzerinde W içere yapılarda ise Ni₄W intermetalliği oluşmaya başlar. Her iki durumda da malzemenin çeşitli özellikleri üzerinde farklı etkiler söz konusudur.

3.3 Elektrolitik Nikel Kaplamalara W Katkısının Etkileri

Akımsız nikel kaplamalara oranla daha eski bir geçmişi olan elektrolitik sistemlerde, nikel kaplamalara W katkısı bugüne kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada incelenmiştir.

2003 yılında Schuh ve arkadaşları elektrolitik Ni kaplamalarda daha ince taneli yapılar elde edebilmek için yapıya W katmayı denemişler ve istedikleri ince tane boyutuna ulaşmışlardır. Elde ettikleri Ni-W kaplamaların saf Ni kaplamalara oranla daha yüksek sertlik ve çizilme direnci gösterdiğini gözlemleyen araştırmacılar bu özelliklerdeki iyileşmenin sebebi olarak da daha ince tane boyutuna ulaşılmasını göstermişlerdir (Schuh ve diğ., 2003).

Diğer bir çalışmada amonyum-sitrik kaplama banyosu ile elde edilen elektrolitik nikel kaplamalarda bu banyoya borik asit ilavesinin hem kaplama prosesi hem de kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda borik

asidin akım verimliliğini arttırmasının yanında elde edilen kaplamalardaki W içeriğini de arttırdığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında W katkısı ile kaplama sertliğinin arttığı da belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2003).

Yamasaki ve arkadaşlarının 1998 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, nikel sülfat, sitrik asit, sodyum tungstat ve amonyum klorür içerikli elektrolitik banyodan % 5-30 W oranına sahip Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda kaplamalardaki W içeriğinin banyonun amonyum klorür konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. Kaplamalardaki W oranındaki artışla birlikte XRD paternlerinde elde edilen piklerin genişlediği ve % 20 W oranının üzerindeki kaplamalarda amorf yapının gözlemlendiği rapor edilmiştir. Uygulanan ısı işlemleriyle birlikte sertlik değerlerinde meydana gelen belirgin artış ortaya konulan diğer bir sonuçtur (Yamasaki ve diğ., 1998).

2001 yılında yine Yamasaki tarafından gerçekleştirilen çalışmada amorf ve nanokristalin Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda kaplamaların yüksek sertlik ve iyi süneklik özellikleri gösterdiği ortaya konulmuştur. Ayrıca 2300 MPa' a kadar çıkan gerilme dayanımı değerleri elde edilen diğer güzel bir sonuç olarak kaydedilmiştir (Yamasaki, 2001).

Elektrolitik Ni-W ve Ni-Fe-W kaplamaların korozyon dirençlerinin incelendiği bir çalışmada Ni-W kaplamalarda ağırlık % 7,54 W içeriğine kadar artan tungstenle birlikte korozyon direncinin arttığı, bu değer üstünde ise azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Korozyon direnci açısından Ni-Fe-W kaplamalara oranla daha iyi sonuçların elde edildiği, aynı zamanda bileşime bağlı olmaksızın tüm kaplamalarda yüzeyde oluşan tungstence zengin film sayesinde geniş aralıktaki potansiyel değerlerinde pasivasyon davranışı gözlemlendiği belirtilmiştir (Sriraman ve diğ., 2007).

Sriraman ve arkadaşları yapmış oldukları bir diğer çalışmada nanokristalin Ni-W kaplamaların sertlik ve aşınma davranışları üzerinde durmuşlardır. Öncelikli olarak artan W miktarı etkisiyle artan akım yoğunluğunun kristal boyutunun küçülmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. 75°C' de elde edilen ağırlık % 9,33 W içerikli Ni-W kaplamalar 638 HV ile en yüksek sertlik değerine ulaşılan kaplamalar olarak kaydedilmiştir. Artan sertlik değerleriyle birlikte aşınma dirençlerinde de artış gözlemlenmiştir (Sriraman ve diğ., 2006).

2009 yılında Królikowski ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı akım yoğunlukları ve kaplama sürelerinin uygulandığı sitrat çözeltilerinden at. % 11-21 W içeren, kalınlıkları 7-52 µm arasında değişen çeşitli Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamalar yapısal incelemeler ve korozyon testleri için farklı gruplara ayrılmıştır. Düşük W içerikli kaplamaların XRD analizleri sonucunda iki farklı fazın varlığına rastlanmıştır. Bu fazlardan biri YMK Ni içerisinde W' ın katı eriyiği şeklinde iken diğer faz bugüne kadar herhangi bir çalışmada belirtilmeyen HMK W içerisinde Ni' in katı eriyik şekli olarak ortaya çıkmıştır. Kaplama bileşimlerindeki artan W miktarı tane incelmeye yol açarak, yapının mikrokristalin fazdan nanokristalin/amorf hale kaymasına neden olmuştur. NaCl çözeltisi kullanılarak yapılan korozyon incelemelerinin ardından Ni-W alaşım kaplamaların saf Ni' e göre korozyon direncinin daha kötü olduğu gözlemlenmiş ancak W katkısı ile korozyon miktarı hakkında kesin bir ilişki belirtilememiştir. Bu davranışın, tane incelmesi ve/veya W' ın belli bir kısımdan tercihli çözülmesi ile oluşan difüzyon bariyerinin sonuçları olarak ortaya çıkmış olması olası ihtimaller arasındadır. Bunun yanında artan anodik potansiyel miktarı ile birlikte elde edilen verilerde tamamen zıt sonuçlar ortaya çıkmış, Ni-W kaplamaların saf Ni' e oranla daha dirençli olduğu belirtilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda kaplamaların korozyon davranışının tamamen hazırlanma koşulları ve banyo bileşimi ile alakalı olduğu belirtilmiştir (Królikowski ve diğ., 2008).

Indyka ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada sülfat – sitrat karışımı bir çözelti kullanılarak çelik malzemeler üzerine farklı W (% ağı. 2-50) içerikli elektrolitik Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Mikroyapı inceleme sonuçlarının ardından çatlaksız kaplamaların elde edilmesi için gerekli optimum koşullar belirlenmiştir, bu koşullar SEM ve TEM analizleri ile desteklenmiştir. Bu analizlerin sonuçlarında nanokristalin Ni-W kaplamaların mikroyapısını etkileyen en önemli faktörün elektrolit bileşimi olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda ağırlıkça %50'ye kadar W içeren Ni-W kaplamalar çatlaksız şekilde başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Indyka ve diğ., 2014).

Haseev tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada W içeriği % at. 8,39–12,70 oranında değişen elektrolitik Ni-W kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışları incelenmiş ve elektrolitik nikel ile kıyaslanmıştır. Aşınma testleri yağsız ortamda, nispeten düşük yük ve hız (1N, 3cm/s) kullanılarak, sertleştirilmiş çelik karşı yüzeye

karşı gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonuçlarında aşınma miktarları incelendiğinde Ni-W alaşımının elektrolitik nikele oranla daha az aşınma gösterdiği görülmüştür. % at. 12,7 W içeren alaşımda aşınma miktarının elektrolitik nikele oranla %40 azaldığı gözlenmiştir. Aynı malzemeler için karşı yüzey olan çeliğin aşınma miktarına bakıldığında ise bu azalma oranının %70'lere ulaştığı görülmüştür. Sürtünme katsayıları açısından da Ni-W alaşımları daha düşük sonuçlar vermiştir (Haseeb ve diğ., 2008).

3.4 Akımsız Ni – P Kaplamalara W Katkısının Etkileri

Akımsız nikel – fosfor kaplamalar akımsız kaplamalar sınıfında bugüne kadar hem ticari hem de akademik açıdan çok daha yoğun olarak çalışılmıştır. İlk Ni-W-P üçlü alaşım kaplama 1963 yılında Pearlstein and Weightman tarafından gerçekleştirilmiştir. O zamandan bu yana, akımsız Ni-W-P kaplamalar üzerine çok sayıda araştırma bildirilmiştir. Kaplamanın tungsten ve fosfor içeriği banyonun pH değeri ve banyodaki sodyum sitrat ve sodyum tungstat miktarlarına göre farklılık gösterir. Ni-W-P kaplamaların yapısı, ikili Ni-P kaplamalarla karşılaştırıldığında % P oranı daha düşüktür ve kaplama amorf özellik gösterir. Ni-P kaplamalara W katkısının kaplamanın aşınma direnci, termal kararlılığı, elektrik direnci gibi özellikleri üzerindeki olumlu ve olumsuz etkileri literatürde yer alan çeşitli yayınlarda detaylı şekilde açıklanmıştır.

2001 yılında Tsai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada 420 paslanmaz çelik üzerine akımsız Ni-W-P alaşım kaplama uygulanarak kaplamanın termal ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Tungsten ilavesinin, ikili Ni-P kaplamaya kıyasla kaplamanın termal özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Literatürde yer alan, tungsten ilavesi ile kaplamada fosfor oranının azalması ve amorf yapı elde edilmesi bilgileri de bu çalışmada da doğrulanmıştır. Aynı zamanda tungsten ilavesinin kaplama yapısında çatlak oluşumunu engellediği de belirtilmiştir (Tsai ve diğ., 2001).

Balaraju ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada Ni-P alaşımına W katkısı ile kaplamanın fosfor içeriğinin düştüğü, bunun yanında tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Üçlü alaşım kaplamanın korozyon direncinde önemli ölçüde bir artış gözlemlenmiştir (Balaraju ve Rajam, 2005).

Ni-P ve Ni-W-P alaşım kaplamaların yapı özellikleri ve faz dönüşümlerinin incelendiği bir çalışmada yine tungsten ilavesinin kaplamanın fosfor içeriğini azalttığı gösterilmiştir. Azalan fosfor miktarı yapının daha kristalin bir faza dönüşmesini sağlamıştır. Ayrıca tungsten katkısının kristalizasyon için gerekli sıcaklığı arttırdığı da gözlemlenmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen ısıl işlemler her iki kaplamada da kristallenmeye ve tane büyümesine sebebiyet vermiştir (Palaniappa ve Seshadri, 2007).

2005 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada bazik sitrat banyosu kullanılarak Ni-W-P kaplamalar elde edilmiştir. Nikel ve tungsten kaynağı olarak nikel klorür ve sodyum tungstat, redükleyici olarak ise sodyum hipofosfit kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar yapı, morfoloji, kimyasal bileşim ve sertlik açısından incelenmiştir. SEM mikroyapıları   l  alaşım kaplamanın nodüler yapı gösterdiğini ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen sertlik ölçümlerinde de tungsten katkısının etkisi açıkça görülmüştür (Balaraju ve diğ., 2006).

Alüminyum  zerine Ni-W-P akımsız kaplama uygulaması gerçekleştirilen bir diğer çalışmada tungsten katkısı ile kaplamanın termal kararlılığı ve bölgesel deformasyona karşı atomik bağlanma kuvvetlerinin iyileştirildiği görülmüştür. Ayrıca Ni-P kaplamalara oranla sertlik değerlerinde de artış sağlandığı gözlemlenmiştir (Hu ve diğ., 2006).

Zhang ve arkadaşları bazik sitrat banyosu kullanarak AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uyguladıkları Ni-W-P alaşımında yapıda yoğun ve kaba tanelerin varlığını göstermişlerdir. Kaplamadaki W içeriği ağ. % 4,5 olarak ölçülmüştür. Yapılan testler sonucunda   l  alaşımın magnezyum alaşımını korumada korozyon açısından çok iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Zhang ve diğ., 2007).

Akımsız Ni-P kaplamaların sertliğinin ısıl işlem uygulamaları sonucu arttırılması oldukça yaygın bir uygulamadır. Ancak ısıl işlem uygulamalarının gereğinden fazla olması durumunda tane büyümesine bağlı olarak kaplama sertliğinde belli miktarda bir düşüş görülür. Bu noktada ısıl işleme alternatif olarak kaplamaya üçüncü bir elementin ilavesi söz konusudur. Palaniappa ve Seshadri' nin gerçekleştirmiş olduğu çalışmada akımsız Ni-P kaplamalara tungsten ilavesinin kazandıracadı avantajlar ele alınmıştır. Farklı miktarda tungsten katkılanarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda

tungsten katkısının kaplamadaki fosfor miktarını düşürdüğü, aynı zamanda yapının aşınma direncini arttırdığı gözlemlenmiştir (Palaniappa ve Seshadri, 2008).

2007 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada Ni-P ve Ni-W-P kaplamaların yanı sıra ZrO₂ katkılı Ni-W-P kaplamalar da incelenmiştir. Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda tungsten katkısının yapının aşınma direnci üzerindeki olumlu etkisi bir kez daha gösterilmiştir. Ancak bu çalışmada genelin aksine tungsten ilavesi ile birlikte sertlikte herhangi bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca ZrO₂ ilavesi ile daha iyi aşınma direnci değerlerine ulaşılabildiği belirtilmiştir (Szczygieł ve diğ., 2008).

Yong-jun ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışma, alüminyum üzerine akımsız Ni-W-P kaplama uygulanan çalışmalara bir diğer örnektir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda Ni-W-P katmanının alüminyum ile çok iyi uyum içerisinde olduğu ve herhangi bir çatlak oluşmadığı gösterilmiştir (Hu ve diğ., 2007).

Kısa şekilde özetlenmeye çalışılan bu literatür verileri göz önünde bulundurulduğunda akımsız Ni-P kaplamalara W katkısı neticesinde ilk olarak kaplamadaki %P miktarının azaldığı ve amorf bir yapının elde edildiği söylenilebilir. W katkısı ile birlikte kaplamaların sertlik, termal kararlık, korozyon ve aşınma direnci gibi özelliklerinde de çok önemli gelişmeler elde edilmiştir.

3.5 Akımsız Ni – B Kaplamalara W Katkısının Etkileri

Akımsız Ni-B sistemleri, fosforlu sistemlere göre çok daha yeni olduğu için bu alanda yapılan çalışmalar da Ni-P kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar kadar fazla değildir. İkili alaşımlara üçüncü bir alaşım katılması konusunda da Ni-B sistemleri için aynı durum söz konusudur. Bu yüzden akımsız Ni-W-B kaplamalar üzerine gerçekleştirilmiş çalışma sayısı son derece kısıtlıdır.

2003 yılında Drovosekov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada Ni-W-B alaşım kaplamaların bileşiminde sıcaklık ve banyo bileşenlerinin etkisi incelenmiştir. Çözeltiye tungsten ilavesi ile kaplamanın %B oranının düştüğü ve yapının amorf kaldığı gözlemlenmiştir. Tungsten içermeyen aynı banyo ile gerçekleştirilen kaplamanın yapısı ise kristalindir. Isıl işlem uygulaması sonrasında yapıda nikel borür fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplamalar hem ısı

işlem uygulanmamış halde hem de ısıtım işlem uygulamaları sonrasında manyetik olmayan karakter göstermektedir (Drovosekov ve diğ., 2005).

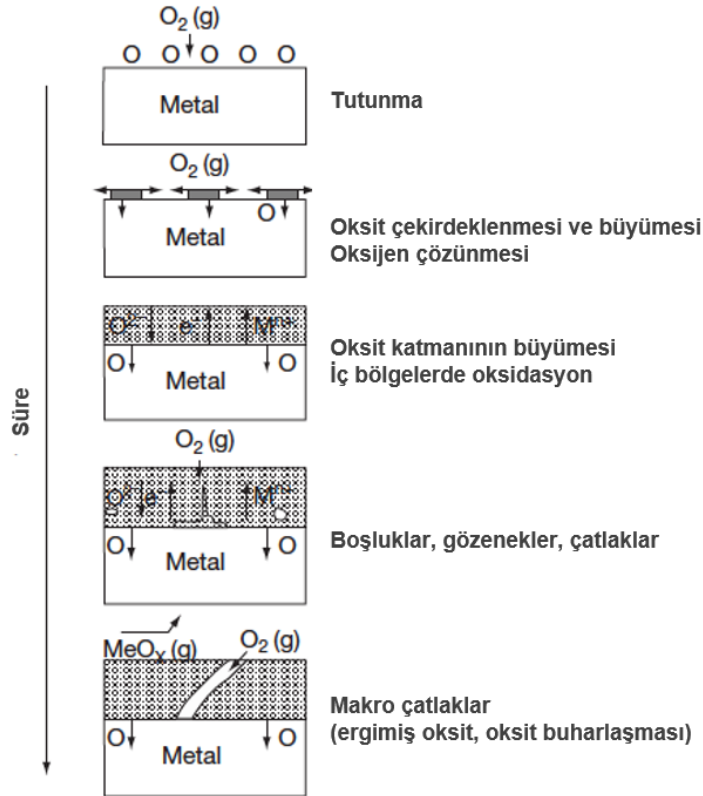
Osaka ve arkadaşlarının yayınlamış olduğı bir çalışmada ise bakır bağlantılar teknolojisinde kullanılmak üzere Si wafer üzerinde Cu (100 nm) / Ta (30 nm) / SiO₂ (500 nm) katman bulunan malzemeler üzerine akımsız Ni-W-B kaplama uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki proses şartlarında banyoya tungsten ilavesinin Ni-B kaplamanın termal kararlılığı üzerinde olumsuz etki yarattığı belirtilmiştir (Osaka ve diğ., 2003).

2009 yılında yayınlanan gerçekleştirilen bir diğerk çalışmada akımsız nikel kaplama kullanılarak NiSi bağlantıları oluşturmak için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Elde edilen akımsız Ni-W-B kaplamalarda bor ve tungsten kaynağı olarak DMAB ve tungstenik asit kullanılmış ve oldukça yüksek oranda (at. % 19-21) tungsten içeriğine ulaşılmıştır. Ancak bu denli yüksek tungsten konsantrasyonu yapının yüksek iç gerilmeye sahip olmasına sebep olmuştur (Duhin ve diğ., 2009).

Arslambekov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen, akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların termal oksidasyon mekanizması ve kinetiğinin ele alındığı bir çalışmada oksidasyonun temel olarak bor oksitlerin özelliklerine bağımlı olduğı gösterilmiştir. 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklar oksidasyon sırasında oluşan bor oksitlerin süblimasyonu görülmüştür. 500°C'de kuru hava ortamında ve 150 tor basınç altında gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde en iyi oksidasyon direncini saf nikelin gösterdiği açık şekilde görülmektedir. Yapıya W katkısı ile oksidasyonun az da olsa hızlandığı görülmüştür. Yapıda bor bulunan kaplamalarda ise bor miktarı ile birlikte oksidasyon hızında da önemli bir artış kaydedilmiştir (Arslambekov ve diğ., 2004).

4. METAL ESASLI MALZEMELERİN OKSİDASYONU

Oksidasyon en önemli yüksek sıcaklık reaksiyonlarından biridir. Metal ve alaşımların oksidasyonu, bu malzemelerin hava veya oksijen gibi oksitleyici bir ortamda ısıtılması sonucunda ortaya çıkan bir durumdur. Oksidasyon aynı zamanda göreceli olarak daha düşük oksitleme potansiyeline sahip kükürt dioksit veya karbon dioksit gibi farklı ortamlarda da meydana gelebilir. Bir oksidasyon reaksiyonu en basit şekli ile metalin oksijen ile etkileşimi neticesinde yüzeyinde oksit filmi oluşması şeklinde tanımlanabilir. Ancak metal ve alaşımların oksidasyon davranışını etkileyen çok çeşitli faktör mevcuttur ve reaksiyon mekanizması çoğu durumda son derece kompleks şekillerde karşımıza çıkmaktadır (Khanna, 2002). Şekil 4.1’de bu reaksiyonların çeşitli aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Yüksek sıcaklıkta meydana gelen metal-oksijen reaksiyonlarının şematik gösterimi (Kofstad, 1988).

Temel olarak bir oksit oluşması metal ile oksijenin reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Bir oksit filmi tek katmanlı ya da farklı kompozisyonlarda bir seri oksit filmi içerecek şekilde çok katmanlı şekillerde oluşabilir. Bir oksidasyon reaksiyonu atmosferdeki oksijen moleküllerinin yüzeye tutunması ile başlar. Oksitlerin çekirdeklenmesi, ince oksit filminin oluşumu ve bu filmin kalınlaşması şeklinde devam eder. Oksit filminin büyümesi esnasında nodül oluşumu ve katman parçalanması gibi olaylar da meydana gelebilir. Katman büyümesi sırasında taşınan parçacıkların izleyeceği yol, oluşacak oksit filminin karakterini belirler.

Oluşan oksit tabakasının özelliği sıcaklık ve oksitlenme koşullarına göre farklılık gösterir. Ancak, oksidasyon reaksiyonları kendiliğinden ve rastgele gerçekleşen etkileşimler değildir. Metallerin oksidasyon mekanizmalarının algılanması noktasında iki önemli faktör ön plana çıkar. Bunlardan biri termodinamik, bir diğeri ise kinetiktir. Termodinamik bize bir reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi verir. Oksidasyon reaksiyonun gerçekleştiği durumlarda ise kinetik yardımıyla reaksiyon hızı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Pratik uygulamalarda kinetik çok daha önemli bir parametre olarak karşımıza çıkar çünkü kinetik bulgular metal tüketiminin kapsamını ve buna bağlı olarak malzemelerin ömrünü belirler. Saf metallerin oksidasyon teorileri, alaşımların oksidasyonu sırasında ortaya çıkan daha kompleks proseslerin anlaşılması noktasında da yardımcı olur (Kofstad, 1966).

4.1 Metal – Oksijen Reaksiyonlarının Termodinamiği

Bir metal (M) ile oksijen gazı (O₂) arasındaki oksidasyon reaksiyonu Denklem 4.1'deki gibi yazılabilir. Metal ilk olarak oksijeni absorbe eder ve meydana gelen kimyasal reaksiyon ile oksit oluşur. Oksit çekirdeklenmesinin ardından büyüyerek bir katman oluşturur. Büyüme kinetiğine bağlı olarak oluşan katman taban malzemeyi koruyucu özellik gösterebilir veya göstermeyebilir.



Metallerin yüksek sıcaklık oksidasyonu ilk bakışta gerçekleşmesi en kolay reaksiyonlardan biri olarak gözükebilir. Ancak reaksiyonların oluşumu ve davranışları, çok çeşitli faktörlere dayanan çok sayıda yaklaşım ve proses içerir (Kofstad, 1966; Young, 2008).

Denge koşulları altında kütle korunumu kanuna göre denklem 4.2’de yer alan eşitlik geçerlidir.

$$K = \frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot a_{O_2}} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte K sıcaklığa bağımlı denge sabitini, a ise bileşenlerin termodinamik aktivitesini temsil eder. Birçok durumda katılar (metal ve oksitler) standart hallerinde kabul edilir ve aktiviteleri 1 olarak alınır. Göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda ve ortalama basınç değerlerinde oksitleyici gaz ideal olarak tanımlanır ve Denklem 4.2’de yer alan eşitlik denklem 4.3’teki eşitliğe dönüşür. Bu eşitlikte P_{O_2} oksijenin kısmi basıncını temsil eder.

$$K = 1/P_{O_2} \quad (4.3)$$

Termodinamik olarak denklem 4.1’de yer alan reaksiyon, herhangi bir metal için Gibbs serbest enerjisinin negatif olması durumunda soldan sağa doğru kendiliğinden gerçekleşir. Bahsi geçen reaksiyon için Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim denklem 4.4’te verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte ΔG_f^0 , T sıcaklığında oksidin oluşumu için gerekli standart serbest enerjidir ve R gaz sabitidir. $\Delta G = 0$ ise sistem denge konumundadır. $\Delta G > 0$ olduğunda ise reaksiyon termodinamik açıdan gerçekleşemez. Denge koşullarında ($\Delta G = 0$):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln P_{O_2} \quad (4.5)$$

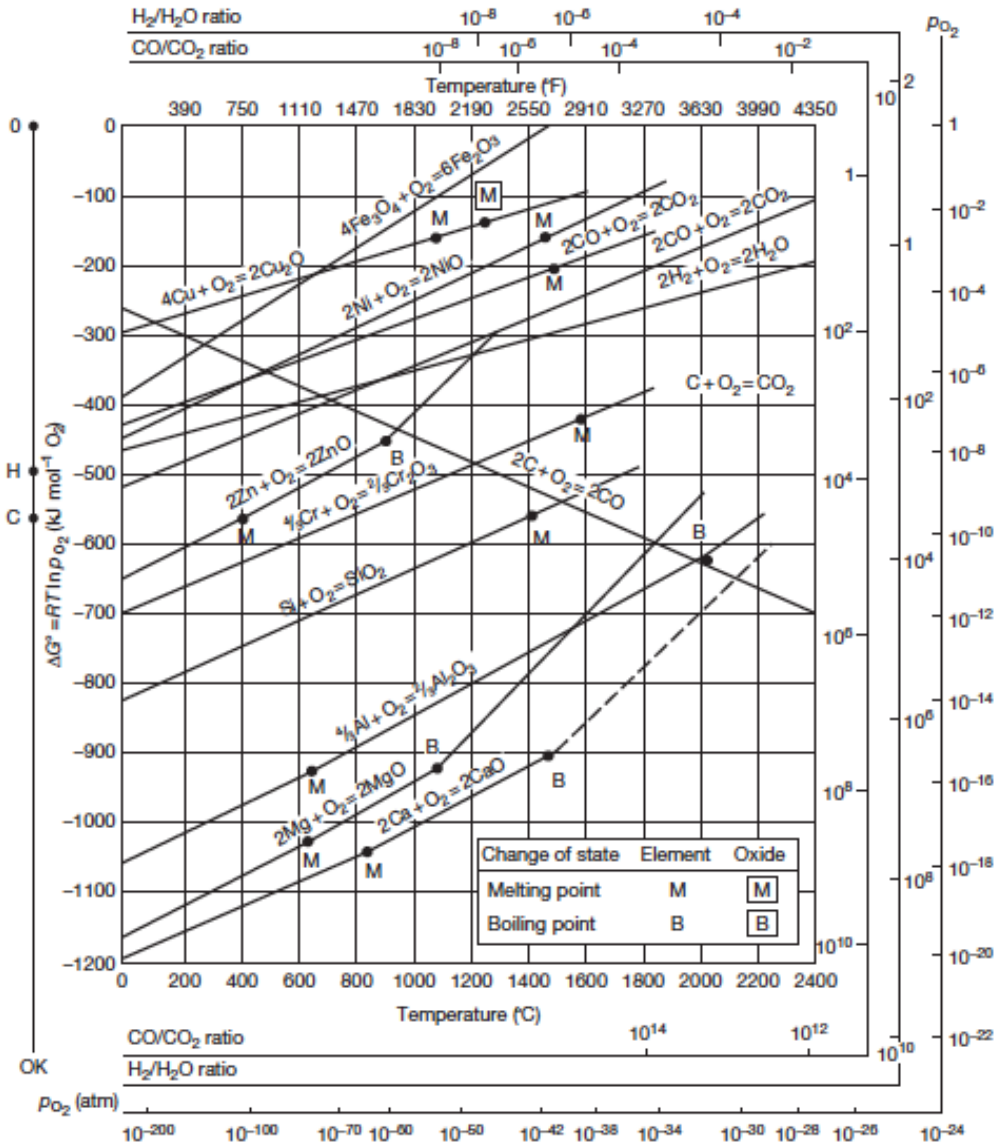
Denge koşullarında iki yönde gerçekleşen reaksiyonun hızlarının eşit olması neticesinde oksidin ayrışma basıncı denklem 4.5’teki gibi ifade edilebilir. M metali, yalnızca oksijen kısmi basıncının ayrışma basıncından büyük olduğu ortamlarda oksitlenebilir.

$$P_{O_2}^{diss} = \exp \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (4.6)$$

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), oksidasyon reaksiyonu için gerekli itici gücü oluşturur. Sabit sıcaklık ve basınç altında ΔG denklem 4.7’de yer alan şekilde ifade edilir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte ΔH entalpi, ΔS ise entropide meydana gelen değişimi göstermektedir. 4.7’de yer alan eşitlik ΔG ’nin sıcaklığa karşı çizilecek grafiğinin düz çizgi şeklinde olması gerektiğini ifade eder. Eğimde bir değişiklik meydana gelmesi, o noktada yeni bir faz oluşumunu gösterir. Gibbs enerjisi – sıcaklık grafikleri Ellingham Diyagramı olarak bilinir. Ellingham diyagramlarında, standart durumda ($P_{O_2}=1\text{atm}$), yaygın olarak kullanılan oksidasyon reaksiyonları için ΔG değerinin sıcaklığa bağımlı değişimleri özetlenmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : Ellingham diyagramı (Kofstad, 1988).

Şekil 4.2’de yer alan Ellingham diyagramında belirtilen oksitlerin termodinamik kararlılığı gösterilmektedir. Diyagramda eğrilerin grafiğin alt kısmında olması bu oksitlerin oluşum serbest enerjisinin daha negatif ve oluşan oksitlerin daha kararlı

yapıda olduğunu gösterir. Örneğin diyagramda Al_2O_3 , SiO_2 ve Cr_2O_3 'ün eğrileri FeO , NiO ve CoO 'e göre daha aşağıdadır. Alt kısımlarda yer alan eğrilerde oluşan oksitler daha kararlıdır ve koruyucu katman niteliği sağlama noktasında önemli bir kritere sahiptirler. Şekil 4.2'de yer alan Ellingham diyagramında görülebilecek olan bir diğer durum da diyagramda yer alana oksitlerin çoğunun birbirine paralel ve pozitif eğimli olmasıdır. Bu durum, gazların entropisinin katılarınkinden çok daha büyük olmasının bir sonucudur.

Oksijen kısmi basıncı, şekilde yer alan diyagramın alt ve sağ kısmında yer alan P_{O_2} skalası yardımı ile direkt olarak belirlenebilir. Diyagramın sol üst köşesinde bulunan “O” noktasından herhangi bir oksit eğrisinin belirli bir sıcaklıktaki noktasına çizilecek doğrunun devamında diyagramın alt ve sağ tarafında yer alan P_{O_2} skalasını kestiği yer bize bu oksidin ayrışma kısmi oksijen basıncını verir ($P_{\text{O}_2}^{\text{diss}}$). Bu bilgi baz alınarak diyagramın alt kısmında yer alan oksitlerin daha kararlı ve daha düşük $P_{\text{O}_2}^{\text{diss}}$ değerlerine sahip oldukları söylenebilir. Örneğin Şekil 4.2'de yer alan diyagram incelendiğinde 1000°C 'de NiO , Cr_2O_3 , SiO_2 ve Al_2O_3 'ün ayrışma basınçlarının 1000°C için sırasıyla yaklaşık 10^{-10} , 10^{-12} , 10^{-26} ve 10^{-34} atm olduğu görülmektedir. Bu bilgiler ışığında termodinamik olarak Cr, Si ve Al'in oksitlenmesinin engellenmesinin çok zor olduğu sonucuna varılabilir.

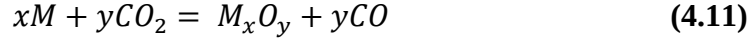
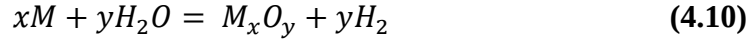
Farklı gaz karışımları kullanılarak daha düşük oksijen kısmi basınçları elde edilebilir. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan gaz karışımları $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ve CO_2/CO 'dur. Bu gaz karışımlarının kullanılması durumunda kısmi oksijen basınçları aşağıdaki eşitlikler yardımıyla elde edilir.

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2; K = \frac{P_{\text{H}_2}P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.8)$$

$$\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2; K = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (4.9)$$

Bu eşitlikler yardımıyla, $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ve $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ oranlarının bilinmesi durumunda denge sabitleri kullanılarak P_{O_2} kısmi basıncı belirlenebilir. Bu gaz karışımlarında meydana gelen oksidasyon reaksiyonları saf oksijen ile gerçekleşen reaksiyonlara

nazaran farklılık gösterir. Bahsedilen reaksiyonların genel hali denklem 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.



Ellingham diyagramı kullanılarak, oksijen kısmi basıncı belirleme kullanılan yöntemin aynısı ile H_2/H_2O ve CO/CO_2 oranları belirlenebilir. Bu noktada tek farklılık doğru çizilecek çıkış noktası olarak “O” noktası yerine yine diyagramın sol tarafında yer alan “H” ve “C” noktalarının kullanılmasıdır (Fromm, 1998; Gaskell, 2003).

4.2 Metal – Oksijen Reaksiyonlarının Kinetiği

Bir metalin oksitleyici ortama maruz kalması sonucunda oksijen yüzeyde oksit filmi oluşturmak üzere reaksiyona girer ve bunun sonucunda metalde ağırlık artışı meydana gelir. Oksidasyon hızı, oksit kalınlığında meydana gelen değişim, x (cm) ya da malzemenin ağırlığında meydana gelen artış, ΔW (mg/cm²) ile ifade edilir. Oksidasyon esnasında bu iki parametre aşağıdaki denklem ile ilişkilendirilir.

$$x = \frac{V_{ox}}{y.M_o} \Delta W \quad (4.12)$$

Bu denklemde V_{ox} oksidin molar hacmi (cm³/mol), y M_xO_y oksidindeki sitokiyometrik oksijen miktarı ve M_o oksijenin atom ağırlığıdır. Oksit filminin oluşumu aynı zamanda metalin tüketimi ile de ilgilidir ve ΔW ile tüketilen metalin kalınlığı (X) arasındaki eşitlik denklem 4.13’te verilmiştir. Burada V_m metalin molar hacmi, γ ise oksit filminin sitokiyometrik faktörüdür (Ör: M_xO_y için $\gamma = y/x$).

$$X = \frac{V_m}{\gamma.M_o} \Delta W \quad (4.13)$$

Metallerin çoğunluğu için oksidasyon hızı olası üç kinetik eşitlikten (lineer, logaritmik ve parabolik) bir veya daha fazlasını takip eder.

4.2.1 Oksidasyon hız eşitlikleri

Oksit filminin oluşumu ile birlikte reaksiyondaki metal ve oksijen birbirinden ayrılır. Reaksiyonun devam etmesi için bu reaktantlardan en az birinin oksit/gaz veya oksit/metal arayüzeyinde oluşan katman içerisinde ilerlemesi gerekir. Bu ilerleme

mekanizması gerçekleşen oksidasyon reaksiyonun mekanizmasının ve kinetiğinin önemli bir bölümünü oluşturur. Oksidasyon prosesinde önemli olan bir diğer nokta da arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyon aşamalarının kinetiğidir (Gaskell, 2003).

4.2.1.1 Parabolik hız kanunu

Yüksek sıcaklıklarda ilk oksit katmanının oluşumu genellikle çok hızlı şekilde gerçekleşir ancak film kalınlığının yaklaşık olarak 0,5 μm 'ye ulaşması ve reaksiyon halindeki bileşenlerin oksit filmi içerisine taşınımının hızı belirleyen aşama haline gelmesi ile birlikte reaksiyon hızı zamanla yavaşlar. Oksidasyon prosesinde hızı belirleyen adımın difüzyon olması durumunda reaksiyon parabolik hız kanununa uygun şekilde gerçekleşir. Parabolik kinetiği, film kalınlığının zaman ile birlikte artması ve bu durumun difüzyon mesafesini arttırması neticesinde oksidasyon hızının azalmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Diğer bir deyişle oksidasyon hızı oksit kalınlığı ile ters orantılıdır (4.14).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad (4.14)$$

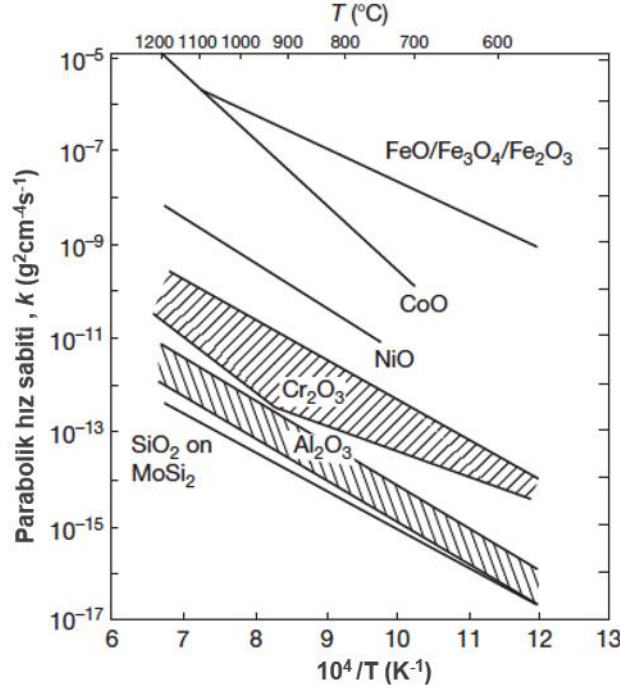
Denklem 4.14'ün integralinin alınması ile eşitlik denklem 4.15'teki şekli alır. Bu eşitlikteki k parabolik hız sabitidir ($k = 2k'$). Parabolik hız eşitliğinin bir diğer gösterimi de ağırlık kazancı (gcm^{-2}) üzerindendir. Bu durumda hız sabitinin birimi g^2cm^{-4} şeklini alır.

$$\Delta W^2 = kt + C \quad (4.15)$$

Oluşan oksit filmi içerisinden gerçekleşen difüzyonun reaksiyonu kontrol ettiği durumların yüksek sıcaklık oksidasyon kinetiklerinin incelenmesinde parabolik hız kanunu kullanılır. Difüzyon kontrollü katman kalınlaşması prosesinde hız sıcaklık ile eksponansiyel olarak artış gösterir. Bu durum Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (4.16).

$$k = k_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Bu eşitlikte yer alan k_o oksit bileşimi ve gaz kompozisyonunun bir fonksiyonu, Q ise oksit filminin büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisidir. Şekil 4.3'te Fe, Co, Ni, Cr, Al ve Si oksitleri için k değerinin sıcaklığa bağımlı değişimi gösterilmiştir. Şekilde Al_2O_3 ve Cr_2O_3 için k değerlerinin farklı şekilde belirli bir aralıkta gösterildiği göze çarpmaktadır. Bunun nedeni bu oksitlerin kendine has davranış göstermemesi ve safsızlığa karşı çok duyarlı olmalarıdır (Birks ve diğ., 2009; Schütze, 2000).



Şekil 4.3 : Çeşitli oksit filmleri için parabolik hız sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi (Schütze, 2000).

Parabolik hız kanununda meydana gelen sapmalar genellikle ilgili difüzyon proseslerinin hızlarını etkileyen kimyasal ve metalurjik parametreler ile ilgilidir. Oksidasyon en baştaki aşamalarında, oksit filminin belirli bir kalınlık ve sürekliliğe ulaşmadığı durumlarda parabolik hız kanunu geçerli değildir.

4.2.1.2 Lineer hız kanunu

Lineer hız kanununa göre, bir metalin yüzeyinde koruyucu oksit filmi oluşmuyorsa oksidasyon sabit bir hızla devam eder. Lineer hız kanunu, taşınma yerine faz-sınır reaksiyonlarının kinetiği kontrol ettiği durumlarda geçerlidir. Bu tip durumlarda oksidasyon hızını kontrol eden parametre difüzyon değil, kimyasal reaksiyondur (Lee ve diğ. 2005).

Lineer hız kanunu aynı zamanda oksitlerin uçucu veya ergimiş olması, oluşan katmanın kırılması ve çatlaması veya metal yüzeyinde poroz ya da koruyucu olmayan bir katmanın oluşması durumlarında da geçerli olabilir. Oksidasyon hızı zamanla yavaşlamadığı için parabolik hız kanuna göre metal tüketimi çok daha kısa sürede gerçekleşir. Ta ve Nb metallerinin oksitleri oksit katmanında oluşan çatlak nedeniyle lineer davranış gösteren sistemlere örnek olarak verilebilir (Bradford, 1987).

Metal oksidasyonunun ilk aşamalarında oksit katmanının kalınlığı, lineer davranış göstermesine neden olacak seviyede olabilir. Katmanın kalınlığının artması ile birlikte genellikle parabolik davranışa bir geçiş görülür. Bunun yanında oksit katmanının kalınlaşması sırasında oluşabilecek mikroçatlaklar ve poroziteler oksidin koruyucu özelliğini olumsuz etkiler. Bu gibi durumlarda parabolik hız kanunu geçerli olamaz ve kinetik tekrar lineer davranışa geçiş yapabilir. Diğer bir deyişle belirli bir süre devam eden parabolik davranışın devamında oksidasyon sabit bir hızda devam edebilir. Yapıda oluşan çatlak ve poroziteler neticesinde ortaya çıkabilecek bu özel durumda gerçekleşen oksidasyon kinetiği bazı kaynaklarda ‘paralineer’ olarak ifade edilir (Birks ve diğ., 2009).

4.2.1.3 Logaritmik hız kanunu

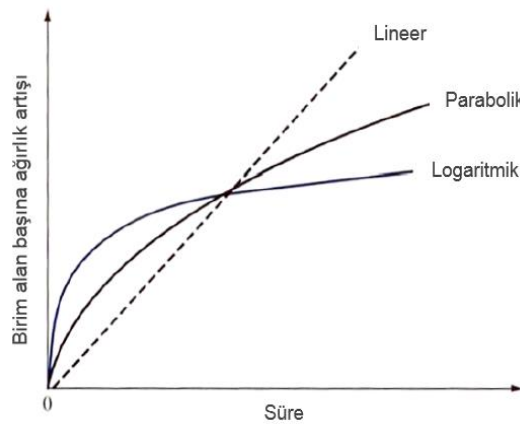
Düşük sıcaklıklarda (300 – 400°C), oksidasyon hızı genellikle zaman ile ters orantılıdır.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{t} \quad (4.17)$$

Denklem 4.17’de yer alan eşitliğin integralinin alınması ile logaritmik hız kanunu ortaya çıkar (4.18). Logaritmik hız kanunu genellikle düşük sıcaklıklardaki ince oksit katmanlarında geçerlidir (Gaskell, 2003).

$$x = k_a \log(k_b t + 1) \quad (4.18)$$

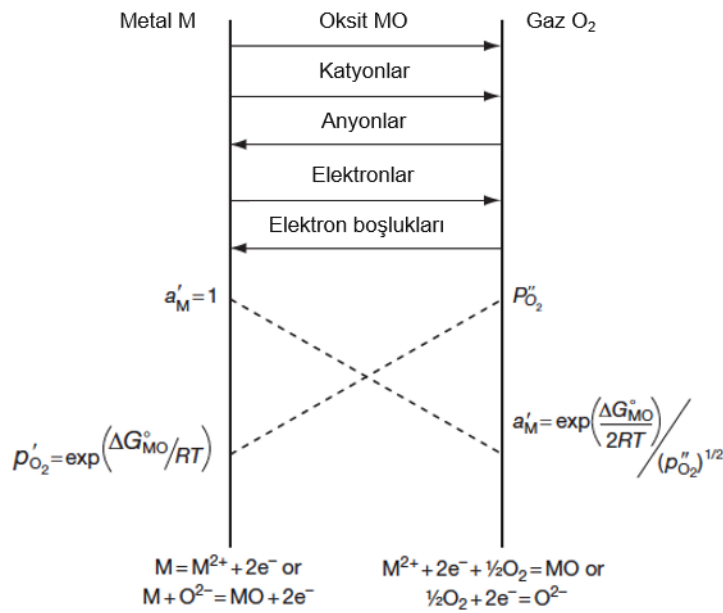
Açıklanan hız eşitliklerinin oksitlenme davranışları Şekil 4.4’te tek grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Oksidasyon hız eşitliklerinin zaman-ağırlık artışı skalasında karşılaştırmalı olarak gösterimi.

4.2.2 Wagner teorisi

Carl Wagner tarafından geliştirilen teori, metallerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyonu esnasında sürekli oksit katmanında gerçekleşen mekanizmalar hakkında temel bilgileri sağlar. Bu modelde oksit katmanı tamamen yoğun, tek fazlı, sürekli ve metale tüm yüzey boyunca tutunmuş şekilde kabul edilir. Teorinin temel yaklaşımı reaksiyon halindeki atomların ya da iyonların hızını kontrol eden mekanizmanın latis difüzyonu olması üzerinedir. Şekil 4.5'te yer alan Wagner modeline göre oksit büyümesi esnasında iyonik ve elektronik yüklü parçacıkların akışı söz konusudur. Bu taşınım için gerekli enerji, oksit katmanının büyümesi esnasında ortaya çıkan kimyasal potansiyel değişimi ve elektrostatik alan ile ilişkilendirilmiştir. Katyon, anyon, elektron ve elektron boşluklarının taşınma miktarları denge halinde olmalıdır. Bu sayede katman içerisinde herhangi bir yük birikmesi gerçekleşmez.



Şekil 4.5 : Wagner teorisine göre oksidasyon esnasında gerçekleşen taşınımlar (Birks ve diğ., 2009).

Birçok çalışmada gösterilen, difüzyon verileri kullanılarak hesaplanan parabolik hız sabiti değerleri ve deneysel olarak elde edilen oksidasyon hız sabitleri arasındaki uyum Wagner teorisinin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Ancak pratikte elde edilen oksit yapıları çoğu zaman Wagner tarafından öngörülen teoriden çok daha kompleksdir. Buna bağlı olarak çeşitli çalışmalarda gerçekleştirilen farklı oksidasyon

incelemelerinde bu teoriden sapmalar da kaydedilmiştir. Oksit katmanının yapısında oluşan poroziteler, çatlaklar ve boşluklar bu sapmaların başlıca nedenleri olarak gösterilebilir (Birks ve diğ., 2009; Kofstad, 1966).

4.3 Nikelin Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı

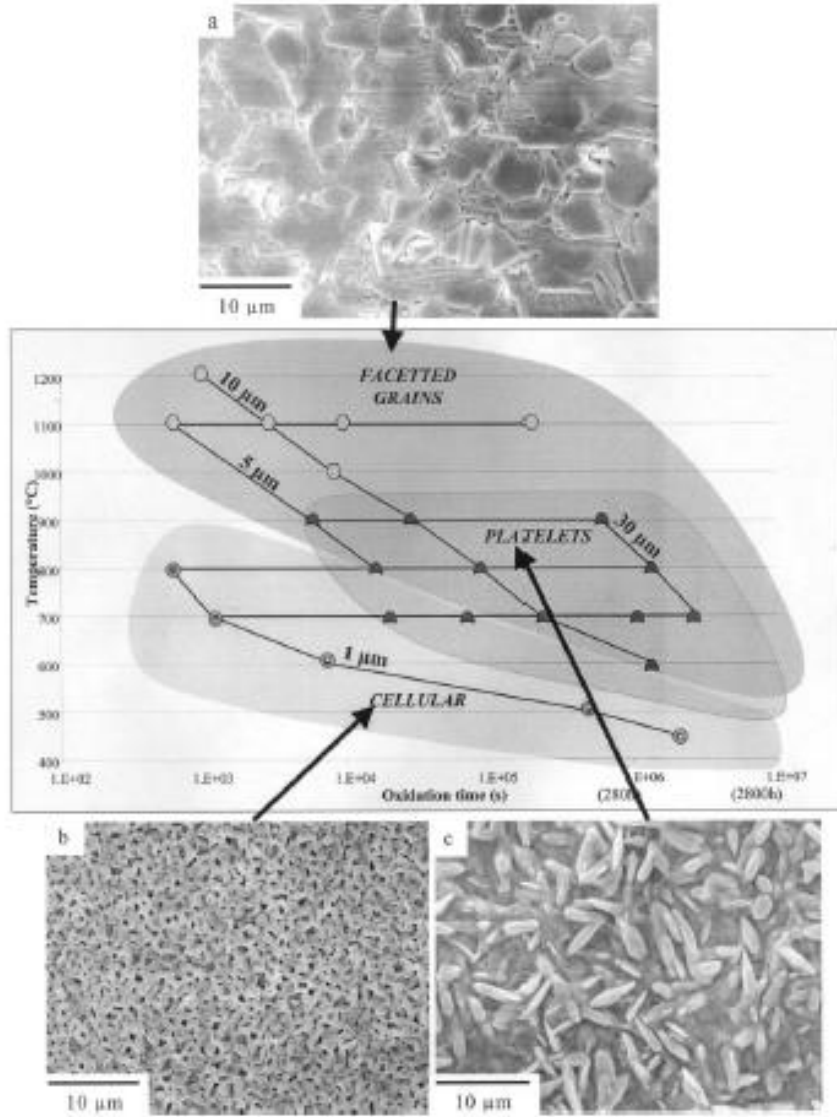
Carl Wagner'in metallerin yüksek sıcaklıkta oksidasyonu teorisini geliştirmesinin ardından Ni-O'nun da dahil olduğu bazı geçiş metalleri-oksit sistemleri öncelikli araştırma konularından biri olmuştur. Nikel, günümüzde her türlü uygulamada kendine yer bulmuş son derece temel bir metal konumundadır ve endüstriyel kullanım açısından da ele alındığında nikelin oksidasyon mekanizması üzerine gerçekleştirilen araştırmaların 100 yılı aşkın süredir devam ettiği söylenilebilir (Haugsrud, 2003)

Nikelin oksidasyonu ile ilgili çalışma sayısının son derece fazla olmasına rağmen oksidasyon mekanizması hakkında kesin ve net bilgilerin mevcut olduğunu söylemek yanlış olacaktır çünkü literatür verilerinde hala anlaşılmayan bazı noktalar ve farklılıklar yer almaktadır. Bu farklılıkların sebebi olarak bu çalışmalarda kullanılan farklı saflık ve alaşım oranlarındaki nikeller, kullanılan malzemenin yüzey özellikleri, fırın atmosferi, ısıtma prosedürü...vb. nitelikler gösterilebilir. Bu tip özelliklerin her biri nikelin oksidasyon davranışı üzerinde çeşitli farklılıklar meydana getirebilir (Huntz ve diğ., 2006).

Nikelin yüksek sıcaklık oksidasyon mekanizması çok genel olarak iki farklı kategoriye ayrılabilir. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon hızını belirleyen kitle difüzyonu iken daha düşük sıcaklıklarda bunun yerini kısa devre taşıma mekanizması alır (Young, 2008).

1000°C'nin üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda NiO katmanlarının büyüme kinetiği paraboliktir ve bu davranış Wagner teorisinin temelleri ile açıklanır. Bu sıcaklık aralığında büyüyen oksit katmanı genellikle çok yönlü yapıdadır. Bu tür çok yönlü morfoloji nikel katyonlarının dışa doğru difüzyonu ve yüzey enerjisinin azalması sonucunda oluşur. Oksit tanelerinin boyutu test süresi ve sıcaklık artışıyla birlikte büyüme gösterir. Aynı zamanda kullanılan malzemenin yüzey parlaklığının yüksek olması daha ince tane boyutuna sahip yapıların oluşmasına imkân tanır. 1100°C ve düşük oksijen basıncı altında iğnesel ve yassı NiO morfolojilerinin oluşumunun gözlemlendiği çalışmalar da mevcuttur. Yüzeyin oksit katmanıyla

örtülmesinin öncesinde bu tür iğnesel ve yassı yapıların çekirdeklenmesi genellikle tane sınırlarında gerçekleştirilir. Belirtilen sıcaklık aralığında oksit katmanının mikroyapısı genellikle tek katmanlı niteliktedir ancak sayısı az olmakla birlikte bazı çalışmalarda çift katmanlı oksit katmanı oluşumu da kaydedilmiştir. Sıcaklığın oldukça yüksek olduğu bu aralıklarda dahi nikel saflığı, yüzey hazırlığı ve oksidasyon prosedürü gibi parametrelerin çeşitliliğinden dolayı NiO mikroyapısı ve morfolojisi hakkında çok farklı sonuçlar ortaya konulmuştur (Peraldi ve diğ., 2002).

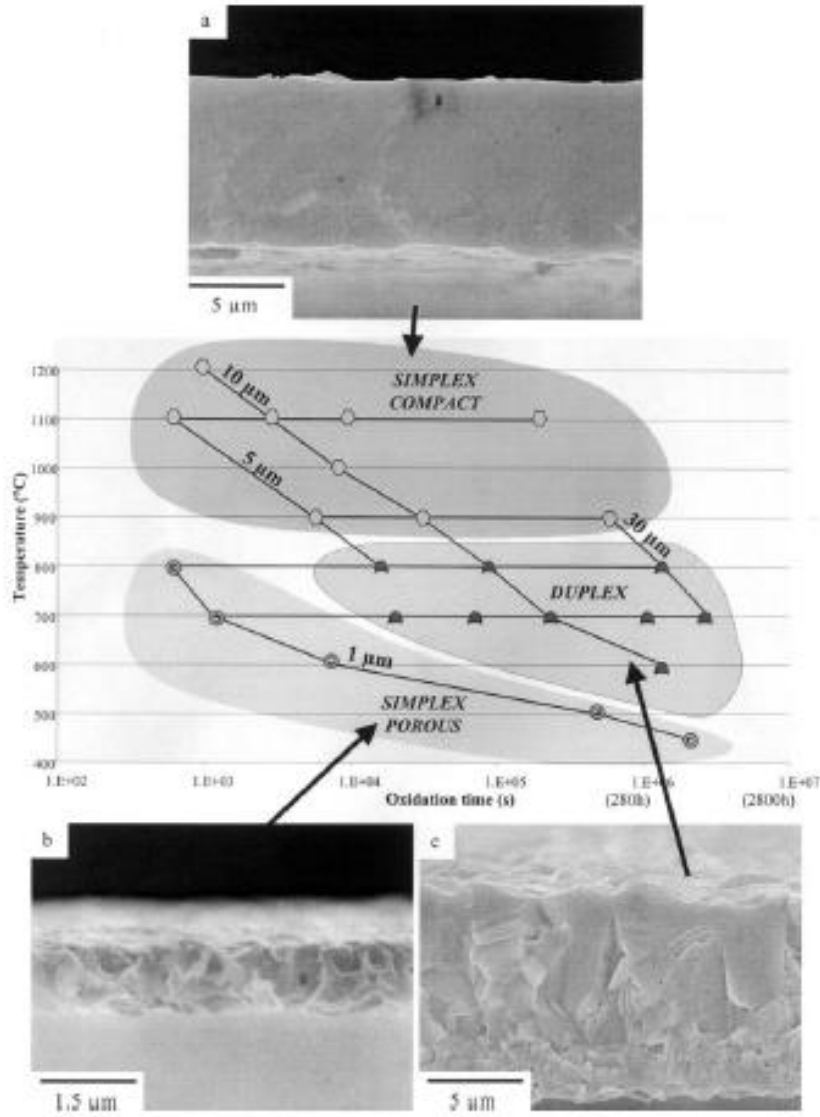


Şekil 4.6 : Oksidasyon süresi, test sıcaklığı ve ortalama oksit kalınlığına bağlı olarak oluşan NiO yüzey morfolojileri (a) çok yönlü taneler (b) hüresel taneler (c) yassı taneler (Peraldi ve diğ., 2002).

1000°C'nin altında gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında ise kinetik davranışın yarı-parabolik bir nitelik aldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, yüksek sıcaklıklarda elde edilen parabolik davranışa oranla, süreye bağımlı olarak oksidasyon hızının daha hızlı bir düşüş gösterdiğini belirtir. Bu sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar sonucunda hız sabiti ve fizikokimyasal özellikler hakkında ortaya konulan bulgular da çok farklılıklar göstermektedir (Haugsrud, 2003). Elde edilen sonuçlar çalışma sıcaklığı, nikel yüzeyindeki kristalografik yönelme, yüzey hazırlama, kullanılan malzemelerin saflık oranı gibi birçok parametreye bağımlı durumdadır. Yüksek sıcaklıklarda meydana difüzyon kontrollü büyümeden farklı olan bu davranışı açıklamak için çeşitli mekanizma ve modeller ortaya konulmuştur. En çok kabul gören mekanizmaların temelinde yapıda dislokasyonlar, tane sınırları ya da porozite gibi difüzyon kısa yollarının mevcut olması yer almaktadır. Bu tür difüzyon kısa yolları, bölgelerin yoğunluğuna bağlı olarak farklı bir difüzyon katsayısının ortaya çıkmasına neden olurlar. Oksidasyon prosesini etkileyen diğer parametreler bahsedilen difüzyon kısa yollarının özellikleri ile ilişki şeklinde değerlendirilmelidir (Peraldi ve diğ., 2002).

1000°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen çalışmalarda çok çeşitli türde mikroyapı ve morfoloji raporlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda genellikle ince taneli ve gözenekli yüzey yapısı ile birlikte bazı durumlarda yassı ve iğnesel tanelerin oluşumu da gözlemlenmiştir. 700°C – 900°C aralığında ise yüzeyde oluşan çıkıntılı yapılar yine çeşitli çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur. 1000°C altında elde edilen oksit katmanları genel olarak çift katmanlı bir mikroyapı göstermektedir. Bu katmanlardan içerideki poroz nitelik gösterirken dış katman daha yoğun bir yapıdadır. Poroz iç katmanının oluşmasını tetikleyen mekanizmanın oksijenin oksit katmanı içerisine gerçekleşen difüzyonu nedeni ile oluştuğu birçok çalışmada ortaya konulmuştur (Haugsrud, 2003; Peraldi ve diğ., 2002; Young, 2008).

Peraldi ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu detaylı çalışmada yüksek saflıkta nikelin oksidasyonu sonucunda oluşan NiO katmanlarının morfolojisi ve mikroyapısı ele alınmıştır. 450 – 1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonucunda elde edilen bulgular sıcaklık-kalınlık haritası şeklinde özetlenmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiş olan bu haritalar literatürde daha önce gerçekleştirilen çalışmalar ile paralellik göstermektedir.



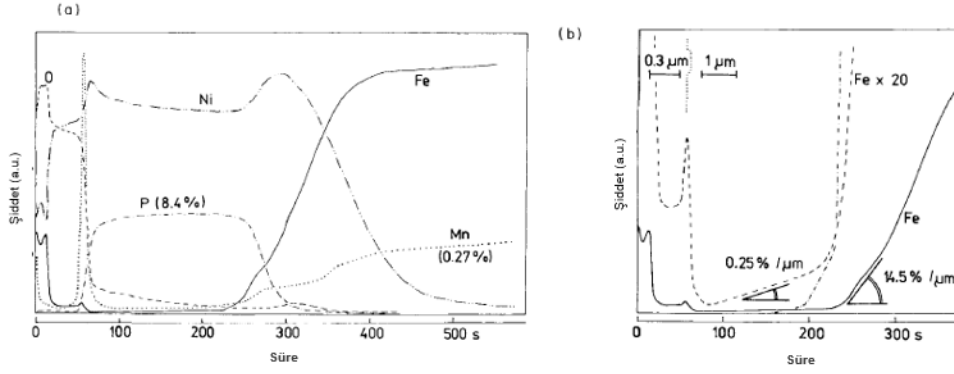
Şekil 4.7 : Oksidasyon süresi, test sıcaklığı ve ortalama oksit kalınlığına bağlı olarak oluşan NiO iç mikroyapıları (a) tek katmanlı yoğun (b) tek katmanlı poroz (c) çift katmanlı (Peraldi ve diğ., 2002).

4.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı ve Literatürde Yer Alan Benzer Çalışmalar

Literatürde bulunan çalışmalar arasında akımsız kaplamaların oksidasyon özelliklerinin incelendiği çalışmaların sayısı son derece kısıtlıdır. Tez kapsamında yer alan kaplama türleri ile ilgili erişilebilir yayınlar için bu sayı daha da sınırlıdır. Bu yüzden deneysel çalışmalar esnasından elde edilen sonuçların değerlendirilmesi aşamasında akımsız kaplamalar ile ilintili mevcut bulguların yanı sıra nikel bazlı farklı kaplamaların oksidasyon davranışlarının ele alındığı çeşitli literatür verilerinden de faydalanılmıştır.

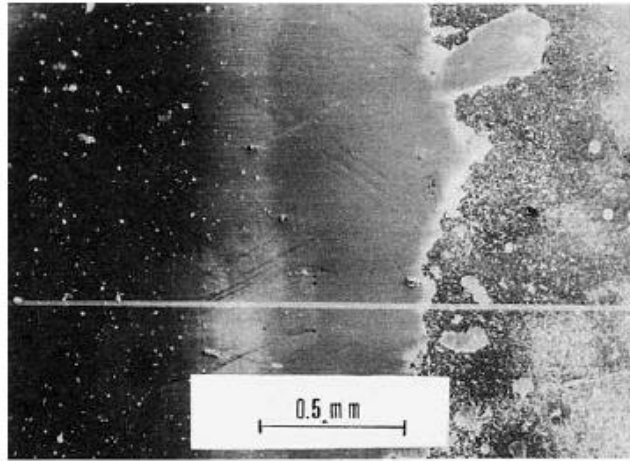
Akımsız Ni-P kaplamalar, fosforun nikel içerisinde katı eriyik şeklinde yer aldığı aşırı doymuş amorf yapılar olarak bilinmektedirler. Bu kaplamaların ısıtılması ile birlikte yapıda nikel fosfür (Ni_3P , Ni_2P) fazları çökmeye başlar ve katı eriyik sertleşmesi meydana gelir (Parker, 1981). Literatürde yer alan veriler incelendiğinde Ni-P kaplamaların oksidasyonunun 400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. 800°C 'nin üzerine çıkıldığında ise fosfür fazlarının bozunması ve kaplama yapısındaki fosforun buharlaşması söz konusudur. 600°C 'nin üzerinde kaplama yapısındaki fosforun yüzeye doğru hareket ettiği ve buna bağlı olarak yüzeyde P_2O_5 fazının oluşumu gözlenmiştir. Aynı çalışmada Ni-P kaplamanın 200°C 'nin altında logaritmik hız kanununa göre hareket ederken bu sıcaklığın üzerinde parabolik hız kanununa uygun davranış gösterdiği belirtilmiştir. Bunun aksine 400°C 'de oksidasyon davranışının incelenmesini amaçlayan bir çalışmada yüzeyde oluşan oksit katmanının fosfor içermediği ve yalnızca NiO yapısında olduğu ifade edilmiştir. $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ arasında Ni-P kaplamanın oksidasyon davranışının incelendiği bir çalışmada, bu sıcaklık aralığında Ni-P'un saf nikle oranla 100 kat daha hızlı oksitlendiği görülmüştür. Ni-P kaplamanın oksidasyon miktarını azaltmayı hedefleyen bir diğer çalışmada ise Ni-P-cam karışımına ilave edilen B_2O_3 'ün oksidasyon miktarını azalttığı kaydedilmiştir (Tomlinson ve Wilson, 1986).

Weiss tarafından gerçekleştirilen çalışmada çelik üzerine elde edilen Ni-P kaplamalarda yüzeyde oluşan oksit formlarının yanı sıra çelik ve kaplama arasında oluşan aradifüzyon bölgesi de ele alınmıştır. Bu çalışma sonucunda oksidasyonun ilk aşamasında yüzeyde saf NiO katmanının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak belli bir süre sonra yüzeye doğru difüze olan demirin Ni-P katmanının içine kadar penetre olmasının ardından NiO yapısındaki Ni ile yer değiştirdiği ve NiO içerisinde belirli bir Fe oranına ulaşılmasının ardından demir içeriği daha fazla olan yeni bir oksit yapısının ($\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{O}$) büyümeye başladığı görülmüştür. Yüzeyde meydana gelen bu yapılar Şekil 4.8'de yer alan GDOES derinlik profilinde de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.8 : 695°C’de tavlanan numunenin GDOES derinlik profili (Weiss, 1992).

Çalışmada oksidasyon ile birlikte Ni-P katmanının kalınlığının azaldığı ve bu katmandaki fosfor miktarının %7,3’ten %11 civarlarına yükseldiği görülmüştür. Aradifüzyon katmanında ise nikel miktarı azalırken fosforun bu katman yapısında bulunmadığı gözlemlenmiştir. SEM mikroyapı görüntüleri (Şekil 4.9) incelendiğinde ise taban malzeme ile kaplama arasında oluşan ara difüzyon katmanı açık şekilde görülmektedir. Oluşan bu ara difüzyon bölgesinin belirli bir kalınlığa ulaşmasının ardından demirin kaplama içerisine ilerlemesini engelleyen bir bariyer katman görevi gördüğü de bu çalışma kapsamında elde edilen bir diğer sonuç olarak karşımıza çıkmıştır (Weiss, 1992).



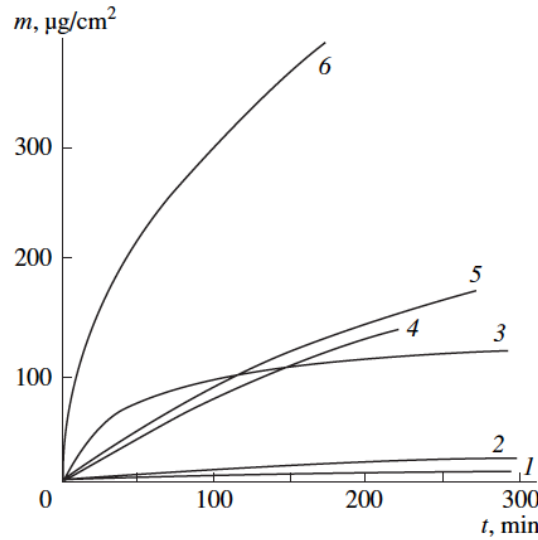
Şekil 4.9 : Tavlama işlemi gerçekleştirilen numunenin kesit SEM görüntüsü (Weiss, 1992).

Akımsız Ni-B kaplamalarda, Ni-P kaplamalara benzer şekilde ısıtılma işlemi birlikte yapıda Ni_3B ve Ni_2B fazlarının çökmesi gerçekleşir. Bu kaplamaların yapısında bulunan bor, fosfora kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha farklı davranış gösterdiği için Ni-B kaplamalar yüksek sıcaklıklarda daha farklı davranış gösterirler.

Ni-B kaplamaların termal oksidasyon özelliklerinin incelendiği çalışmalarda oksit filminin büyümesi ile birlikte oluşan oksidin kısmi süblimasyonu gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan uçucu bileşiklerin buharlaşması ile birlikte test edilen numunelerin ağırlıklarında da klasik oksidasyon çalışmalarının aksine bir azalma söz konusudur. Ni-B kaplamalarda 500°C'nin altında gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında hidrojen, su, CO ve CO₂ gibi düşük ağırlıklı bileşiklerin yanı sıra bor oksit ve hidroksit yapılarının da uçtuğu görülmüştür. 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise NiB, NiB₂, NiB₃, B₃ ve B₂ gibi bileşikler süblimleşir. Bu kaplamalarla gerçekleştirilen çalışmalar esnasında çeşitli organik bileşenlerin oluşumu gözlemlenmiştir (Arslambekov ve diğ., 2001).

Nikel ve nikel alaşımlarına bor ilave edilmesi durumunda oksidasyon mekanizmasını ve kinetiğini etkileyen iki temel faktör söz konusudur. Bunlardan ilki bor oksitlerin düşük ergime noktasına sahip bileşenler olmasıdır ve bu bileşenler metal oksitler ile reaksiyona girerek yine ergime sıcaklığı düşük olan camsı fazlar oluşturur. Bu fazların oluşumu oksidasyon esnasında parabolik hız sabitinin önemli ölçüde yükselmesine neden olur. Oksidasyon davranışını etkileyen diğer önemli faktör ise reaksiyonlar esnasında oluşan çok sayıda uçucu bileşiğin varlığıdır.

Arslambekov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen, akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların termal oksidasyon mekanizması ve kinetiğinin ele alındığı bir çalışmada oksidasyonun temel olarak bor oksitlerin özelliklerine bağımlı olduğu gösterilmiştir. 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklar oksidasyon sırasında oluşan bor oksitlerin süblimasyonu görülmüştür. 500°C'de kuru hava ortamında ve 150 tor basınç altında gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda elde edilen kinetik eğriler Şekil 4.10'da yer almaktadır. İlgili grafik incelendiğinde en iyi oksidasyon direncini saf nikelin gösterdiği açık şekilde görülmektedir. Yapıya W katkısı ile oksidasyonun az da olsa hızlandığı görülmüştür. Yapıda bor bulunan kaplamalarda ise bor miktarı ile birlikte oksidasyon hızında da önemli bir artış kaydedilmiştir (Arslambekov ve diğ., 2004).



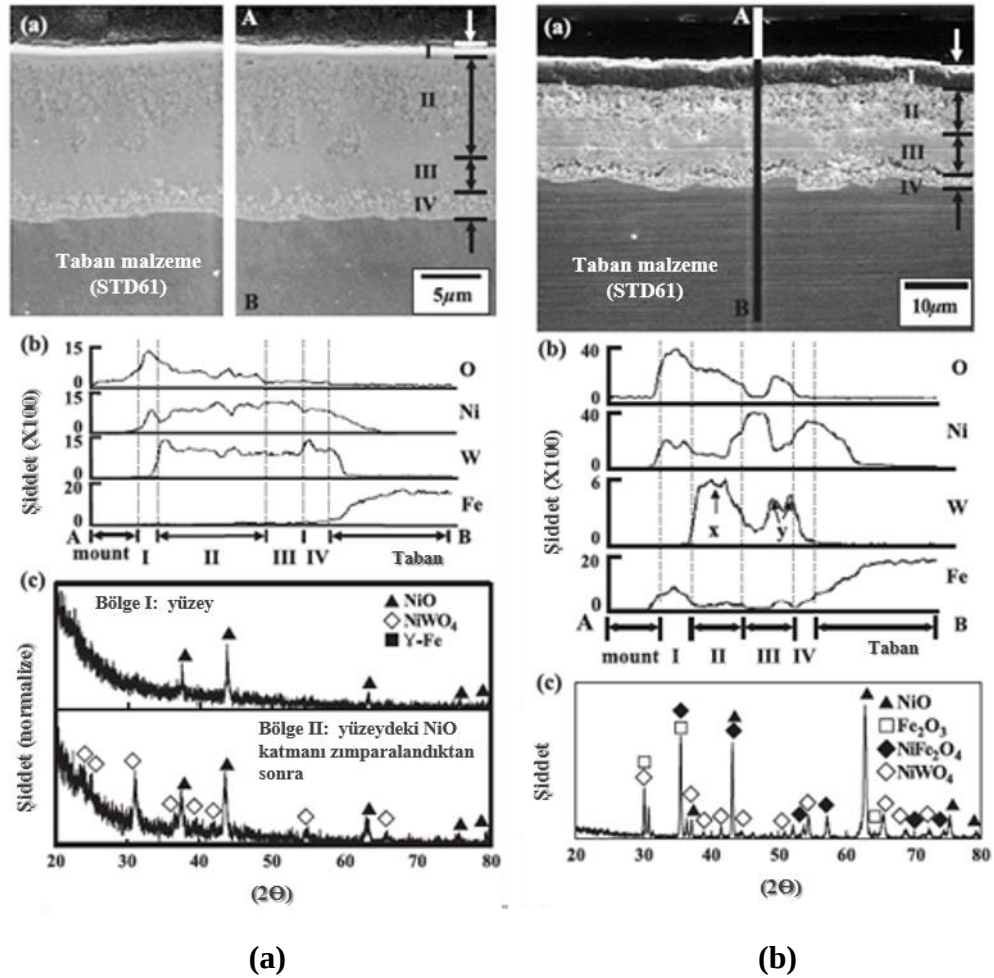
Şekil 4.10 : Farklı alaşımlı numunelerin 500°C sıcaklık ve 150 tor basınç altında elde edilen kinetik eğrileri (1) Ni (2) Ni-W(%at.10) (3) Ni-W(%at.10)-B(%at.12) (4) Ni-B(%at.9) (5) Ni-W(%at.3)-B(%at.9) (6) Ni-B(%at.25) (Arslambekov ve diğ., 2004).

Tez kapsamında yer alan Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların oksidasyon davranışlarının belirlenmesi ve yorumlanabilmesi açısından literatürde yer alan ve bahsedilen kaplamalara benzerlik gösteren çeşitli yapılar ile ilgili gerçekleştirilmiş çalışmalar da önem teşkil etmektedir.

Lee ve arkadaşları çelik altlık üzerinde elektrolitik kaplama yolu ile elde ettikleri Ni-16 at.%W kaplamanın 700 ve 800°C'deki yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını incelemiştir. Oksidasyon öncesi kaplama aşırı doymuş nanokristalin Ni tanelerinden oluşmaktadır. Oksidasyon sırasında oksijen içeri kısımlara difüze olurken Ni ve Fe, Cr gibi altlık malzeme elementlerinin dış kısımlara doğru difüze olduğu gözlenmiştir. En üst katmanda oluşan NiO tabakasının yapısında çözünmüş W^{6+} ve Fe^{3+} iyonlarına rastlanmıştır. İç tabakada oluşan $NiO+NiWO_4$ yapısında ise yine bazı Fe^{3+} iyonlarının varlığı tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2004).

Aynı yazarlar tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada at. %12-18 arasında değişen miktarlarda W içeren Ni-W kaplamaların 700 ve 800°C'deki oksidasyon davranışları incelenmiştir. Oksidasyon süresi ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülen ağırlık kazancı değerlerinde genel olarak saf Ni'in Ni-W kaplamalara oranla çok daha iyi oksidasyon direnci gösterdiği görülmüştür. Farklı W içeren kaplamaların yapılan ölçümlerinde aralarında çok büyük bir farka rastlanmamıştır. 700°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında kaplamanın dış yüzeyinde NiO katmanı

oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.11’de yer alan II nolu bölgede ise Ni ve NiWO_4 fazlarının karışımında oluşan ikinci bir oksit katmanı söz konusudur. 800°C ’de gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapı incelendiğinde, bu sıcaklık değerinde demirin yüzeye kadar difüze olduğu açık şekilde görülmektedir. Kaplama yüzeyinde oluşan oksit tabakası NiO ve Fe_2O_3 fazlarından oluşmaktadır. 700°C ’de elde edilen sonuçlara benzer şekilde bu sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında da ara $\text{Ni} - \text{NiWO}_4$ oksit katmanının oluşumu söz konusudur. Oksit yapısında oluşan NiWO_4 , NiO ve WO_3 ’ün reaksiyonları sonucunda meydana gelmektedir ve bu yapının oksidasyon direnci düşüktür. Kaplamaların saf nikel oranla düşük direnç göstermesinin başlıca sebebi olarak oksit yapısında NiWO_4 ’ün varlığı gösterilmiştir (Lee ve diğ., 2005).



Şekil 4.11 : 700°C ’de 5 saat (a) ve 800°C ’de 27 saat (b) oksitlenmiş numunelerin SEM, EPMA profili ve XRD analizleri (Lee ve diğ., 2005).

Lockman ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada küp dokulu (100) $\langle 001 \rangle$ Ni ve Ni-5%W folyolar kullanılarak nikelde oluşan NiO yüzey tabakasının W

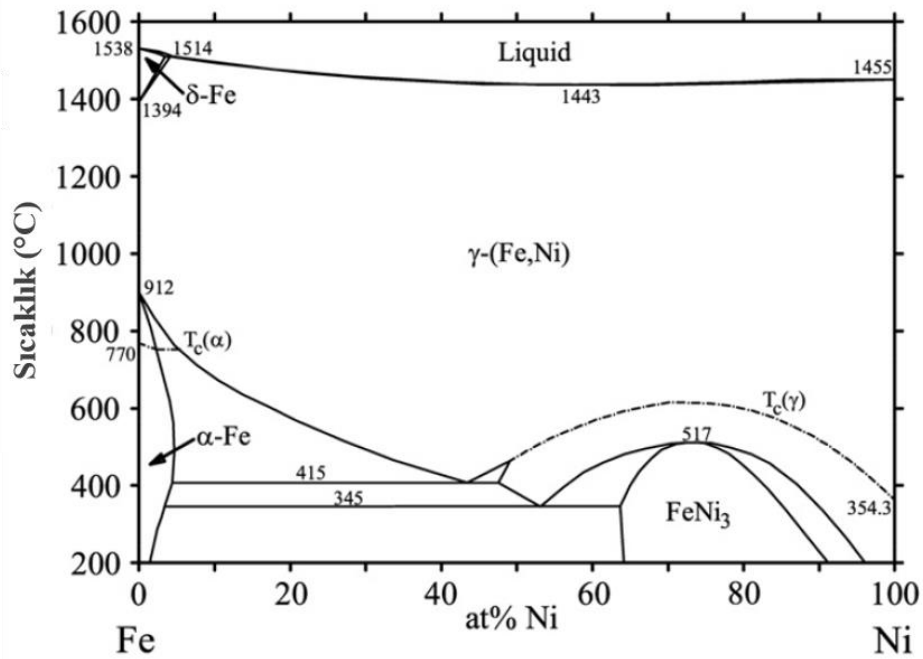
katkılı yapıda da oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Oksidasyon işlemleri 500 – 1300°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve $1250 \pm 10^\circ\text{C}$ sıcaklığında 30 μm kalınlığında bir NiO tabakasının oluşumu gözlemlenmiştir. Aynı şartlar altında gerçekleştirilen işlemler sonucunda Ni-W kaplamada bu oksit tabakasının 60 μm civarında olduğu görülmüştür. İki yapı arasındaki bir diğer fark da Ni yapısında oluşan oksit tek katmanlı iken Ni-W yapısında oluşan oksidin çift katmanlı olmasıdır. Bu yapıda aynı zamanda mekanik bütünlüğün bozulduğu ve çeşitli bölgelerde dökülmelerin meydana geldiği görülmüştür. W içerikli yapıda üst katmanda oluşan NiO tabakasının yanı sıra iç katmanlarda $\text{NiO} + \text{NiWO}_4$ yapısının oluşumu gözlenmiştir. Genel bir değerlendirme yapıldığında W katkısının oksidasyon direnci açısından olumlu katkısı olmadığı söylenilebilir (Lockman ve diğ., 2008).

Xu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan bir diğer çalışmada ise CeO_2 ve SiO_2 nano partikülleri içeren Ni-W-P kaplamalar elektrolitik kaplama yöntemiyle çelik numuneler üzerinde elde edilmiş ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları incelenmiştir. Kaplama sonrası amorf yapıda olan kompozitlerin 400°C 'de kristalin faza döndüğü görülmüştür. Yüzeyde oluşan oksit filminin artan sıcaklıkla birlikte (800°C) kompakt yapıdan daha boşluklu bir yapıya geçtiği gözlemlenmiştir. Ancak buna rağmen yüzeyde veya kesitte herhangi bir çatlak ya da dökülmeye rastlanmamıştır. Yapılan incelemeler sonucunda CeO_2 ve SiO_2 katkılarının Ni-W-P alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon direncini arttırdığı görülmüştür (Xu ve diğ., 2009).

2012 yılında Zengwu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Ni-20Cr-18W süper alaşımının izotermal oksidasyon davranışı incelenmiştir. Oksidasyonun ilk aşamalarında aynı anda NiO, Cr_2O_3 ve WO_3 yapılarının oluşması beklenmektedir. Ancak W elementinin oluşturduğu oksidin uçuculuğu çok fazla olduğu için kompakt bir oksit filminin oluşması beklenemez. İlk aşamalarda yüzeyin kısa sürede oksitlendiği ve bu oksidin yapısının Cr_2O_3 olduğu görülmüştür. İşlem süresi arttıkça oksit tabakasının kalınlaştığı ve yapının çift katman şekline dönüştüğü gözlemlenmiştir. Çift katlı bu yapının iç katmanı Cr_2O_3 tabakası oluştururken dış katmana yer alan NiO aynı zamanda Cr_2O_3 'ün buharlaşmasını da engellemektedir (Zengwu ve diğ., 2012).

4.5 Ni – Fe Difüzyonu

Kaplama ve altlık malzeme arasında meydana gelen difüzyon söz konusu malzemenin elektrokimyasal, fiziksel, mekanik ve elektrik özelliklerini önemli düzeyde etkilediği için malzemenin davranışı açısından son derece önemlidir. Ara yüzeyde meydana gelen bu difüzyon neticesinde oluşan ara difüzyon katmanı çoğu zaman altlık malzeme ile kaplama arasındaki adezyonu kuvvetlendirir. Bu amaç doğrultusunda akımsız nikel kaplamaların çeşitli uygulamalarda ara katman olarak kullanımı da mevcuttur. Diğer taraftan ise, bazı durumlarda ara difüzyon tabakasında oluşan farklı karakterdeki intermetalik bileşikler adezyon açısından olumsuz etki yaratabilir (Lin ve Lai, 1990). Tez çalışması kapsamında ele alınan kaplamalar ve altlık malzemesi göz önünde bulundurulduğunda kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri esnasında Fe-Ni ara difüzyon bölgesinin oluşumu söz konusudur.



Şekil 4.12 : Fe-Ni ikili denge diyagramı (Cacciamani ve diğ., 2010).

Fe-Ni faz diyagramı üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların geçmişi yüz yılı aşkın sürelerle dayanmaktadır. Şekil 4.12’de yer alan güncel diyagram Cacciamani ve arkadaşları tarafından ortaya konulmuştur. Konu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen düşük sıcaklıklardaki faz ilişkilerini etkileyen bazı belirsizlikler

mevcuttur. Bunun en önemli nedeni de düşük sıcaklıklarda ($< 300^{\circ}\text{C}$) kararlı bir dengeye ulaşılmasının zor olmasıdır (Cacciamani ve diğ., 2006).

Fe-Ni faz diyagramı incelendiğinde, yüksek sıcaklıklarda neredeyse tüm bölgenin YMK (A1) yapısındaki $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ katı eriyiğinden oluştuğu açık şekilde görülmektedir. Bunun yanı sıra saf Fe'e yakın bölgelerde düşük ve yüksek sıcaklıkta olmak üzere oldukça sınırlı iki bölgede HMK (A2) yapısına sahip $\alpha\text{-Fe}$ ve $\delta\text{-Fe}$ oluşumları söz konusudur. Düzenli YMK (L1_2) süper yapısındaki (AuCu_3 tipi) FeNi_3 katı eriyiği $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 'e benzer şekilde 500°C civarlarında oluşmakta ve oldukça belirgin bir çözünürlük bölgesi göstermektedir (Cacciamani ve diğ., 2010).

Tez kapsamında gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde kullanılan sıcaklık aralığını nikel ve demirin difüzyonu açısından ele alan çalışma sayısı son derece kısıtlıdır. Özellikle 1000°C 'nin altında nikelin difüzyon verileri hakkında detaylı bilgilerin mevcut olmaması durumu, bu sıcaklığın altında tane sınırı difüzyonu mekanizmasının devreye girmesi ve buna bağlı olarak standart difüzyon çifti uygulamalarının sağlıklı olarak gerçekleştirilememesi ile ilişkilendirilebilir (Narayan ve Goldstein, 1983). Literatürde yer alan verilerde, belirtilen sıcaklık aralığında, nikelin demir içerisine difüzyon katsayısı hakkında bilgi veren az sayıdaki farklı yayında ise elde edilen difüzyon katsayılarının önemli farklılıklar gösterdiği görülmüştür (Hirano ve diğ., 1961; James ve Leak, 1965; Narayan ve Goldstein, 1983). Bu tür çalışmalarda aynı zamanda kullanılan bileşiminde meydana gelebilecek ufak değişimler de difüzyon açısından son derece önemlidir. Bu yüzden nikel ve demirin özellikle göreceli olarak düşük sıcaklıklarda difüzyon davranışları hakkında kesin verilere dayanan sayısal bir bilgi vermek yanlış olacaktır.

5. CAM AMBALAJ ÜRETİMİNDE KULLANILAN DÖKME DEMİR KALIPLAR

5.1 Cam Ambalaj Üretimi

Cam, çok uzun yıllar boyunca farklı amaçlar doğrultusunda insanlığa hizmet etmiş bir malzemedir. Cam üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler ile birlikte geçen yıllar içerisinde üretilmesi daha kolay ve daha ekonomik bir ürün haline gelen camda aynı zamanda çok farklı seçenekler de ön plana çıkmaktadır. Camın ambalaj malzemesi olarak kullanılmasındaki en önemli nedenlerden biri tüketicinin isteklerine yanıt verebilecek nitelikte estetik özellik kazandırılabilen ve çok geniş şekil seçenekleri ile birlikte kolay şekil verilebilen bir malzeme olmasıdır.

Cam ambalajların şekillendirilmesinde seri üretim yapan otomatik sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemlerde camın şeklinin verildiği kısımlarda asıl işi yapan metal kalıplardır. Cam üretim kalıplarına ergimiş halde ulaşan cam, ebişör adı verilen kalıplarda kabaca ilk şeklini aldıktan sonra finişör adı verilen kalıplara aktarılır ve burada son şeklini alır.

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıp malzemeleri, cam üretim prosesi esnasında sürekli olarak sıcak cam ile temas halindedir. Cam sıcaklığı ebişör kalıpları ile temas anında 1200°C civarında iken finişör kalıplarında ilk şekillendirme ve soğutmanın da etkisiyle bu temas sıcaklığı 600°C'ye kadar düşer. Kullanılan metal kalıpların bir görevi de sıcak camın ısınısını alarak soğutma kanallarına iletmek ve camın sertleşmesini sağlamaktır. Otomatik sistemlerde saniye hatta saliseler içerisinde gerçekleşen bu prosesler sürekli olarak tekrarlanır. Bu şartlar altında kullanılan kalıplar belirli bir süre sonunda niteliklerini yitirmeye başlayarak cama şekil verme özelliklerini kaybederler. Kalıp malzemelerinin yüzeylerinde oluşan hasarlar kalıpların kullanım ömrünü belirleyen en önemli faktörlerdir.

Cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplar, üretim prosesinin genelinde maliyet açısından önemli yer tutar ve bu nedenle kalıp ömürleri üretilen son ürünlerin kalitesinin yanı sıra fiyatları üzerinde de belirleyici bir role sahiptir. Cam ambalaj

retiminde son üründen beklenen özelliklerin elde edilmesine olanak sağlayan kalıp malzemeleri arasında en ucuz ve kolay şekil verilebilen malzeme dökme demirdir. Nitekim cam ambalaj ürünlerinin büyük çoğunluğunun üretimi esnasında dökme demir kalıplar kullanılır. Ancak yukarıda da belirtildiği gibi bu kalıpların kullanım ömürleri çeşitli faktörlere bağlı olarak değişim gösterir ve belirli bir süre sonunda bu kalıplar kullanılamaz hale gelerek hurdaya ayrılır (Cummings, 2002; Kuşculuoğlu ve diğ., 1993).

5.2 Cam Ambalaj Kalıplarının Sahip Olması İstenen zellikler

Cam sanayinde kullanılan kalıpların tasarımıındaki temel kriter, kullanılan kalıpların uzun ömürlü olması ve prosesin hızlı bir şekilde ilerlemesine olanak sağlaması şeklindedir. Tasarımın ekonomik olması açısından uygun malzeme seçimi bu noktada son derece önemlidir.

Kalıp malzemesinin seçiminde üretilcek ürünün kalitesi, kullanılan üretim prosesinin hızı ve kalıp kullanım ömrü göz önünde bulundurulmalıdır. rn kalitesi kalıp yüzeyinin parlaklığı ve çalışma koşullarındaki sıcaklardaki boyutsal kararlılığı ile doğrudan ilişkilidir. Kalıp yüzeyinde meydana gelen bozunma, aşınma ve çatlamalar kullanım süresini etkileyen en önemli faktörlerdir.

Cam retim prosesinde kullanılacak bir kalıbın öncelikle ucuz ve kolay temin edilebilir nitelikli olması gereklidir. Homojen ve ince yapılı malzemeden üretilmiş olması, yüksek parlatılabilirlik özelliğine sahip olması, yüzey parlaklığını yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi ve işlenilebilirliğinin yüksek olması malzemenin şekillendirilmesi aşamalarında fark yaratan parametreler olarak ön plana çıkmaktadır. Bunun yanında kalıp malzemesinin mekanik özelliklerinin de proses için istenilen seviyede olması gereklidir. Kalıbın şeklini çarpılma olmadan koruyabilmesi, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması, cam-metal yapışma sıcaklığının yüksek olması, ısıl çatlamalara ve yüzey bozulmalarına karşı dirençli olmasının yanı sıra yüksek oksidasyon ve korozyon direnci, yüksek ısıl iletkenlik ve kolay kaynaklanabilirlik kullanılacak olan kalıp malzemesinden istenen başlıca özellikler arasındadır.

Beklenen zellikleri karşılaması ve maliyet etkenleri göz önünde bulundurulduğunda cam ambalaj üretimine en uygun ve en yaygın olarak kullanılan kalıp malzemesi dökme demirlerdir. Paslanmaz elikler, bakır esaslı alüminyum

bronzları, nikel esaslı alaşımlar ve seramikler de kalıplarda kullanılan diğer malzemeler olarak bilinmektedir. Tez kapsamında gerçekleşen çalışmalar da dökme demir kalıplarda kullanıma uygun şekilde tasarlandığı için bundan sonraki kısımlar yalnızca cam ambalaj üretiminde kullanılan dökme demir kalıplar üzerinden ilerleyecektir (Ensor, 1990; Kuşculuoğlu ve diğ., 1993; Robertson, 1993).

5.3 Dökme Demir Cam Ambalaj Kalıplarında Oluşan Hatalar

Dökme demir kalıplarda oluşan hatalar, cam ambalaj üretim prosesi esnasında çalışma koşullarının kalıbı çeşitli şekillerde olumsuz etkilemesi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bazı durumlarda kalıpların üretim sürecinde gerçekleştirilen uygulamalar da kullanım esnasında çeşitli hatalara sebebiyet verebilir. Cam üretimi esnasında çalışılan yüksek sıcaklık ve hızlı soğumanın oluşturduğu ısı farklılıkları kalıplar üzerinde ısıl gerilemelere yol açar. Bunun yanında yüksek sıcaklıkta meydana gelen oksidasyon kalıp yüzey özelliklerini ve dolayısıyla ürün kalitesini direkt olarak etkilemektedir. Belirtilenler ve benzeri etkenler nedeniyle kullanılan kalıplarda belirli bir zaman sonra çeşitli hatalar meydana gelmesi kaçınılmazdır. Bu noktada önemli olan ortaya çıkan hataların nedenlerinin belirlenebilmesi ve buna göre incelemeler yapılarak gerekli önlemlerin alınmasıdır. Bu şekilde kalıp ömrü daha da uzatılabilir ve maliyet açısından ürün ve kalıp anlamında fayda sağlanabilir (Ensor, 1990; Erinç, 1986).

Aşağıdaki kısımda cam ambalajında kullanılan dökme demir kalıplarda meydana gelen belli başlı hatalar özetlenmiştir.

5.3.1 Karıncalanma

Karıncalanma, genellikle dökme demir kalıpların üretimi esnasındaki işleme ve parlatma aşamaları sonrasında ortaya çıkan bir sorundur. Bu işlemler sırasında yüzeyden kopan iri grafitler kalıp yüzeyinde oyuklanmalar meydana getirir. Ayrıca yüzeyin hemen altında bulunan iri grafitler de kullanılmış kalıpların bakımı esnasında yüzeyden kopmalara yol açabilmektedir. Düzgün bir yüzey elde edebilmek için grafitlerin küçük olması ve homojen dağılması gereklidir. Küresel grafitli dökme demirlerde de aynı şekilde grafit kürelerinin küçük olması ve homojen dağılım göstermesi istenir. Cam ile temas eden kalıp yüzeylerinde bu durum çok önemlidir (Ensor, 1990; Erinç, 1986).

5.3.2 Pürüzlenme

Dökme demir kalıp malzemelerinin makro incelemesinde cam temas yüzeylerinde görülebilecek bölgesel çukurlar, cam ürünlerdeki yüzey kalitesini önemli ölçüde düşürürler. Gerçekleştirilen metalografik incelemeler pürüzlenme probleminin de karıncalanmaya benzer şekilde yüzeyde meydana gelen grafit kopmalarından kaynaklandığı göstermiştir. Homojen grafit dağılımı olması durumunda dahi faz grafit bölgelerin göreceli olarak daha hızlı aşınması nedeniyle pürüzlenme sorunu ortaya çıkabilmektedir (Erinç, 1986).

5.3.3 Peteklenme

Dökme demir cam kalıp malzemelerinde karşılaşılan bir diğer sorun da peteklenmedir. Kalıpların parlatılması esnasında cam ile temas eden yüzeylerinde oluşabilecek peteksi görünüm anlamına gelir ve bu soruna petek şeklinde dizilen perlitik yapılar neden olur. Sertliği nedeniyle parlatma sırasında daha az aşınan perlit ağı pürüzlü yüzey meydana getirerek ürün kalitesini olumsuz etkiler. Bu tip bir problemi gidermek için ferritleme tavlama ile perlit ağına yok edilmesi sağlanır (Erinç, 1986).

5.3.4 Isıl şok hasarları

Cam ambalaj üretimi esnasında tekrarlanan ısınma ve soğuma çevrimlerinde kalıplarda mikroskobik çatlaklar oluşur. Cam damlasının kalıba teması ile oluşan ısı şokları, ısıl gerilmelere ve büzölmelere neden olarak kalıbın iç yüzeyinde yüksek gerilmeler meydana getirir. Malzeme, bu gerilmelerin etkisiyle çatlamaya başlar. Derinlemesine ilerleyen bu çatlaklar yapıdaki grafitlerle karşılaştınca durur. Grafitlerin yoğunluğu ne kadar fazla ise çatlakların büyüme ve derinlere doğru ilerleme olasılığı da o kadar düşüktür.

Yüksek yoğunluktaki grafit dağılımı, mikroskobik çatlakların ısıl çatlaklara dönüşmesini engellemesinin yanı sıra cam – metal yapışmasını da önlemede faydalı olur. Grafit yoğunluğunu arttırmanın yolları boyutlarını küçöltmek veya sayılarını arttırmak şeklindedir (Ensor, 1990; Erinç, 1986).

5.3.5 Yüzey bozulmaları

Sıcaklık, aşınma ve korozyondan bağımsız olarak yüzeyde bozunmalar meydana gelebilir. Damla ile temas eden kalıbın iç yüzeyi ani olarak genişler. Burada ince taneli mikroyapı bu şok etkisine karşı tampon görevi yapar. Yüksek yoğunlukta ve yüzeye paralel uzanmış grafitler çatlama oluşumunu azaltır. Derine doğru uzamış taneler ise yüzey bozulmalarını engellemede faydalıdır (Erinç, 1986).

5.3.6 Boyutsal farklılaşmalar

Kullanım sırasında kalıp malzemelerinde meydana gelen boyut değişimleri temelde ısı farklılıkları ile alakalıdır. Kalıpta daha fazla ısınan bölgeler ve daha soğuk kalan bölgeler farklı ısı genleşme gösterirler. Bu durum, birleşim yüzeylerinde eğilmeler oluşmasına ve buna bağlı olarak ilgili bölgelerde tabakalar halinde dökülmeler görülmesine neden olur. Makine üretim pratiğinin değişmesi veya malzeme yapısındaki farklılaşmalar bu ısı genleşme karakterini etkiler. Eğer genleşmeler tolerans sınırına yakın düzeyde gerçekleşiyorsa kalıbın çarpılmasını engelleyerek kalıp parçalarının doğru şekilde kapanması sağlanmalıdır.

Kalıbı, ısı farklılıklarına bağlı olarak meydana gelen gerilmelerden koruyabilmek için kalıpta ısı genleşmenin düşük olmasını sağlamak gerekir. Bu tip boyutsal farklılaşmaların önlenmesi, kalıbı boşluklu bölgelerde ve boşluk kenarlarında meydana gelebilecek kırılmalardan koruyacaktır (Ensor, 1990).

5.3.7 Cam – metal yapışması

Dökme demirler, cam-metal yapışmasının önlenmesi için grafitin yağlayıcı etkisinden dolayı grafit yoğunluğunun fazla olması istenir. Çok ince grafit dağılımı bu özellik için uygun dökümdür. Eğer yapıda iri karbürler bulunuyorsa, karbürlerin yapışma sıcaklığının demire göre daha düşük olmasından dolayı cam-metal yapışması konusunda sıkıntılar ortaya çıkabilir. Cam ile temas eden kalıp yüzeyinin bu özellikte olmaması yapışma problemini doğurabilir. Bu durum ise kalıplarda daha sık yağlama ihtiyacı meydana getirdiği için ürünlere yansıyan yağ lekesi probleminin doğmasına neden olur (Erinç, 1986).

5.3.8 Gravür dibi çatlaklar

Bu tip çatlaklar yoğun ayrıntı içeren gravürlü kalıplar kullanılarak elde edilen ürünlerde gravürlü bölgelerde görülen çatlaklar olarak tanımlanır. Bu hata kalıp üzerinde belirgin bir şekilde görülmezken elde edilen cam ürünlerde karşılaşılr (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 : Cam şişelerde meydana gelen gravür dibi çatlakları.

Gravür dibi çatlaklarının oluşmasında gravürlerin şekli ve tasarımı önemli rol oynar. Bunun yanında kalıp malzemesindeki grafit dağılımının heterojen olması da bu çatlakların oluşmasına etki edebilir. Aşınma, yapışma ve ısı kaynaklı sorunların yanı sıra kalıpların işlenmesi sırasında meydana gelen değişimler de gravür dibi çatlakların nedenleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Erinç, 1986).

Gravür dibi çatlakların önlenmesi için ilave bir mekanik işlem yapılması bu bölgelerdeki ayrıntıları zedeleyeceği ve istenilen ürünlerin elde edilmesini olumsuz etkileyeceği için tercih edilen bir yöntem değildir. Gravür dibi çatlakları sorunun giderilmesi için akımsız kaplamaların kullanımı ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde Ni-B ve Ni-W-B ile kaplanan gravürlü kalıpların fabrikalarda gerçekleştirilen deneme üretimlerinde bu sorunun tamamen ortadan kalktığı görülmüştür (Eraslan, 2010).

5.4 Cam – Metal Arasındaki Etkileşimler

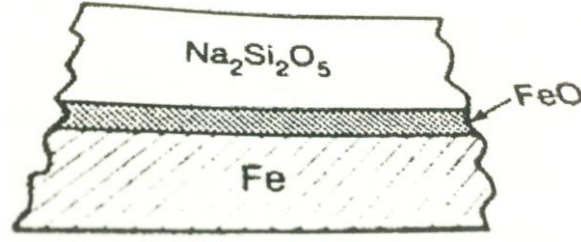
Cam ambalaj ürünlerinin üretimi esnasında ergimiş cam damlasının metal kalıplarda şekillendirilmesi sırasında kalıp yüzeyi ile sıcak cam arasında gerçekleşen etkileşimler kalıp ömrü açısından son derece önemlidir. Özellikle düşük viskozitedeki camın, kalıp yüzeyine temas ettiği ilk andan başlamak üzere, yüksek sıcaklıklara maruz kalan metalin yüzeyi hem atmosfer koşullarından hem de metal

doymuşluğu açısından kalıp için oldukça reaktif durumda olan camdan etkilenmektedir.

Kalıp metalinin camla teması esnasında, cam bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak hayli düşük viskozitede bir sıvı özelliği gösterir. Bu yüzden metal yüzeyinde meydana gelen tüm etkileşimler katı-sıvı-gaz bileşenlerinin bir arada bulunduğu ve birbiriyle arayüzler oluşturduğu bir sistem içerisinde gerçekleşir. Bahsedilen yüksek sıcaklıklar, aynı zamanda kalıp metalinin üretim ortamında havada bulunan oksijenle reaksiyona girerek yüzeyinde ince oksit tabakalarının meydana gelmesine de yol açar. Kalıp malzemesinin camla etkileşiminde, üretim süreçlerinde oksitlenmiş bu yüzeylerin cam ile oluşturacakları reaksiyonlar, kalıp yüzeyinin özelliklerinin değişmesine neden olabilmektedir (Hoge ve diğ., 1973; Manns ve diğ., 1995).

Temas halindeki metal-metal ve seramik-seramik yüzeylerinde en düşük serbest enerji düzeyindeki bileşime ulaşmak için kolaylıkla katı eriyik veya bileşik oluşumu meydana gelir. Bu durumda oluşan reaksiyon sırasında herhangi bir valans değişimi meydana gelmez. Meydana gelen en basit reaksiyon bir fazın diğer faz içerisinde çözünerek yüzeyde doymuşluk denge değerine hızla ulaştığı reaksiyondur. Bu reaksiyonun gelişimi yayınma ile devam eder ve tüm reaksiyonla oluşan bağ yapısına yayınma bağı denir.

Cam-metal ve seramik-metal arayüzeyleri için ise bu durumun oluşması arayüzeyde metalin oksidasyonu ve cam/seramik katyonlarının redüksiyonunun meydana gelmesinden dolayı mümkün değildir. Oksit fazın oluşması katyonların metal tarafından redüksiyonundan açığa çıkan oksijenin metali oksit formlara dönüştürmesi ile meydana gelir. Arayüzeyin oluşan ilk oksitler ve sonradan gelişen moleküler oksit tabakaları ile doymuşluğa ulaşması, oksit tabakasının hem metal hem de cam/seramik yapısına uyumlu olması nedeniyle arayüzeyde belirli bir denge durumunun ve neticesinde kimyasal bağlanmanın meydana gelmesine neden olur. Bu nedenle bazı ticari metal-cam temas uygulamalarında temas sırasında oluşabilecek yapı ile uyumlu oksit yapılarını ön oksitleme ile uygulama öncesinde metal yüzeyinde oluşturulmaktadır (Hoge ve diğ., 1973; Pask, 1987).



Şekil 5.2 : Ergimiş cam ile demirin teması sırasında meydana gelen oksit yapısı (Pask, 1987).

Ergimiş cam damlası ile demirin teması sırasında demir yüzeyi oksitlenir, cam damlası bu yapıyı ıslatır ve kendi yapısında çözerek demirin cam içerisine geçmesine neden olur. Demir oksidin cam içerisinde çözünme hızı, yayınma hızından daha yüksek olduğu için oksit arayüzeyindeki cam çok kısa sürede doymuşluğa ulaşır ve böylece kimyasal bağ yapısı meydana gelir (Şekil 5.2). Oksit yapısı, oksit doymuşluğuna ulaşmış olan metal yüzeyi ile de kimyasal olarak bağlanmış durumdadır (Pask, 1987).

Ergimiş cam ile kalıp malzemesi arasında meydana gelen yapışma kuvvetinin büyüklüğü, temas halindeki bu malzemelerin birbirlerinden ayrılması için gerekli olan kuvvetle ifade edilir. Yapışma ile adhezyon tanımları arasındaki fark adhezyon sonrasında yüzeylerin birbirinden ayrılması durumunda bu yüzeylerde belirgin hasarlar meydana gelirken; yapışma sonrasında bu hasarların meydana gelmemesidir. Yapışma ilk olarak ergimiş camın reolojik özellikleri ile kontrol edilebilir. Yapışma, temas sıcaklığının artması ile birlikte temas arayüzeyinde sıvının viskozitesinin düşmesine bağlı olarak yüzey geriliminde meydana gelen artış ve akabinde moleküllerin katı yüzeye Van der Waals kuvvetleri oluşturabilecek kadar yaklaşması sonucunda meydana gelir. Birbiri ile temas halinde olan ergimiş cam ve metalin birbirinden ayrılma kuvveti artan sıcaklığa bağlı olarak artış gösterir. Yapışmanın adhezyona dönüşmesi, ayrılma kuvvetinde ani bir artışın meydana gelmesi durumunda gerçekleşir.

Cam üretiminde kullanılan kalıp malzemeleri kullanım şartlarında yapışma eğilimi gösterirler ve yapışan camın kalıp yüzeyinden ayrılması için uygulanan gerilme kuvvetlerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosferlerde yapılan çalışmalarda farklı kaplama malzemeleri ve çeşitli kaplama türlerinin yapışma özellikleri farklılık gösterir. Bu farklılıklar temel olarak malzemenin oksidasyon direncine, yüzeyde oluşan oksit tabakasının özelliklerine ve ısıl kararlılığına bağlıdır.

Bu nedenle kullanılan kalıp malzemesinin yüzeyinin aşınma ve oksidasyon direnci yapışma açısından son derece önemlidir (Manns ve diğ., 1995; Pask, 1987).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında cam şişe kalıplarında kullanılması hedeflenen ve bu esnada ortaya çıkabilecek etkileşimlerin incelenmesi planlanan Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar, akımsız kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Kaplamaların uygulama alanları göz önünde bulundurularak altlık malzeme olarak orta karbonlu 1040 çeliği ve sfero dökme demir kullanılması kararı alınmıştır. Gerekli numune hazırlama ve ön temizleme işlemlerinin gerçekleştirilmesinin ardından uygun kaplama koşulları altında bahsi geçen kaplamalar çelik ve dökme demir altlık malzemeler üzerinde elde edilmiş, XRD, GDOES, SEM ve EDS analizleri eşliğinde karakterize edilip temel özellikleri belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve süre değişkenleri altında yüksek sıcaklık oksidasyon davranışı incelenen kaplamaların ağırlık değişimleri, oluşan oksitlerin kalınlıkları ve yapıları, altlık malzeme – kaplama ara yüzeyinde oluşan difüzyon bölgesinin incelemeleri çeşitli analiz yöntemleri yardımı ile incelenmiştir. Son olarak laboratuvar ortamında geliştirilen yeni bir test düzeneği kullanılarak sıcak cam ile kaplamanın etkileşimi esnasında oluşan yapışma kuvveti ölçülmüş ve bu etkileşim esnasında cam ve kaplama yüzeyinde meydana gelen değişimler değerlendirilmiştir.

6.1 Taban Malzeme Seçimi ve Numune Hazırlama

Yüksek sıcaklık oksidasyon deneylerinde kullanılmak üzere 40 mm çapında çelik ve dökme demir numuneler temin edilmiştir. Cam-kaplama etkileşimlerinin inceleneceği düzenek için ise yine aynı malzemelerden deney yapılacak sisteme uygun özel boyutlarda numuneler hazırlanmıştır. Kaplama yapılacak numunelerin her birinin yüzeyleri Struers Rotapol 25 otomatik numune hazırlama ve parlatma ünitesi yardımıyla sırasıyla 240-320-600-800-1000-1200 numaralı SiC zımpara kağıtları kullanılarak ön parlama işlemine tabi tutulmasının ardından 1 µm elmas süspansiyon ile malzemeye uygun çuhada parlatılmıştır.

6.2 Yüzey Temizleme Uygulamaları

Kaplama uygulamalarında kaplamanın yüzeye yapışmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri de numune yüzeyinin temizliğidir. Kirli bir numunenin kaplama banyosuna daldırılması banyo bileşiminin bu kirliliklerden etkilenmesine neden olur. Bu koşullar altında istenilen yapıda son ürün elde etme aşamasında karşımıza sorunlar çıkabilir. Bu yüzden kaplama işleminden maksimum verimi almak için kaplanacak numuneler kaplama banyosuna daldırılmadan önce iyice temizlenmelidir. Yüzey temizleme uygulamaları sırasında kullanılan alkali temizleme aşamalarının hedefi yağların giderilmesi, asidik temizleme aşamalarının hedefi ise oksitlerin giderilmesi ve yüzeyin aktifleştirilmesidir. Her temizleme adımının gerçekleştirilmesinin ardından numuneler bol suyla durulanmalıdır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen kaplama uygulamaları öncesinde uygulanan yüzey temizleme aşamaları aşağıda yer almaktadır.

- Alkali temizleme (9,375 g/L NaOH + 6,25 g/L Na₂CO₃ + 1,5 g/L Na₃PO₄) + Durulama
- Asidik temizleme (%15 HCl) – inhibitör ilaveli + Durulama
- Anodik elektronik temizleme (80 g/L NaOH + 80 g/L Na₂CO₃) + Durulama
- Asitle yüzey aktifleştirme (%2 H₂SO₄) + Durulama x 2
- Akımsız nikel kaplama

6.3 Akımsız Kaplama Uygulamaları

Tez kapsamında gerçekleştirilen akımsız Ni-P ve Ni-B kaplama uygulamalarında MacDermid firmasından temin edilen NiKlad ELV 811 ve NiKlad 752 ticari çözeltileri kullanılmıştır. Ni-W-B kaplamaların elde edilmesi esnasında ise, önceki yıllarda gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında, NiKlad 752 çözeltisine 5 g/L Na₂WO₄ ve inhibitör madde ilavesi ile oluşturulan yeni çözeltiden faydalanılmıştır. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda uygulama sırasındaki çözelti sıcaklığı 68±2°C iken, Ni-P kaplama için bu değer 88±2°C'dir.

Akımsız kaplama uygulamalarının gerçekleştirildiği sistem Şekil 6.1'de yer almaktadır. Sıcaklık ve pH kontrollü, ön temizleme ve kaplama uygulamaları için özel hazırlanan bölmeler yardımıyla kaplamalar kontrollü bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 6.1 : Çalışmalarda kullanılan akımsız kaplama hücresi.

6.4 Oksidasyon Çalışmaları

Yüksek sıcaklık oksidasyon çalışmaları için çelik numuneler üzerine hazırlanan akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların kalınlıkları 11 ± 1 μm olarak belirlenmiştir. Oksidasyon deneyleri sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın (Lenton) içerisinde, hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık oksidasyon deneyleri kapsamında incelenen parametreler kaplamaların sanayide kullanım sıcaklıkları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Bu çalışmaların ilk aşaması olarak numuneler 400, 600, 800 ve 1000°C sıcaklıklarında 1 saat süre ile oksidasyon ortamına maruz bırakılmış, numune ağırlıkları oksidasyon öncesi ve sonrasında ölçülerek ağırlık kazancındaki değişimler incelenmiştir. Oksidasyon işlemi sonucunda yüzeyde oluşan fazların ve mikroyapıların belirlenmesi için XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon çalışmalarının ikinci aşamasında ise oksidasyon deneyleri farklı sıcaklıkların yanı sıra farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. 500, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda, 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda numunelerin ağırlıklarında meydana gelen artışın yanı sıra bu numunelerin kesitleri kullanılarak yapılan incelemeler yardımıyla oksidasyon neticesinde kaplama ve taban malzeme yapılarında meydana gelen değişimler süre ve sıcaklık değişimine bağlı

olarak analiz edilmiştir. Bu incelemeler esnasında yine XRD, SEM, EDS ve GDOES analizlerinden faydalanılmıştır.

6.5 Cam – Kaplama Etkileşimlerinin İncelenmesi

Şişe üretiminde kullanılan dökme demir kalıplarda uygulanması planlanan akımsız kaplamalarda üretim esnasında sıcak cam ile etkileşim sırasında meydana gelen yapışma durumunun incelenmesi için kaplamalı numunelerin ve soda camının kullanıldığı özel bir deney düzeneği geliştirilmiştir. CETR UMT-2 cihazı kullanılarak yapılan bu deneyler sırasında öncelikli olarak soda camından bilye bir tutucu yardımıyla ısıtıcı haznesi içerisinde belirli bir süre bekletilerek yumuşaması beklenmiştir. Bu esnada kaplamalı numune de sistem içerisindeki ısıtma haznesinde öngörülen çalışma sıcaklığına (600°C) kademeli olarak ısıtılmıştır. Basma-çekme mantığı ile çalışan test düzeneğinde istenilen sıcaklığa ulaşılmasının ardından cam bilyenin bulunduğu tutucu kaplamalı numune üzerinde 20N yük uygulanarak kaplama ile teması sağlanmış ve 10 dakika boyunca ısıtıcı içerisinde bu şekilde kuvvet uygulanmıştır. 10 dakikanın ardından uygulanan -10N çekme kuvveti ile bilye numune üzerinden ayrılmaya çalışılmış ve bu esnada meydana gelen yük değişimi gözlenerek cam bilye ile kaplama arasındaki yapışma davranışı incelenmiştir.

6.6 Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen kaplamaların ve oksidasyon işlemi sonrasında meydana gelen oksit yapılarının görüntülenmesi, kalınlıklarının ve bileşimlerinin saptanması amacıyla Noran EDS analiz sistemi ile teçhizatlandırılmış Jeol 5410 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bunun yanında yüksek büyütmedeki yüzey ve kesit incelemeleri ve elementel içerik tayini için Oxford Instruments 7557 EDS sistemi ile teçhizatlandırılmış JEOL JSM-7000F model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bahsedilen yapıların derinliğe bağlı elementel analizi için ise Horiba Jobin Yvon GD-Profilers HR model GDOES cihazından faydalanılmıştır.

Numunelerin x-ışınları ile faz tayini, Philips PW3710 ve X'celerator ataçmanlı XPert Pro XRD model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Faz tayinlerinde 40 kV ile 40 mA' de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışını malzeme giriş açısı 2° de

sabit tutulmuş ve taramalar 20 - 140° aralığında yapılmıştır. Elde edilen x-ışını paternleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılarak kaplamaların faz yapıları tespit edilmiştir.

Kaplamaların sertlik değerleri Fischer H100 XYPROG model dinamik ultra mikro sertlik cihazı yardımıyla ölçülmüştür. İnce filmlerin sertlik ölçümlerinde taban etkisinden kurtulmak amacıyla sertlik ucunun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10' u kadar bir derinliğe girmesine izin verilir. Bu amaçla kaplama sertlik ölçümleri 50 mN maksimum yük altında, her bir numune için farklı 20 noktadan 1 sn aralıklarla 60 adım uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Cam-kaplama etkileşimlerinin kıyaslandığı deneylerin ardından bilye ve kaplama yüzeylerinin incelenmesi sırasında SEM ve EDS analizlerinin yanı sıra Veeco Wyko NT1100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazından da faydalanılmıştır

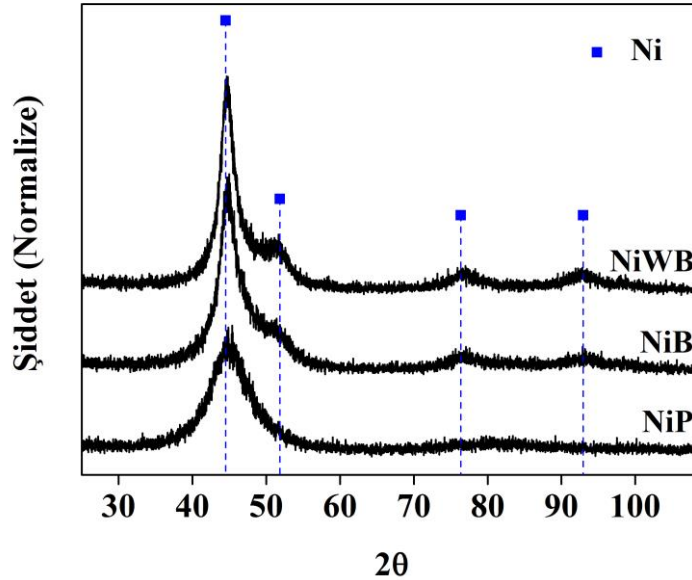
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar temel olarak deney sistematğinde belirtilen süreç üzerinden incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

7.1 Kaplama Özellikleri

7.1.1 Kaplamaların faz analizleri ve kimyasal bileşiminin tayini

Şekil 7.1’de elde edilen Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD analizleri yer almaktadır. İlgili paternler incelendiğinde elde edilen her üç kaplamanın da amorf/nano kristalin yapıda olduğu görülmektedir. Paternlerde en yüksek şiddetli pik olan (111) Ni piki kaplamadaki baskın yönelmenin [111] doğrultusunda olduğunu göstermektedir. Bu da sıkı paket (111) düzlemlerinin numune yüzeyine paralel şekilde yer aldığı anlamı taşımaktadır. Bu sonuç daha önce gerçekleştirilen birçok çalışmada elde edilen sonuçlara paraleldir (Agarwala ve Agarwala, 2003).



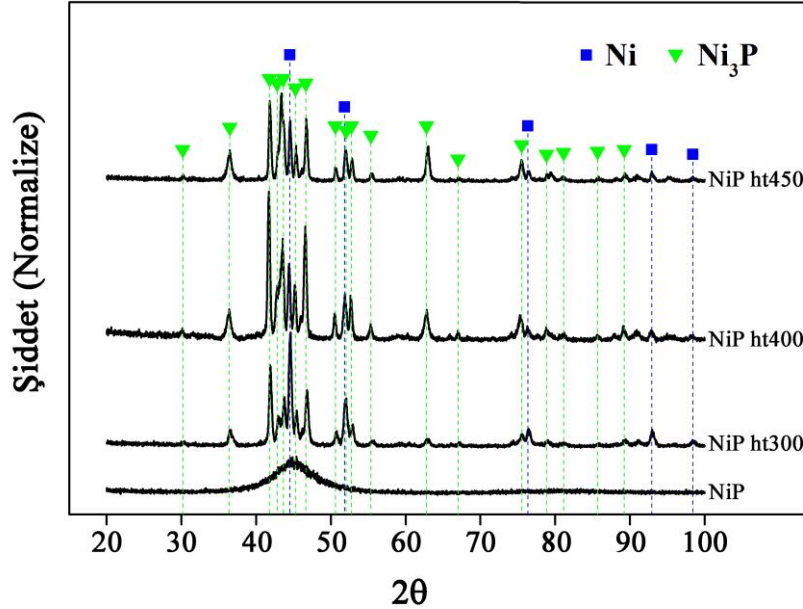
Şekil 7.1 : Kaplamaların XRD paternleri.

Kaplamaların EDS analizi sonucunda elde edilen kimyasal bileşimleri Çizelge 7.1’de yer almaktadır.

Çizelge 7.1 : Kaplama bileşimleri (%ağ).

	Ni	P	B	W
Ni-P	87,4	12,6	-	-
Ni-B	99,5	-	0,5	-
Ni-W-B	97,5	-	0,5	2

Amorf ve nanokristalin yapıdaki akımsız kaplamaları kristalin yapıya dönüştürmek, daha yüksek sertlik değerleri elde edebilmek ve çeşitli özelliklerinde iyileşmeler sağlayabilmek adına farklı sıcaklıklarda isteğe bağlı olarak çeşitli ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Isıtma işlemleri neticesinde kaplama yapısının kristalin faza dönüşmesinin yanı sıra oluşabilecek ara bileşikler sonucunda da sertlik değerlerinin artış göstermesi beklenir. Çalışmada sırasıyla 300, 400 ve 450°C sıcaklıklarda 30’ar dakika süreyle uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen XRD paternleri Şekil 7.2, 7.3 ve 7.4’ te yer almaktadır.

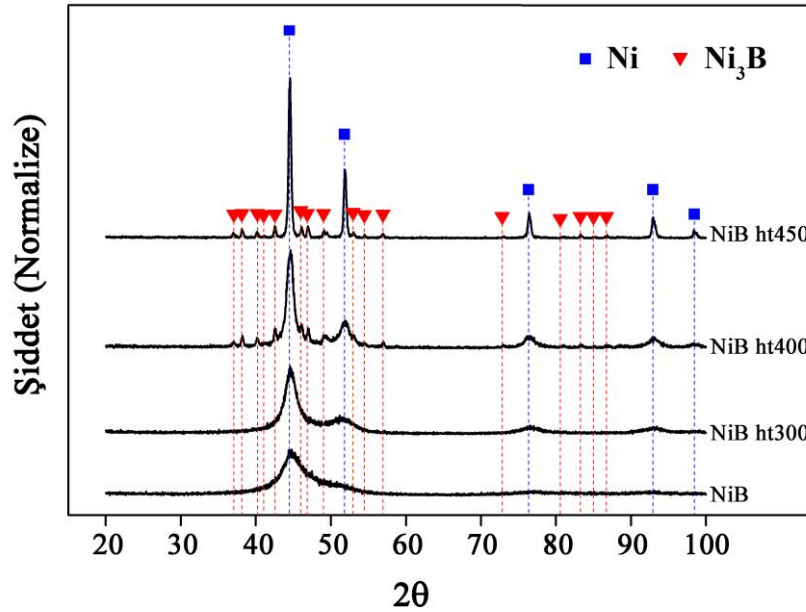


Şekil 7.2 : Ni-P kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonrası elde edilen XRD grafikleri.

Ni-P kaplamalarda gerçekleştirilen ısıtma işlem uygulamalarının ardından sıcaklığın 300°C’ye ulaşması ile birlikte amorf yapıdaki Ni-P yapısının düzenli YMK Fe ve YMT Ni₃P yapısına dönüşümü söz konusudur ve buna bağlı olarak çok sayıda keskin

pik meydana gelmiştir. Belirtilen sıcaklık aralıklarında Ni-P kaplamaların ısıt işlemleri esnasında Ni_3P fazlarının oluşması son derece yaygın bir durumdur (Staia ve diğ., 1997).

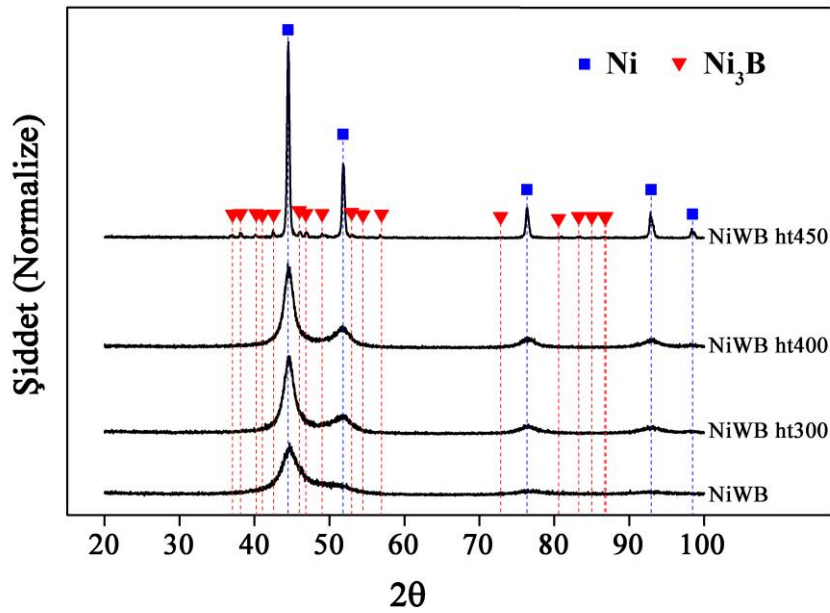
Ni-B kaplamalara $300^{\circ}C$ 'de uygulanan ısıt işlem sonucunda amorf yapının nanokristalin yapıya dönüşmeye başladığı, Ni (111) pikinin şiddetini arttığı ve Ni' in (200), (220) ve (311) yönlerindeki piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 400 ve $450^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen ısıt işlemler sonucu ortaya çıkan piklerde ise Ni tamamen kristalin bir fazda karşımıza çıkarken bunun yanında ilave Ni_3B piklerine rastlanmıştır. Artan ısıt işlem sıcaklığı ile birlikte bu borür fazlarının çökmesi beklenen bir durumdur (Vitry, 2009).



Şekil 7.3 : Ni-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.

Ni-W-B kaplamalara uygulanan ısıt işlemlerin ardından elde edilen sonuçlar Ni-B sistemine temel olarak benzer olmakla birlikte borürlerin çökme sıcaklığı noktasında farklılık göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamalarda $400^{\circ}C$ sonrasında oluşan Ni_3B fazlarına Ni-W-B sisteminde ancak $450^{\circ}C$ 'de rastlanmaktadır. Bu durumda kaplamalardaki W katkısının ısıt işlem esnasındaki faz dönüşümü sırasında borür bileşiklerinin çökmesini geciktirdiğini söylemek doğru olacaktır. W' in akımsız kaplamalarda borür ve/veya fosfor bileşiklerinin çökmesini engellediği daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda gösterilmiştir. Palaniappa ve Seshadri ve

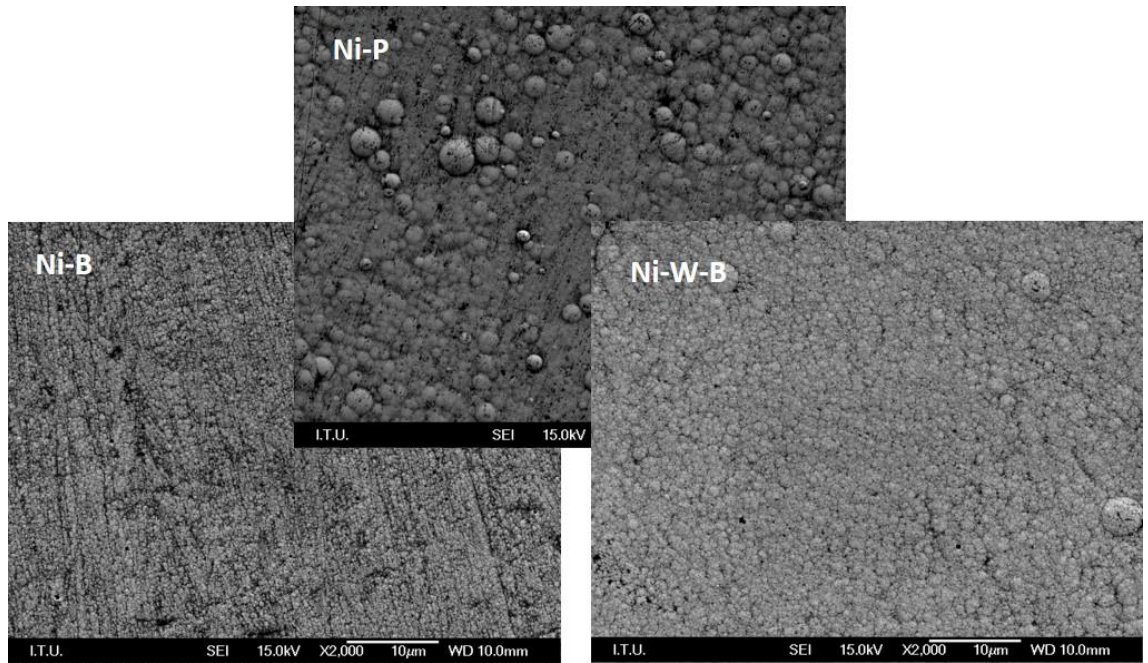
Antonelli ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarda akımsız Ni-P kaplamalara W ilavesinin ısıtma işlemi sırasında fosfor bileşiklerinin çökmesini engellediği ortaya konulmuştur. Her iki çalışmacı da bu gecikmenin nedenini ikili Ni-W denge faz diyagramını baz alarak W'ın YMK Ni yapısında tam çözünürlük göstermesine bağlamışlardır. Bunun yanında, Drovosekov ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları bir diğer çalışmada, borür oluşumunun gecikmesinin incelenmesi sırasında gerçekleştirilen XPS analizleri sonucunda alaşımda yapıya giren W ile B arasında bir kimyasal bağ oluşma ihtimalinin oldukça yüksek olduğu ve bu bağın elementlerin yeniden dizilmesini, böylece borür oluşumunu geciktirici etki yaratabileceğini belirtmişlerdir (Drovosekov ve diğ., 2005). Bu yorumların haricinde akımsız Ni-W-B kaplamalarda yapıya giren W ile birlikte B miktarının Ni-B'lu kaplamalara oranla azaldığı da birçok çalışmada ifade edilmiştir. Azalan B miktarı ile birlikte borür oluşumu için gerekli bor miktarının elde edilememesini de borür oluşumlarında yaşanan bu gecikmenin bir diğer nedeni olarak göstermek mümkün olacaktır.



Şekil 7.4 : Ni-W-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonrası elde edilen XRD grafikleri.

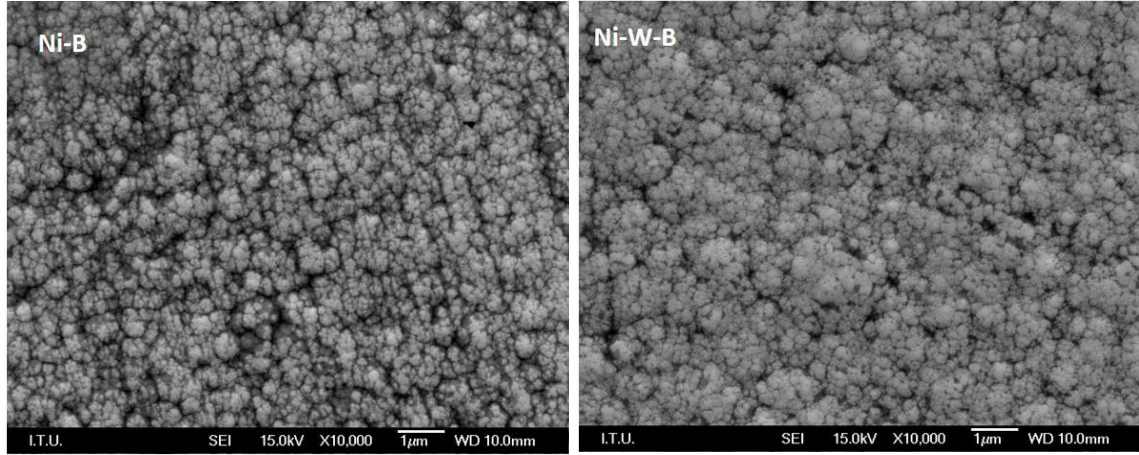
7.1.2 Kaplama morfolojileri

Şekil 7.5'te elde edilen Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yüzey görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntüler incelendiğinde Ni-P kaplama yapısını oluşturan tanelerin B içerikli kaplamalara oranla daha iri olduğu söylenilebilir. Bu noktada Ni-P kaplama hızının diğer iki kaplamaya oranla da hızlı olmasının etkisi muhtemeldir. Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yapısı karnabahar benzeri (cauliflower like structure) olarak betimlenebilir. Ni-B kaplamaların karnabahar benzeri yapısı literatürde çok sayıda çalışmacı tarafından daha önce de gösterilmiştir (Baskaran ve diğ., 2009; Krishnaveni ve diğ., 2005).



Şekil 7.5 : Kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (x2000).

Şekil 7.6'da ise W katkısının kaplama yapısındaki etkisini görmek adına yüzey görüntüleri daha yüksek büyütmede alınmıştır. W katkısıyla yapıda oluşan tanelerin daha büyük boyutlu olduğu açıkça görülmektedir. Genel olarak bakıldığında kaplama renginin daha açık olması W'nin Ni içerisinde oluşturduğu katı eriyik yapısı ile ilişkilendirilebilir (Schuh ve diğ., 2003).

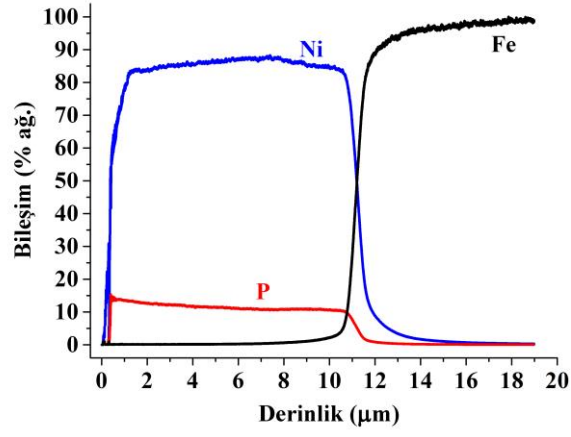


Şekil 7.6 : Kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (x10000).

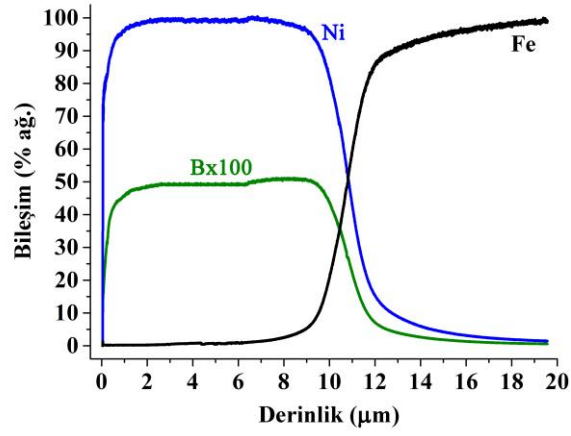
7.1.3 Kaplamaların derinliğe bağlı elementel analizi

Elde edilen kaplamaların EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri önceki bölümlerde verilmiştir (Çizelge 7.1). Bu bileşim değerleri baz alınarak kaplama yapılarındaki elementlerin elde edilen katman kalınlığı boyunca değişimi GDOES analizleri yardımıyla incelenmiştir. Şekil 7.7’de yer alan derinliğe bağlı elementel analizler neticesinde kaplama yapılarındaki Ni, P, B ve W miktarlarının kalınlık boyunca homojen dağılım gösterdiği açık şekilde görülmektedir. Bu durum akımsız kaplama uygulamalarının en önemli avantajı olarak ön plana çıkmaktadır ve literatürde birçok çalışmacı tarafından ifade edilmiştir (Hu ve diğ., 2007).

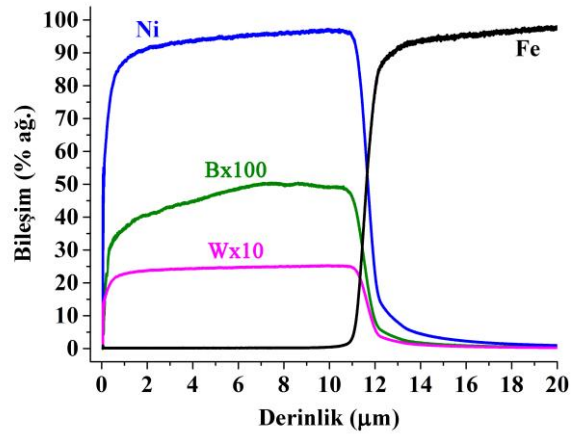
GDOES analizlerinin en önemli avantajı B ve C gibi düşük ağırlıklı elementlerin analizleri sırasında karşımıza çıkmaktadır. Tez çalışması kapsamında yer alan özellikle Ni-B bazlı kaplamalardaki B ve W miktarlarının oldukça az miktarda olması nedeniyle bileşimde meydana gelebilecek değişimlerin izlenmesi aşamasında GDOES analizleri son derece faydalı olmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.7 : Elde edilen kaplamaların derinliğe bağlı elementel analizleri (a) NiP (b) NiB (c) NiWB.

7.1.4 Kaplama sertlikleri

Mikro sertlik ölçümleri sonucunda Ni-P kaplamaların sertliği 500 ± 20 HV olarak kaydedilirken, bu değer Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar için 680 ± 10 HV olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu veriler daha önce gerçekleştirilen çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Ambat ve Zhou, 2004; Balaraju ve Rajam, 2009; Baudrand, 1994).

Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalara W katkısı ile kaplamaların sertlik değerlerinde katı eriyik sertleşmesine bağlı olarak belirgin bir artış olması beklenmektedir. Literatürde yer alan çalışmaların genelinde hakim olan bu duruma rağmen 2008 yılında Szczygieł ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada W katkısı ile sertlik değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmediği kaydedilmiştir (Szczygieł ve diğ., 2008). Tez kapsamında yer alan Ni-W-B kaplamalardaki W miktarının ağırlık %2 civarında olması nedeniyle katı eriyik sertleşmesi için gerekli W miktarının kaplama yapılarında bulunmadığı ve buna bağlı olarak W katkısı ile kaplama sertliklerinde bir artış elde edilemediğini ifade etmek doğru olacaktır.

Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtıl işlem uygulamalarının akımsız kaplamaların sertliklerini arttırdığı bugüne kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada gösterilmiştir (Hamid ve diğ., 2010; Molla ve diğ., 2009). Burada kaplama sertliğinin artmasına ısıtıl işlem ile birlikte kaplama yapısında oluşan fosfür ve borür fazları neden olur. 300, 400 ve 450°C'de 30'ar dakika süreyle gerçekleştirilen ısıtıl işlem uygulamaları sonucu Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri Çizelge 7.2' de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtıl işlem uygulamaları sonrası elde edilen sertlik değerleri.

Isıl İşlem Sıcaklığı	Kaplama Sertliği (HV)		
	Ni-P	Ni-B	Ni-W-B
-	530 ± 5	680 ± 5	680 ± 5
300 °C	900 ± 3	940 ± 7	950 ± 7
400 °C	1060 ± 5	1050 ± 6	1040 ± 6
450 °C	900 ± 6	750 ± 5	735 ± 5

Çizelgede yer alan veriler incelendiğinde 300 ve 400°C'de gerçekleştirilen ısıtıl işlemler neticesinde kaplamaların sertlik değerlerinde önemli düzeyde bir artış elde edildiği gözlenmiştir. Sertlik değerlerinde meydana gelen bu artışlar kaplamanın kristalizasyonu ve oluşan fosfür ve borür fazları ile ilişkilendirilebilir. Bu fazların

oluşumları XRD analizleri sonuçlarında da görülmektedir. 450°C' lik ısıtma işlem sonrasında ise sertlik değerlerinde ani bir düşüş söz konusudur. Bu yumuşamanın nedeni, artan ısıtma işlem sıcaklığı sonrasında fosfor ve borür parçacıklarının konglomerasyonu sonucu sertleşme bölgelerinin azalması, tane boyutunun artması ve nikel matrisinin yeniden kristalleşmesi şeklinde açıklanabilir (Drovoşekov ve diğ., 2005; Krishnaveni ve diğ., 2005; Tsai ve diğ., 2001). Isıtma işlem uygulanmayan kaplamalara benzer şekilde, ısıtma işlem uygulamaları sonrasında da W katkısının kaplama sertliği üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

7.2 Kaplamaların Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi

Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların kullanıldığı oksidasyon deneyleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin ilk aşamasında üç farklı kaplama 1 saat süre ile 400, 600, 800, 1000 ve 1200°C sıcaklıklarında hava atmosferinde oksitlenmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler baz alınarak ikinci aşama deneyleri 500, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarında 1, 3, 5 ve 10 saatlik oksidasyon süreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bahsedilen çalışmalar neticesinde numune ağırlıklarında meydana gelen değişimler, kinetik ve termodinamik hesaplamaların yanı sıra oluşan oksit yapılarının kalınlıkları, morfolojileri ve bileşimleri ile ilgili analizler detaylı olarak incelenmiştir.

7.2.1 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinin değerlendirilmesi

400, 600, 800, 1000 ve 1200°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile oksitlenen üç farklı kaplamanın işlem sonrası yüzey görüntüleri Şekil 7.8'de verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde 800°C'de gerçekleştirilen işlem sonucunda Ni-B ve Ni-W-B kaplama yüzeyinde meydana gelen yapının kahverengi renkte olduğu görülmüştür. Bu yüzeylerin elle kontrolü sonucunda yapının aynı zamanda kaygan karakterde olduğu gözlemlenmiştir. Yapıda meydana gelen bu renk değişimin nedeni ilerleyen sayfalarda açıklanacaktır.

Oksidasyon sonucu numune yüzeylerinde ilgi çeken bir diğer nokta da 1000°C'de gerçekleştirilen işlem sonrası kaplama yüzeylerinde oluşan yapılardır. Fotoğraflar incelendiğinde bu sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucunda Ni-P kaplamanın çelik altlıktan neredeyse tamamen ayrıldığı ve çatlakların oluştuğu gözlemlenmiştir. Ni-B kaplamada ise daha farklı bir durum söz konusudur. Fotoğrafta

da görüldüğü gibi kaplama yüzeyinin bazı bölgelerinde kabarmalar meydana gelmiştir. Bu bölgelere herhangi bir temas halinde yüzey parçalanmakta ve dökülmeler olmaktadır. Bu kabarcıkların oluşmasında belirtilen sıcaklık altında kaplama yapısı ile altlık malzeme arasında meydana gelen bir uyumsuzluğun rolü olduğu söylenebilir. Ni-W-B kaplama yapısında ise benzeri bir durum gözlenmemiştir. Her numune için deneyler 3 kez tekrarlanmış ve tamamında aynı sonuçlar elde edilmiştir. W katkısının kaplamanın oksidasyon sonucunda çatlayıp veya kabarcıklar oluşturup dökülmesini engellediği bu incelemeler neticesinde varılabilecek bir sonuç olarak gösterilebilir. 1200°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında ise kaplamaların tamamen oksitlendiği açık şekilde görülmektedir.

400, 600, 800, 1000 ve 1200°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile oksitlenen üç farklı kaplamanın işlem sonrası ağırlıklarında meydana gelen artış Şekil 7.9’da verilmiştir. Veriler incelendiğinde 400 – 1200°C aralığının tamamında oksidasyon direnci en yüksek olan kaplamanın Ni-W-B olduğu görülmektedir. 800 – 1000°C arasında Ni-P, Ni-B’a göre daha iyi direnç gösterirken, 1000°C’nin üzerinde ise tam tersi geçerlidir. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar kıyaslandığında, Ni-B kaplamanın oksidasyon başlangıç sıcaklığının 600°C civarında olduğu görülürken W katkısı ile bu sıcaklığın 800°C’nin üzerine çekildiği görülmüştür. İlk aşamadaki bu veriler neticesinde W katkısının Ni-B kaplamanın oksidasyon direnci üzerinde olumlu etkisinin görüldüğünü ifade edilebilir.



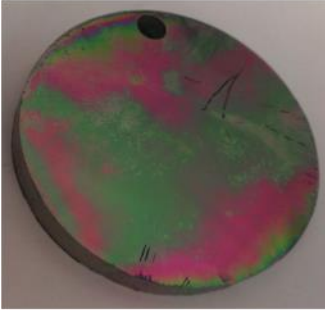
NiP-ox400



NiB-ox400



NiWB-ox400



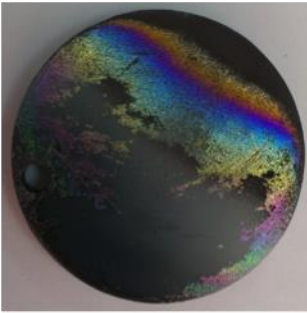
NiP-ox600



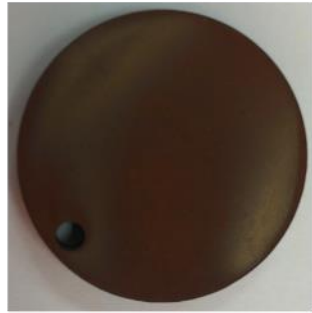
NiB-ox600



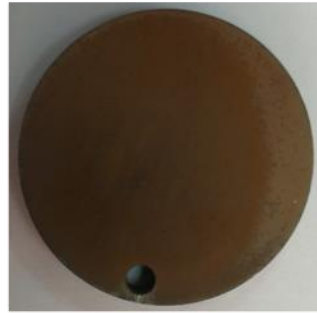
NiWB-ox600



NiP-ox800



NiB-ox800



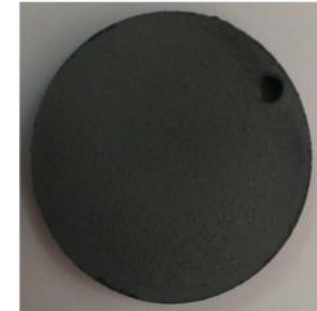
NiWB-ox800



NiP-ox1000



NiB-ox1000



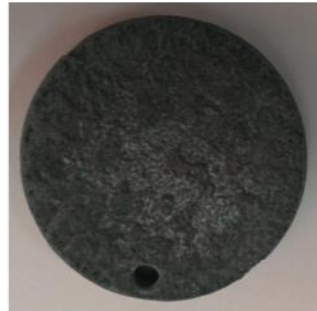
NiWB-ox1000



NiP-ox1200

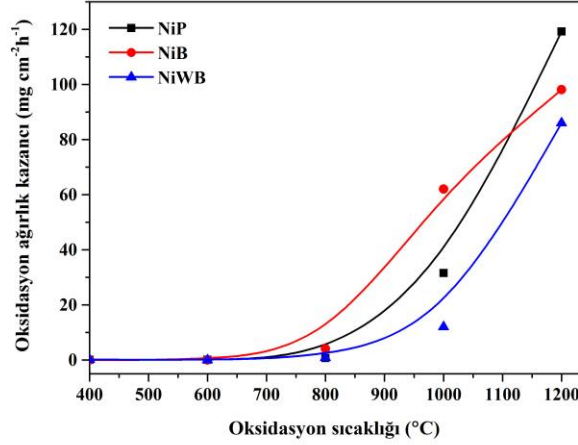


NiB-ox1200



NiWB-ox1200

Şekil 7.8 : Oksidasyon işlemi sonrası numune yüzey fotoğrafları.



Şekil 7.9 : Oksidasyon sonrası numunelerde meydana gelen ağırlık artışı.

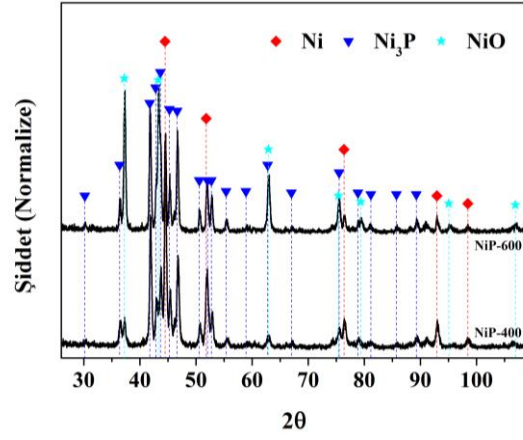
7.2.1.1 Mikroyapı incelemesi

Farklı sıcaklıklarda bir saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulan kaplamaların XRD grafikleri iki aşamalı olarak incelenmiştir. İlk aşamada göreceli olarak düşük sıcaklıklar şeklinde tabir edilen 400 ve 600°C'de gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucunda kaplamalarda oluşan yapıların XRD analizleri Şekil 7.10'da yer almaktadır.

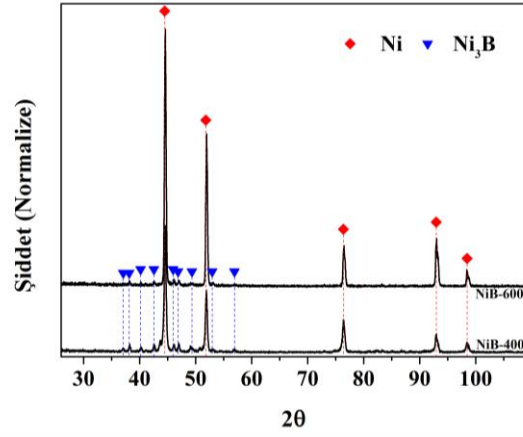
Verilen grafikler incelendiğinde 400°C'de her üç kaplamada da nikelin kristalin piklerinin oluşmasının yanı sıra borür ve fosfürlerin çökelmeye başladığı görülmektedir. Bu sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen ısı işlemler sonucunda ilgili fazların çökmesi literatürde yer alan çalışmalarda da çok kez ortaya konulmuştur (Mallory ve Hadju, 1990). Ni-P kaplamada 400°C'de gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucunda fosfür fazlarının oluşmasının yanı sıra bu sıcaklıkta Ni-P kaplamada oksit fazının oluşma eğiliminde olduğu söylenilebilir. Literatürde yer alan nikel ile ilgili çalışmalar incelendiğinde NiO fazlarının 400°C'nin üzerinde oluşmaya başladığı bilinmektedir (Arslambekov ve diğ., 2004; Haugrud, 2003). Zira 600°C'deki grafikler incelendiğinde Ni-P kaplamada NiO oluşumu açık şekilde görülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda Ni-P kaplamanın nikel benzer bir oksidasyon davranışı gösterdiği söylenilebilir. Bunun yanında Ni ve Ni₃P pikleri de yapıda yer almaya devam etmektedir.

Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların 400 ve 600°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapıları incelendiğinde dikkat çeken bir diğer nokta da W katkılı kaplamada borür fazlarının çökelmeye daha geç başlamasıdır. Bu fark 600°C'de elde edilen piklerde açık şekilde görülmektedir. W'nin yapıya girmesi ile birlikte nikel borür oluşumunu

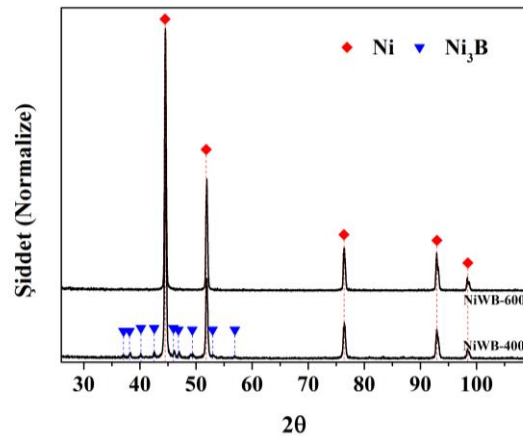
geciktirmesi, literatürde daha önce gerçekleştirilen bazı çalışmalarda da yer almaktadır (Antonelli ve diğ., 2006; Palaniappa ve Seshadri, 2007).



(a)



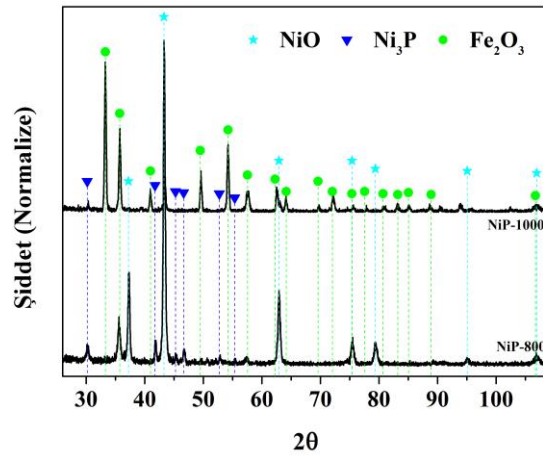
(b)



(c)

Şekil 7.10 : 400 ve 600°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu üç farklı kaplamada elde edilen XRD grafikleri (a) Ni-P (b) Ni-B (c) Ni-W-B

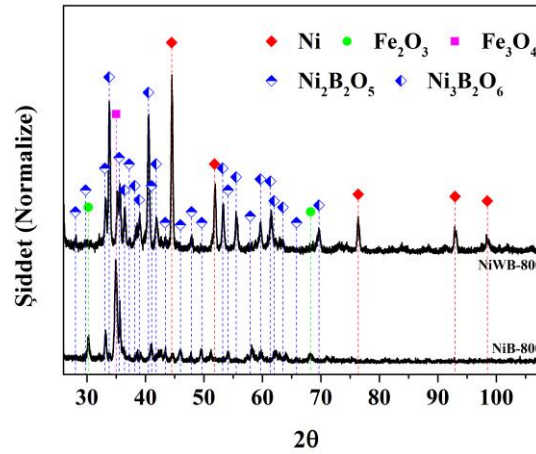
800 ve 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-P kaplamada oluşan yapının XRD analizleri Şekil 7.11’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde 800°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında yapıdaki baskın fazın NiO olduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanında yapıdaki Ni₃P fazlarının varlığı devam etmektedir ve altlık malzeme etkisiyle Fe₂O₃ fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. 1000°C’de yapılan işlem sonrasında ise, Ni₃P ve NiO fazları yapıda hala bulunmakla birlikte sıcaklık artışı ile birlikte genel yapıdaki NiO etkisinin yerini demir oksit yapısına bıraktığı söylenilebilir. Benzer sıcaklık aralıklarında nikel bazlı çeşitli türdeki kaplamaların oksidasyonu sonrasında yapıda NiO fazının oluşumu birçok çalışmacı tarafından gözlemlenmiştir (Lee ve diğ., 2005; Zhou ve diğ., 2011).



Şekil 7.11 : 800 ve 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-P kaplamada elde edilen XRD grafikleri.

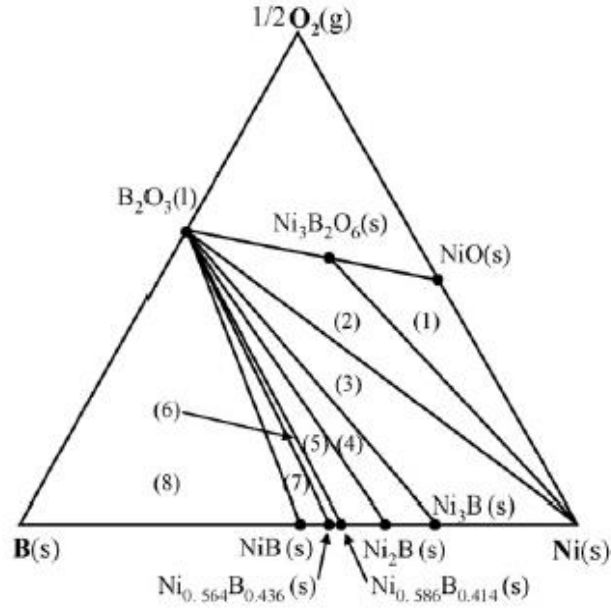
Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda 800 ve 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon işlemlerinde W katkısının mikroyapıda oluşturabileceği farkı gözlemek için sonuçlar ayrı sıcaklıklar üzerinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 7.12’de 800°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında oluşan yapı incelendiğinde Ni-B kaplamada kristalin Ni piklerinin yerini Fe₂O₃, Ni₂B₂O₅ ve Ni₃B₂O₆ ağırlıklı bir yapıya bıraktığı görülmektedir. Ni-W-B kaplama yapısına bakıldığında ise Ni, Ni₂B₂O₅ ve Ni₃B₂O₆ piklerinin son derece belirgin bir şekilde oluştuğu, bunun yanı sıra Fe₂O₃ yapısının karakterini gösteren bazı pikler elde edildiği görülmüştür. Bu iki patern kıyaslamalı olarak incelendiğinde W katkısının yapıda demir oksit oluşumunu engellediği ve nikelin yapısını korumasına yardımcı olduğu şeklinde bir yorum getirilebilir.

Oksidasyon işlemi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri incelendiğinde 800°C’de yapılan işlemde kullanılan numunelerin yüzeylerin farklı bir renkte ve kaygan yapıda olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Diğer oksidasyon sonuçlarında görülmeyen bu özellik XRD sonuçlarında bu sıcaklıkta farklı olarak görülen $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ pikleri ile ilişkilendirilebilir. Singh ve arkadaşlarının 2008 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmada Ni^{2+} ve BH_4^- iyonlarının yer aldığı bir çözeltiden elde edilen yapının 700°C’de 1 saat süren ısıtıl işlemi sonucunda $\text{NiO} + \text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapısı oluşturduğu gözlemlenmiş ve XRD sonuçları üzerinde gösterilmiştir (Singh ve diğ., 2008). 950°C’de Ni-B-O sisteminde Gibbs serbest enerjilerinin belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ortaya konulan faz denge diyagramında ise (Şekil 7.13) belirli bir bölgede belirli şartlar altında $\text{Ni} + \text{NiO} + \text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazlarının dengede olduğu görülmüştür (Yamamoto ve diğ., 2006). Bileşim açısından bu çalışmada belirlenen $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ oluşum aralığı, gerçekleştirilen kaplamalardaki Ni ve B içeriğine benzer miktardadır.

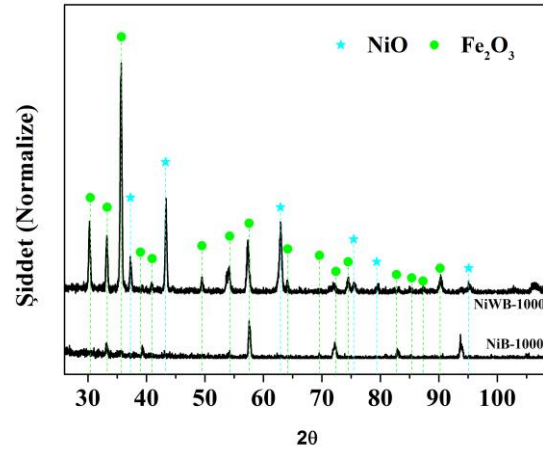


Şekil 7.12 : 800 °C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD grafikleri.

Şekil 7.14’te 1000°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında NiB ve NiWB kaplama yapılarından elde edilen XRD grafikleri yer almaktadır. Belirtilen sıcaklıklarda her iki kaplamada da yapıda Fe_2O_3 piklerinin baskın duruma geldiği açık şekilde görülmektedir. NiWB kaplamada Fe_2O_3 yapısının yanı sıra NiO yapısının varlığı da net bir şekilde görülmektedir. NiB kaplamada ise demir oksitlerin baskın yönelmesinin farklı doğrultuda olduğu görülmektedir.



Şekil 7.13 : 950°C’de Ni-B-O sistemindeki faz ilişkileri (Yamamoto ve diğ., 2006).



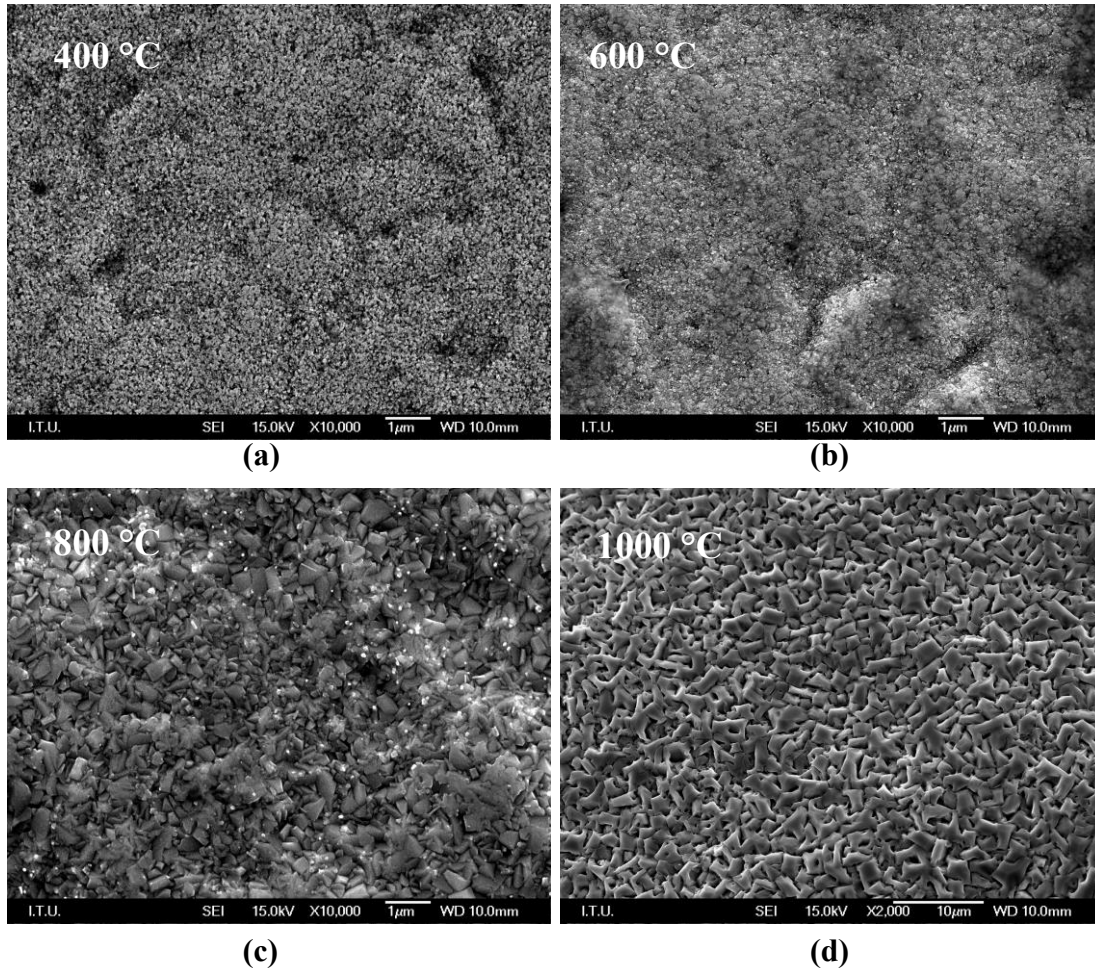
Şekil 7.14 : 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucu Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD grafikleri.

7.2.1.2 Yüzey morfolojisi

Şekil 7.5 ve 7.6’da, elde edilen kaplamaların genel ifadeyle nodüler yapıda olduğu daha önceki kısımlarda belirtilmiştir. Şekil 7.15’te Ni-P kaplamaların farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüleri yer almaktadır. Ni-P kaplama yapısında yer alan poroziteler kaplama işlemi sırasında yüzeyde tutunan hidrojen baloncuklarının bu bölgede kaplama oluşmasını engellemesi nedeniyle meydana gelmektedir (Liu ve diğ., 2010). 400 ve 600°C’de

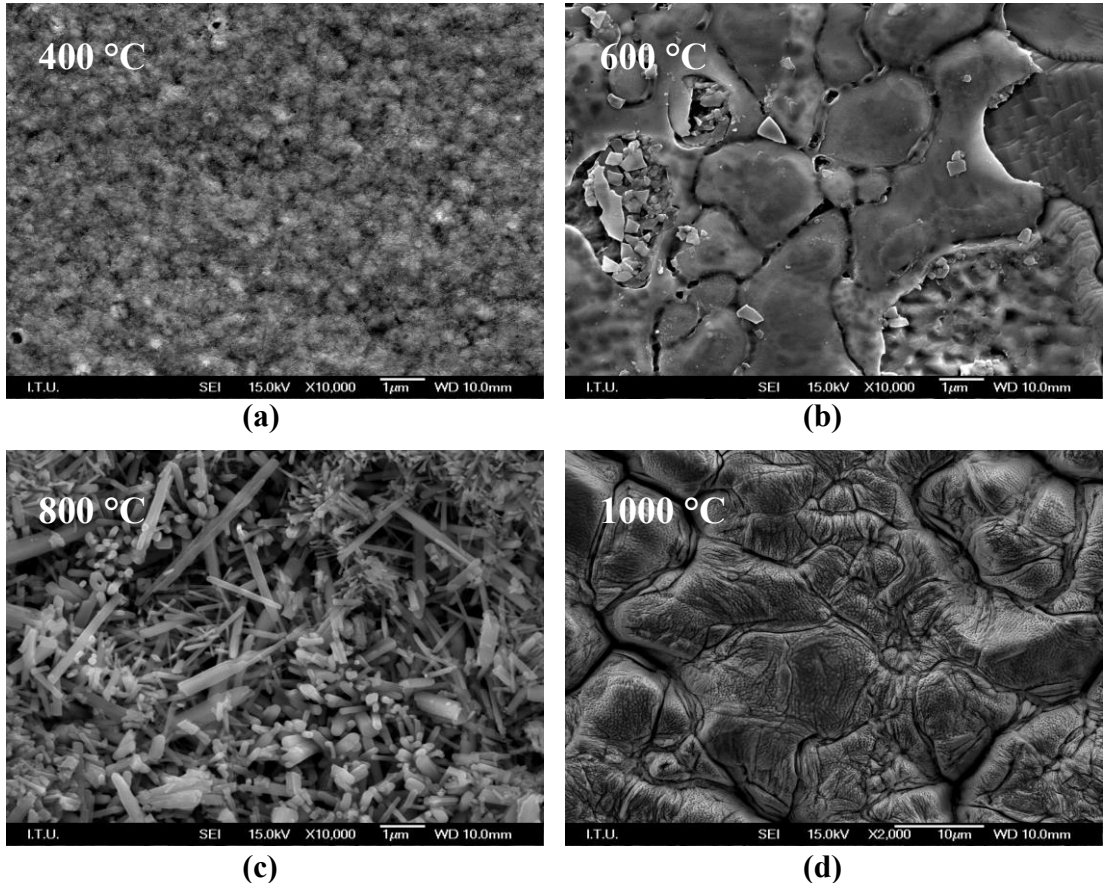
yapılan işlem sonrası görüntülenen SEM mikroyapılarında porozitenin sıcaklık artışıyla birlikte belirli bir azalma göstermesine rağmen hala mevcut olduğu görülmektedir. Akımsız Ni-P ve elektrolitik nikel kaplama yapılarında ısıt işlemler sonucu porozitelerin azalması daha önce çeşitli çalışmalarda da gösterilmiştir. Aynı zamanda bu sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sırasında aşırı doygun Ni katı eriyiği yapısının Ni_3P ve Ni_2P yapılarına dönüşmesi esnasında kaplama yapısında çekilmelere neden olduğu bilinmektedir (Liu ve diğ., 2010). Hacimde meydana gelen bu tür çekilmeler yapıda yeni porozitelerin oluşmasına da neden olabilir.

800°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında alınan yüzey SEM görüntüsünde ise tane büyümesi ve bu tanelerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu örneklerin XRD analizleri sonucunda yapıda genel anlamda bulunan fazın NiO olduğu görülmüştür. Literatürde yer alan çalışmalarda NiO oluşumu esnasında çeşitli yüzey morfolojilerinin meydana çıktığı bilinmektedir. Şekil 7.15’te görülen yapıya benzer NiO morfolojisi daha önce de çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuştur (Haugrud, 2003; Zhou ve diğ., 2011). 1000°C’de elde edilen Fe_2O_3 ağırlıklı yapıda ise tane boyutlarının büyüdüğü ve çok yönlü tane yapısının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.15 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda Ni-P kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C.

Şekil 7.16’da, Ni-B kaplamaların farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda oluşan yüzey morfolojileri yer almaktadır. 400°C’de beklenildiği gibi belirli bir miktarda tane büyümesi ve poroziteli yapının azalması gözlemlenmiştir. 600°C’de yapılan işlem sonrasında ise kaplama yapısında çeşitli çatlak oluşumları ve bazı bölgelerde dökülmeler açık şekilde görülmektedir. 800°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında kahverengi bir rengin ve kaygan bir yapının elde edildiği daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Bu yapının SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyde iğnesel yapıların oluşumu gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarında $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ piklerinin belirmeye başlaması bu yapının oluşmaya başlamasını tetikleyen faktör olarak gösterilebilir.

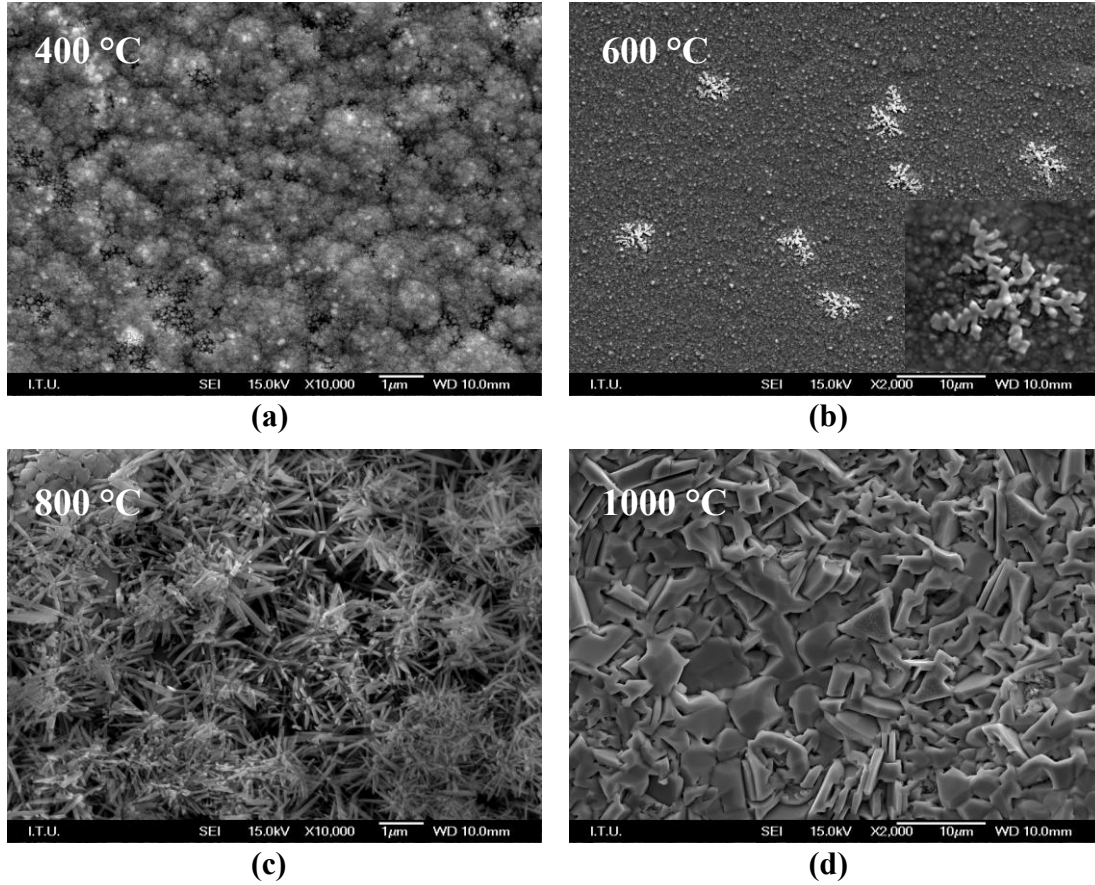


Şekil 7.16 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında Ni-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C.

Şekil 7.17’de verilen Ni-W-B kaplamaların oksidasyon sonrası yapılarında 400°C’de Ni-B kaplamaya benzer şekilde tane büyümesi ve porozitelerin azalması görülmektedir. Ni-B kaplamayla kıyas yapıldığında oluşan tanelerin W katkılı kaplamada daha büyük olduğu görülmektedir. 600°C’de Ni-W-B kaplama yapısında kar tanesi benzeri (snowflake like) yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu yapılar tüm yüzeyde homojen şekilde yer almaktadır ve EDS analizleri sonucunda yapısında yaklaşık olarak ağı. %27 oranında W içerdiği tespit edilmiştir. XRD sonuçlarında pik olarak gözükmemesine rağmen bu yapıların WO_3 olma olasılığı, EDS sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda, son derece yüksektir. 800°C’de elde edilen iğnesel yapılar Ni-B kaplamalarda elde edilen ile karşılaştırıldığında çok daha homojen ve belirgindir.

Literatürde urchin like structure şeklinde ifade edilen bu yapıların XRD sonuçlarında yapıda oluşumu gözlenen $Ni_2B_2O_5$ ve $Ni_3B_2O_6$ ’ın yanı sıra WO_3 fazlarının birlikte

oluşması sonucu ortaya çıkmış olduğu ifade edilebilir. Kaplama yapısındaki W katkısı ve oksidasyon sonrası WO_3 oluşumu kaplama yüzeylerinin son derece kaygan özellikte olmasının da muhtemel başlıca nedeni olarak belirtilebilir. 1000°C’de gerçekleştirilen işlem sonrasında Ni-W-B yüzeyinin yapısı da yüzeyde demir oksitlerin de oluşmaya başlaması ile çok yönlü tanelerin büyümesine olanak sağlamıştır.

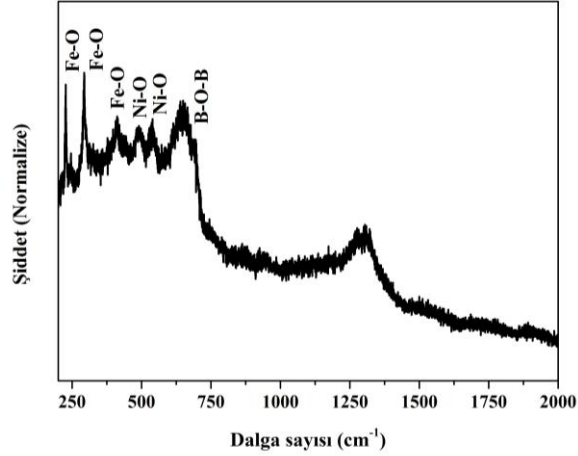


Şekil 7.17 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında Ni-W-B kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C.

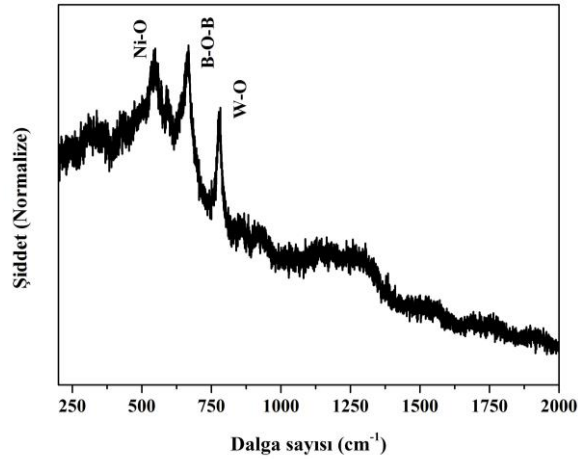
7.2.1.3 Nikel borat ($Ni_3B_2O_6$) tayini için ilave analizler

800°C sıcaklıkta bir saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucunda Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yapısında diğer oksidasyon sonuçlarından farklı olarak kahverengi bir renk ve kaygan bir yapı elde edilmiştir. Gerçekleştirilen mikroyapı ve yüzey morfolojisi analizlerinin ardından elde edilen veriler Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda belirtilen yapının $Ni_2B_2O_5$ ve $Ni_3B_2O_6$ ’nın karakteri olduğu doğrultusundadır. Ni-W-B kaplamalar için yapının varlığı XRD analizi sonucunda neredeyse kesin şekilde belli olmasına rağmen Ni-B kaplamaların XRD paternlerinde

tüm yapının $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 'ya dönüşümüne dair bir bilgi elde edilememiştir. Bu durumda ilk akla gelen Ni-B kaplamadaki W katkısının borat yapısının oluşumunu tetiklemesi olasılığıdır. Ayrıca W katkılı numunelerde oksidasyon sırasında oluşan WO_3 de, Ni-W-B kaplamaların bir diğer farklı olarak karşımıza çıkmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 7.18 : 800°C’de 1 saat oksitlenen (a) Ni-B ve (b) Ni-W-B kaplamaların RAMAN analizleri.

Elde edilen veriler doğrultusunda ilgili kaplamalarda bahsedilen oksidasyon koşulları ortaya çıkan yapıların varlığını teyit etmek amacı ile ilave RAMAN ve FT-IR analizine başvurulmuştur. Şekil 7.18’de grafikleri yer alan RAMAN analizleri 800°C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında elde edilen Ni-B ve Ni-W-B numunelerine aittir. 500-550 cm^{-1} aralığında görülen Ni-O ve 700 cm^{-1} civarındaki B-O-B bağlarına her iki numunede de rastlanmıştır. Ni-B kaplamada

oksidasyon sonrası yapıda oluşan demir oksit bileşiklerinin varlığı önceki kısımlarda XRD analizlerinde ifade edilmiştir. RAMAN verileri sonucunda da Ni-B kaplamanın yapısında oksidasyon sonunda oluşan demir oksitler açık şekilde görülmektedir. Ni-W-B kaplama yapısında ise bu piklere rastlanmamıştır. Bu bilgi de yine XRD sonuçlarında elde edilen verilerin bir doğrulaması olarak sunulabilir. Ni-W-B kaplamada Ni-B kaplamadan farklı olarak görülen W-O bandı da SEM ve EDS analizleri sonucunda öngörülen WO_3 oluşumunun bir diğer kanıtıdır. Elde edilen tüm veriler ışığında Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda $800^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucunda yapıda $Ni_2B_2O_5$ ve $Ni_3B_2O_6$ oluştuğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Bu noktadaki tek ve önemli fark W katkılı kaplamalarda bu oluşumun daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmasıdır.

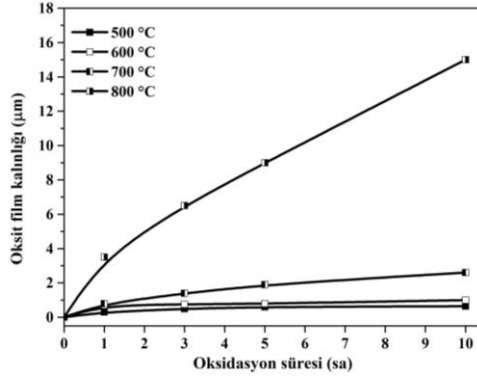
Metal boratlar yakıt hücreleri, optik ve lazer uygulamaları gibi çeşitli alanlarda ilgi çeken bileşenlerdir. Farklı manyetik, katalitik ve fosforesan özellikleri de mevcuttur. Mevcut borat yapıları arasında nikel borat özellikle yakıt hücresi verimliliği açısından ön plana çıkmaktadır (Bediako ve diğ., 2013). Literatür verilerinde nikel borat yapısının toz olarak üretimi üzerine çeşitli yayınlar mevcuttur (Lofland ve diğ., 2010; Pang ve diğ., 2011), ancak nikel kaplamanın oksidasyonu sonucunda nikel borat elde edilmesi hakkında herhangi bir bilgi yer almamaktadır. Bu bağlamda, tez kapsamında kaplamaların oksidasyonu aracılığıyla yüzeyde nikel borat yapısının oluşturulmasını ilk kez karşılaşılan bir durum olarak ifade etmek yanlış olmayacaktır.

7.2.2 Farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinin değerlendirilmesi

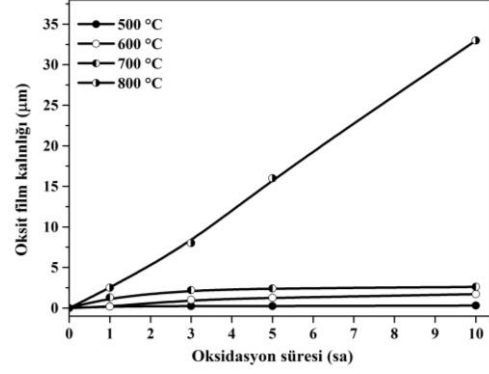
400, 600, 800, 1000 ve $1200^{\circ}C$ sıcaklıklarda 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon uygulamaları neticesinde tez kapsamında ele alınan kaplamaların oksidasyon davranışının incelenmesi için en uygun aralığın $500 - 800^{\circ}C$ olduğuna karar verilmiştir. Bu karar ışığında oksidasyon incelemelerinin ikinci aşamasının 500, 600, 700 ve $800^{\circ}C$ oksidasyon sıcaklıklarında 1, 3, 5 ve 10 saatlik farklı oksidasyon süreleri ele alınarak gerçekleştirilmesi için gerekli deney planı oluşturulmuş ve uygulanmıştır. Deneylerde altlık malzeme olarak 1040 çeliği kullanılmış ve kaplama kalınlıkları her numune için $11 \pm 1 \mu m$ olarak belirlenmiştir.

Bu plan kapsamında öncelikli olarak farklı süre ve sıcaklıklarda oksitlenen üç farklı kaplamanın oksit kalınlıkları ortaya konmuş ve süreye bağımlı oksit film kalınlığı

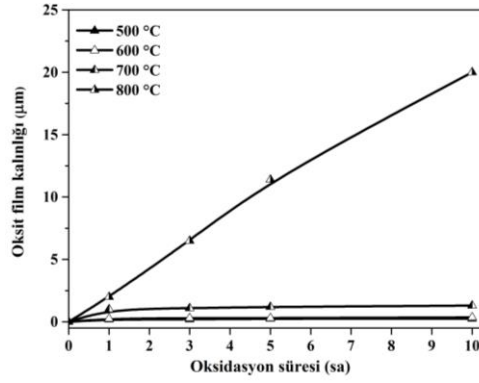
grafikleri oluşturulmuştur. Oksit kalınlıklarının belirlenmesi aşamasında GDOES verilerinin yanı sıra ileriki bölümlerde verilecek olan kesit SEM görüntülerinden de faydalanılmıştır.



(a)



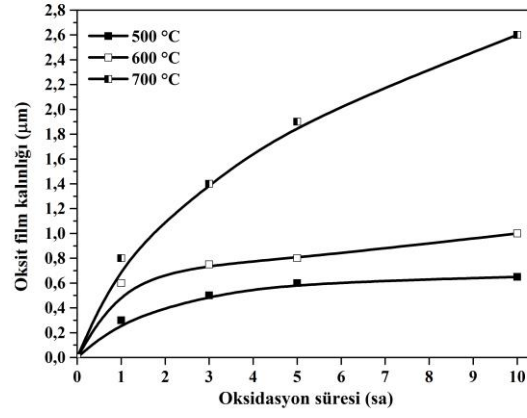
(b)



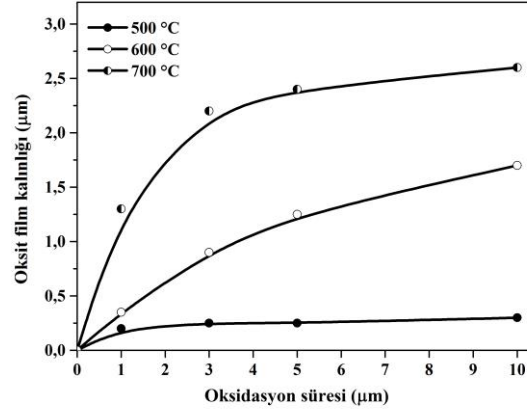
(c)

Şekil 7.19 : Oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi (a) Ni-P (b) Ni-B (c) Ni-W-B

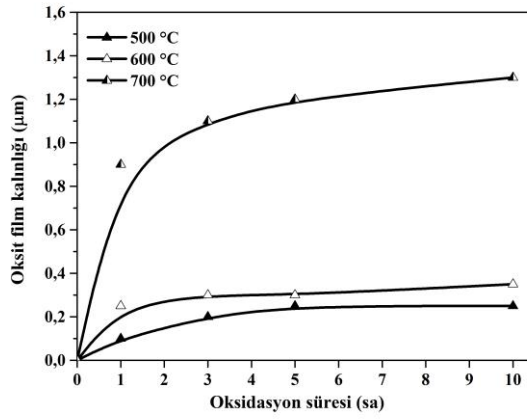
Şekil 7.19’da sırasıyla Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalı numunelerde 500, 600, 700 ve 800°C’de 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında elde oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi yer almaktadır. Her üç grafikte ilk göze çarpan 800°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında oksit kalınlıklarının yüksek oranda artış göstermesidir. 11 ± 1 μm ’lik kaplama kalınlığı göz önünde bulundurulduğunda, bu sıcaklıkta gerçekleştirilen işlemler sonrasında özellikle 5 saatlik oksidasyon süresinin ardından, kaplamaların tamamının oksitlendiği açık şekilde görülmektedir. İlgili kaplamaların 800°C’de oksitleyici ortamda uzun süreli kullanım için uygun olmadığı aşikârdır. Bu veriler doğrultusunda oksidasyon çalışmalarının detaylarının ele alınacağı incelemelerde 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere yer verilmiştir.



(a)



(b)



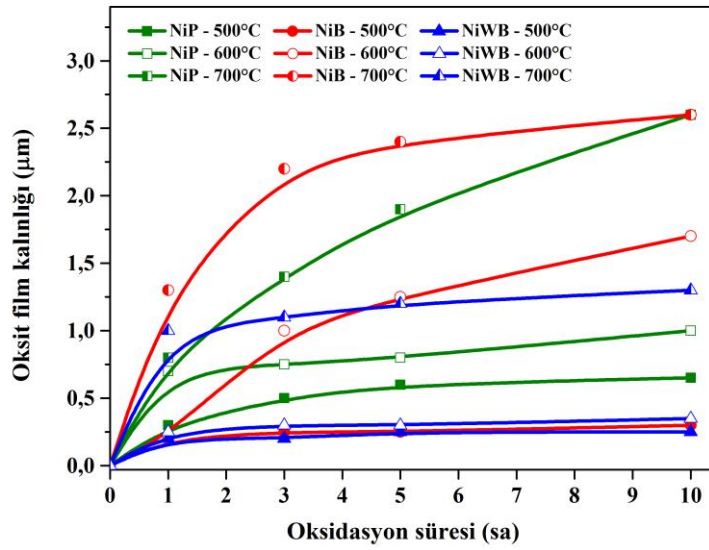
(c)

Şekil 7.20 : 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi (a) Ni-P (b) Ni-B (c) Ni-W-B

Şekil 7.20’de kaplamaların 500, 600, 700°C’de 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında elde oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi verilmiştir. Veriler incelendiğinde artan oksidasyon sıcaklığı ile birlikte oksit film kalınlıklarının da arttığı açık şekilde görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur ve literatürde yer alan çeşitli çalışmalarda bu sonuca defalarca kez yer verilmiştir (Geng ve Wang, 2010; Tan ve diğ., 2011).

500°C verileri incelendiğinde oksit kalınlıklarının genel olarak 0,5 μm ’nin altında kaldığı görülmektedir. Bor bazlı kaplamalar için bu değerler daha da düşüktür. Oksidasyon sıcaklığı 600°C’ye yükseltildiğinde Ni-P kaplamada 500°C’ye kıyasla belirgin bir fark gözlenmemiştir. Ni-W-B kaplamanın oksit kalınlığında elde edilen değişim de aynı ifade ile yorumlanabilir. Ni-B kaplamada oluşan oksit kalınlığının ise bu sıcaklıkta 1,5 μm ’nin üzerine çıktığı görülmektedir. 700°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonucu ölçülen oksit kalınlığı değerlerinde bu fark daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Grafikler incelendiğinde bu sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında Ni-B kaplamada elde edilen maksimum oksit kalınlığının Ni-P kaplamada elde edilenin yaklaşık iki katı olduğu kaydedilmiştir. Ni-W-B kaplamada ise bu oran Ni-P kaplamaya göre 0,3, Ni-B kaplamaya göre 0,2’dir.

500, 600 ve 700°C sıcaklıklarında farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon sonuçlarında oksit kalınlığının süreye bağlı değişiminin, farklı kaplama türlerinin yer aldığı tek grafik altında toplanmış hali Şekil 7.21’de verilmiştir. Bu grafikten de açıkça görüldüğü gibi 500-700°C aralığında en iyi oksidasyon direnci gösteren kaplama Ni-W-B’dur. 500°C’de Ni-P, bor bazlı kaplamalara kıyasla daha kötü oksidasyon direnci gösterirken bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde Ni-B kaplamaya göre daha az miktarda oksitlenmektedir. Oksit film kalınlıklarının sayısal değerleri göz önünde bulundurulduğunda W katkısı ile elde edilen Ni-W-B kaplamanın ilgili sıcaklık aralığında Ni-B kaplamanın oksidasyon direncini önemli düzeyde iyileştirdiği rahatlıkla söylenilebilir. Üç kaplama türü arasında genel anlamda oksitlenmeye en yatkın kaplamanın Ni-B olduğunu ifade etmek yanlış olmayacaktır.



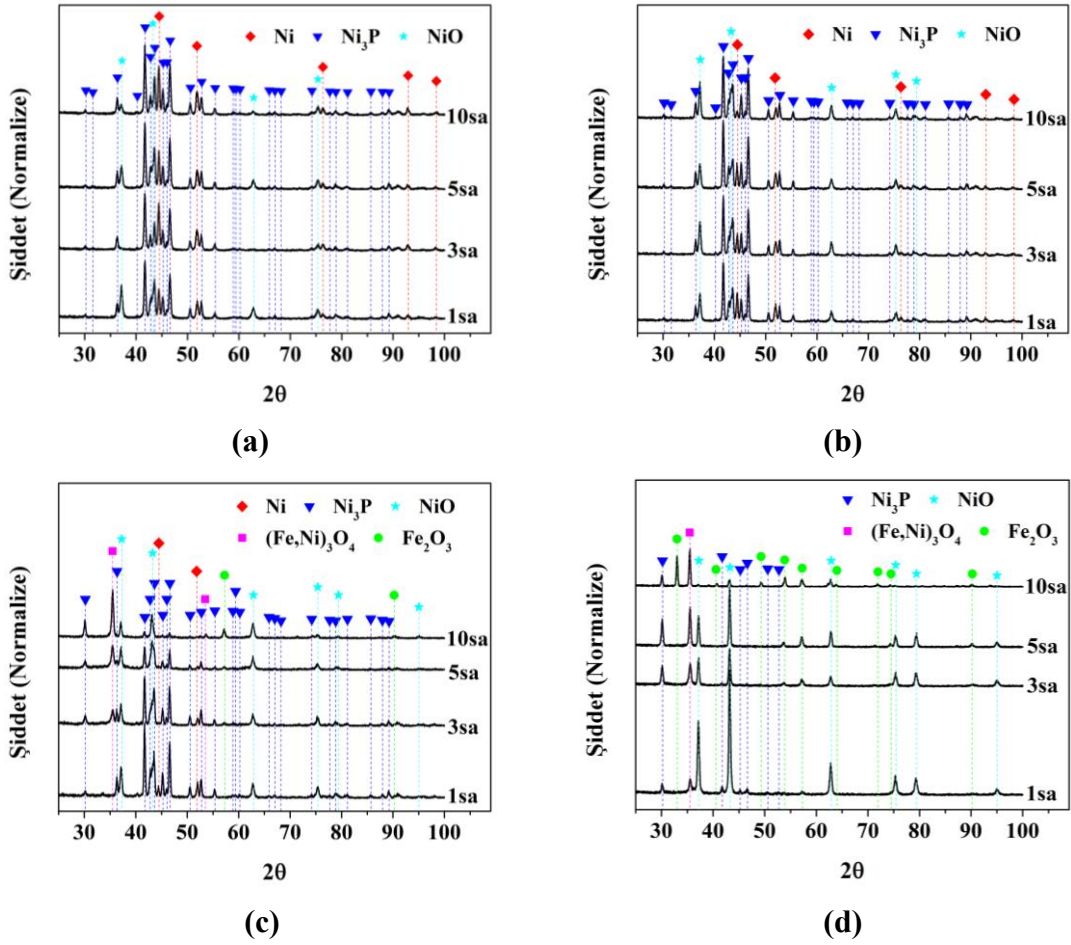
Şekil 7.21 : 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrası elde edilen oksit kalınlıklarının süreye bağımlı değişimi

7.2.2.1 Mikroyapı incelemeleri

Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan kaplamaların XRD analizleri öncelikli olarak artan oksidasyon sıcaklığı ile birlikte her kaplama türü için kendi içerisinde ele alınmış ve meydana gelen değişimler ortaya konulmuştur.

Ni-P kaplamanın 500, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyonu sonucunda elde edilen numunelerin XRD incelemesi neticesinde elde edilen paternler Şekil 7.22'de yer almaktadır. Bu veriler incelendiğinde öncelikli olarak artan oksidasyon sıcaklığı ile birlikte yapıdaki Ni fazlarının yerini sırasıyla nikel fosfür ve nikel oksit yapılarına bıraktığı görülmektedir. 500 ve 600°C'de gerçekleştirilen oksidasyonlar sonrasında yapıda genellikle Ni_3P fazının hakim olduğu, bunun yanında NiO yapısının oluşmaya başladığı görülmektedir. Oksidasyon sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesi ile birlikte NiO'in yanı sıra, altlık malzeme olan demirin de oksidasyona dahil olması ile birlikte, yapıda Fe_2O_3 ve $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$ fazlarının oluşmaya başladığı açık şekilde görülmektedir. Bu sıcaklıkta yapıdaki genel fazın Ni_3P , $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$ ve Fe_2O_3 'lerden oluştuğu söylenilebilir. 800°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında ise yapıdaki nikel piklerinin kaybolduğu, nikel fosfür piklerinin şiddetinin azaldığı ve yapının genelinde oksit fazlarının hakim olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta XRD paterninde kristalin nikelde daire herhangi bir sonuç yer almazken,

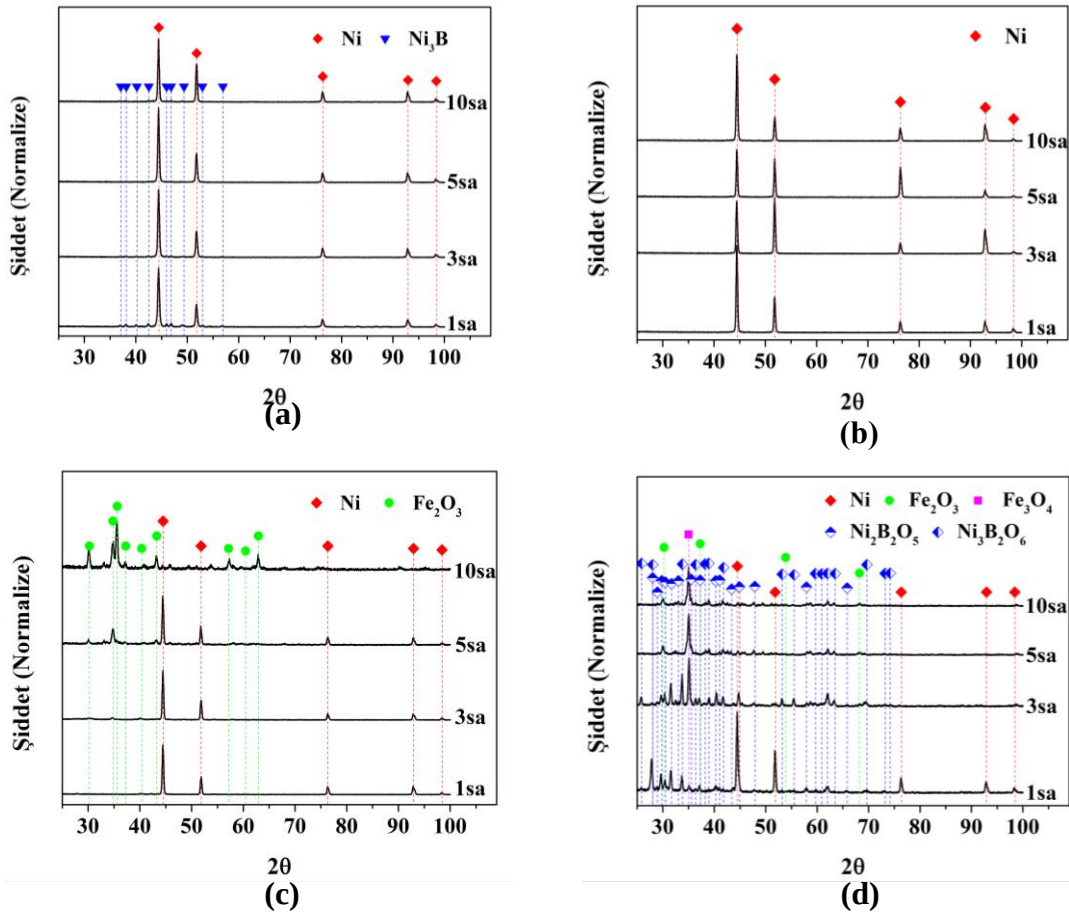
yapının geneli oksit fazlarının yanı sıra nikel fosfürlerden oluşmaktadır. Özellikle oksitlerinin oluşumunun artan oksidasyon süresi ile birlikte daha belirgin hale geldiği de açık şekilde görülmektedir. Ni-P kaplamaların artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağımlı oksidasyon çalışmalarının faz incelemeleri neticesinde 500°C'den itibaren nikel oksit, 700°C'den itibaren ise oksit oluşumunun gözlemlendiği ve bu oluşumların özellikle 800°C'de yapının geneline hakim olmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda oksit film kalınlığı incelemeleri neticesinde elde edilen veriler ile de paralellik göstermektedir.



Şekil 7.22 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-P kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

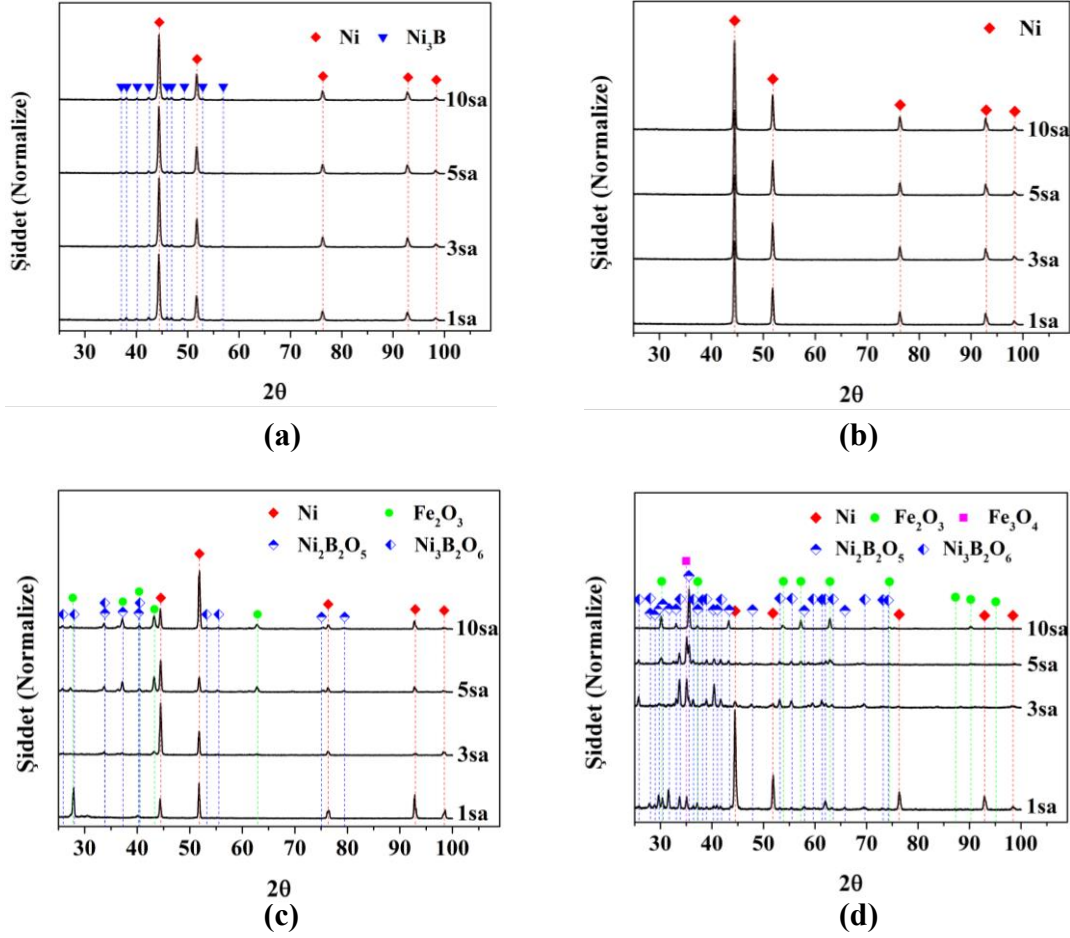
Ni-B kaplamaların incelemeler sırasında ele alınan farklı değişkenler neticesinde elde edilen XRD analizleri Şekil 7.23'te verilmiştir. 500°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında yapıda oluşan nikel borür fazlarının artan oksidasyon süresi ile birlikte ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun yanında 600°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrası incelenen numunelerde yapının tamamen kristalin nikelden

oluştugu açık şekilde görülmektedir. Normal şartlar altında Ni-B kaplamalara uygulanan ısıt işlemler neticesinde Ni_3B ve Ni_2B şeklindeki nikel borür fazlarının oluşumu beklenen ve çok sayıda çalışmacı tarafından ortaya konulmuş bir bulgudur (Sahoo ve Das, 2011). İnce film ataçmanı ile gerçekleştirilen XRD analizleri esnasında yüzeyin birkaç mikronluk bölgesinden veri alındığı düşünüldüğünde, beklenen borür fazlarının bu analizlerde görülmemesi, oksidasyon sırasında oluşan bor oksitlerin uçucu karakteri ile ilişkilendirilebilir. 500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon esnasında oluşan bor oksitler buharlaştığı için borür oluşumu için gerekli boru ortadan kaldırmakta ve bu nedenle beklenen nikel borür fazları elde edilememektedir. Bu verinin detaylı ilerleyen bölümlerde yer alacak GDOES analizlerinde detaylı olarak ele alınacaktır.



Şekil 7.23 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-B kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

Oksidasyon sıcaklığının 700°C'ye çıkarılması ile birlikte yapıda, nikel fazlarının yanı sıra demir oksit fazlarının oluşmaya başladığı gözlenmiştir. İlgili grafik incelendiğinde demir oksit fazlarının artan oksidasyon süresi ile birlikte daha belirgin bir hale geldiği, aynı zamanda nikel fazlarının kaybolmaya başladığı görülmektedir. 700°C'de 10 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında yapının tamamen Fe₂O₃'e dönüştüğünü söylemek yanlış olmayacaktır. Bunun yanı sıra, oksit kalınlığı incelemelerinde Ni-B kaplamanın 700°C ve üzerinde en hızlı oksitlenen yapı olduğu önceki kısımlarda ifade edilmiştir. Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda taban malzemede bulunan demirin yüzeye hızlı şekilde ulaştığı ve oksidasyonun hızlı olmasını, yüzeye ulaşan demirin oluşturduğu demir oksit yapılarının etkilediği söylenilebilir. 800°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında Ni-B kaplamanın yapısı incelendiğinde karşımıza farklı bir faz oluşumu çıkmaktadır. 800°C'de artan oksidasyon süresi ile birlikte yapıda demir oksitler ile birlikte nikel boratların (Ni₂B₂O₅ ve Ni₃B₂O₆) oluşumu açık şekilde görülmektedir. Bu yapıların oluşumu 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucunda da 800°C'de karşımıza çıkmıştır. Nikel borat oluşumu ile ilgili detaylar ve açıklamalar önceki kısımlarda detaylı olarak ele alınmıştır.



Şekil 7.24 : Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda Ni-W-B kaplamalarda elde edilen XRD paternleri (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

Ni-W-B kaplamaların oksidasyonu sonucu yapılarında oluşan fazların analizi için gerekli XRD paternleri Şekil 7.24'te verilmiştir. İlgili paternler incelendiğinde genel olarak Ni-B kaplamaya benzer bir davranışın karşımıza çıktığını söylemek yanlış olmayacaktır. 400 ve 600°C'de oksitlenen numunelerde W katkısının oksidasyon davranışına etkisi açısından XRD paternlerinde net bir farklılık gözlenmezken, 700°C'de W katkısının yapıda demir oksit oluşumunu yavaşlatıcı etkisi açık şekilde görülmektedir. Ni-B kaplamada artan oksidasyon süresi ile birlikte Ni yapısı yerini demir oksite bırakırken Ni-W-B kaplamada Ni piklerinin varlığını koruduğu ve demir oksit fazlarının Ni-B kaplamaya kıyasla daha az görünür olduğu söylenilebilir. 800°C'de gerçekleştirilen işlem sonucunda da Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD paternleri karşılaştırmalı ve artan oksidasyon süresi göz önünde bulundurularak incelendiğinde demir oksitlerin oluşumunun W katkılı kaplamalarda daha yavaş olduğu görülmektedir. Oksit kalınlığı incelemelerinde W katkılı numunelerde oksit

kalınlığının Ni-B kaplamaya kıyasla daha düşük olduğu önceki kısımlarda ifade edilmiştir. W katkılı kaplamalarda demir oksitlerin oluşumunun daha geç gerçekleşmesi, yüzeyde oluşan oksit katmanının da buna bağılı olarak daha yavaş büyümesine neden olmaktadır. W katkısının oksit kalınlığı üzerindeki olumlu etkisi rahatlıkla bu veriler ile ilişkilendirilebilir.

7.2.2.2 Kesit incelemeleri

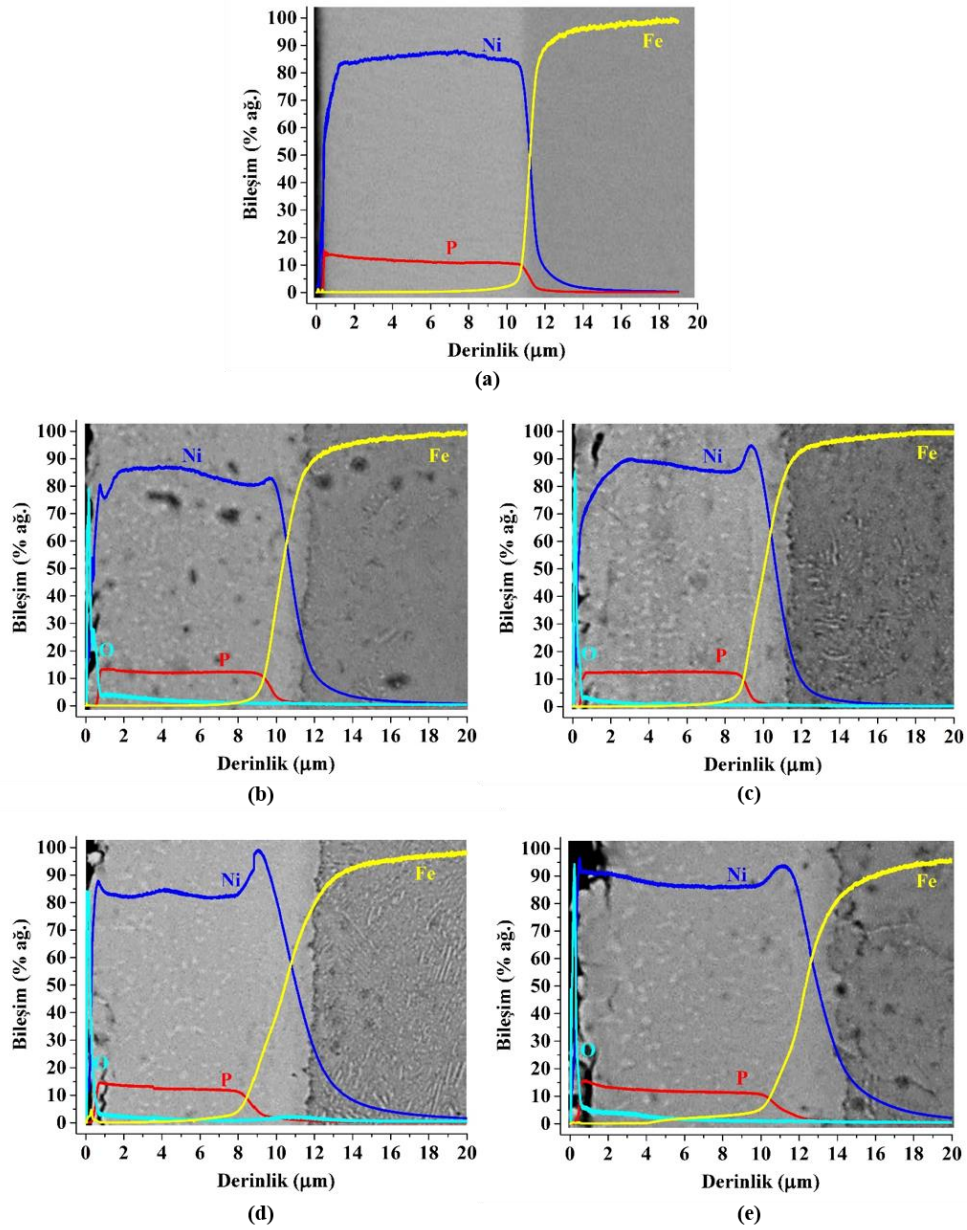
XRD sonuçlarında elde edilen bulguların detaylandırılması ve kaplama – taban malzeme arayüzeyinde meydana gelmesi beklenen difüzyon prosesinin incelenmesi için numunelerin kesit incelemeleri GDOES, SEM ve EDS analizleri yardımıyla ele alınmıştır. Oksidasyon sonucunda kaplamaların kesitlerinde meydana gelen değişimler iki farklı bölge şeklinde incelenmiştir. Bunlardan ilki oksidasyon sırasında atmosfer ile temas halinde olan yüzey bölgesinde oksidasyona bağılı meydana gelen değişimler, ikinci ise yine oksidasyon etkisi ile taban malzeme ile kaplama arasında oluşan ara difüzyon bölgesinin incelemeleri şeklindedir. Oksit büyümesinin ve kalınlıklarının görsel olarak daha iyi algılanması adına SEM görüntüleri her analiz için aynı büyütmeye (x2000) alınmıştır.

Yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ile ilgili ölçümlerin kesit görüntüleri ve GDOES analizleri yardımı ile belirlendiğı önceki kısımlarda belirtilmiştir. Nitekim oksit kalınlığı baz alınarak yapılan kinetik incelemeler yine önceki bölümlerde detaylı şekilde ele alınmıştır. Bu bölümde daha çok kaplama ile taban malzeme arasında oluşan ara difüzyon bölgelerinin nitelikleri üzerinde durulacak, gerçekleştirilen analizler yardımıyla bu ara difüzyon bölgelerinin oluşumu ve oksidasyon davranışına etkileri yorumlanmaya çalışılacaktır.

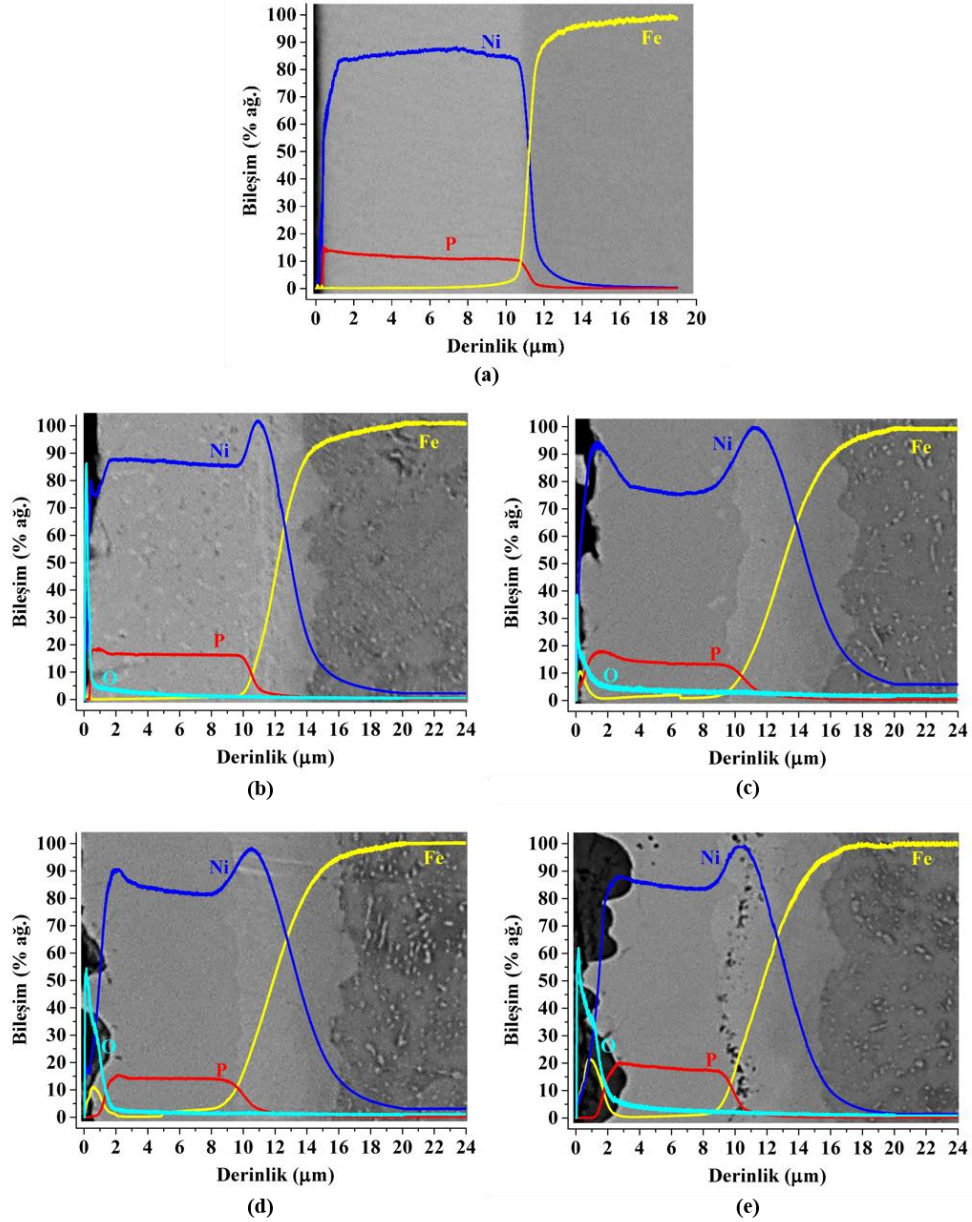
Şekil 7.25 – 7.33'te Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında elde edilen kesit görüntüleri GDOES derinliğe bağılı elementel analiz sonuçları ile birlikte verilmiştir. Analizlerin daha iyi değerlendirebilmesi ve kıyaslanabilmesi açısından GDOES, SEM ve EDS analizlerinin tamamı tek grafik imge altında birleştirilmiş, B ve W miktarları uygun katsayılar ile çarpılmıştır (Bx100, Wx10).

Ni-P kaplamaların 600°C'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında kesitleri incelendiğinde yüzeyde çok ince bir oksit tabakası oluşumu GDOES verilerinde görülmektedir. Bu tabaka 0,5 µm'nin altındadır ve SEM görüntülerinde yüzeyde

oluşan ince çatlaklar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. GDOES grafikleri incelendiğinde artan oksidasyon süresi ile birlikte kaplamadaki nikelin demir içerisine difüze ettiği açık şekilde görülmektedir. Bu difüzyon esnasında ortaya çıkan bir diğer sonuç ise Ni-P kaplama yapısındaki P'un meydana gelen ara difüzyon bölgesinde yer almamasıdır. Oksidasyon esnasında kaplama – taban malzeme arayüzeyinde oluşan katman SEM fotoğraflarında da açık şekilde görülmektedir ve gerçekleştirilen analizler sonrasında bu bölgede fosforun yer almadığı görülmüştür.



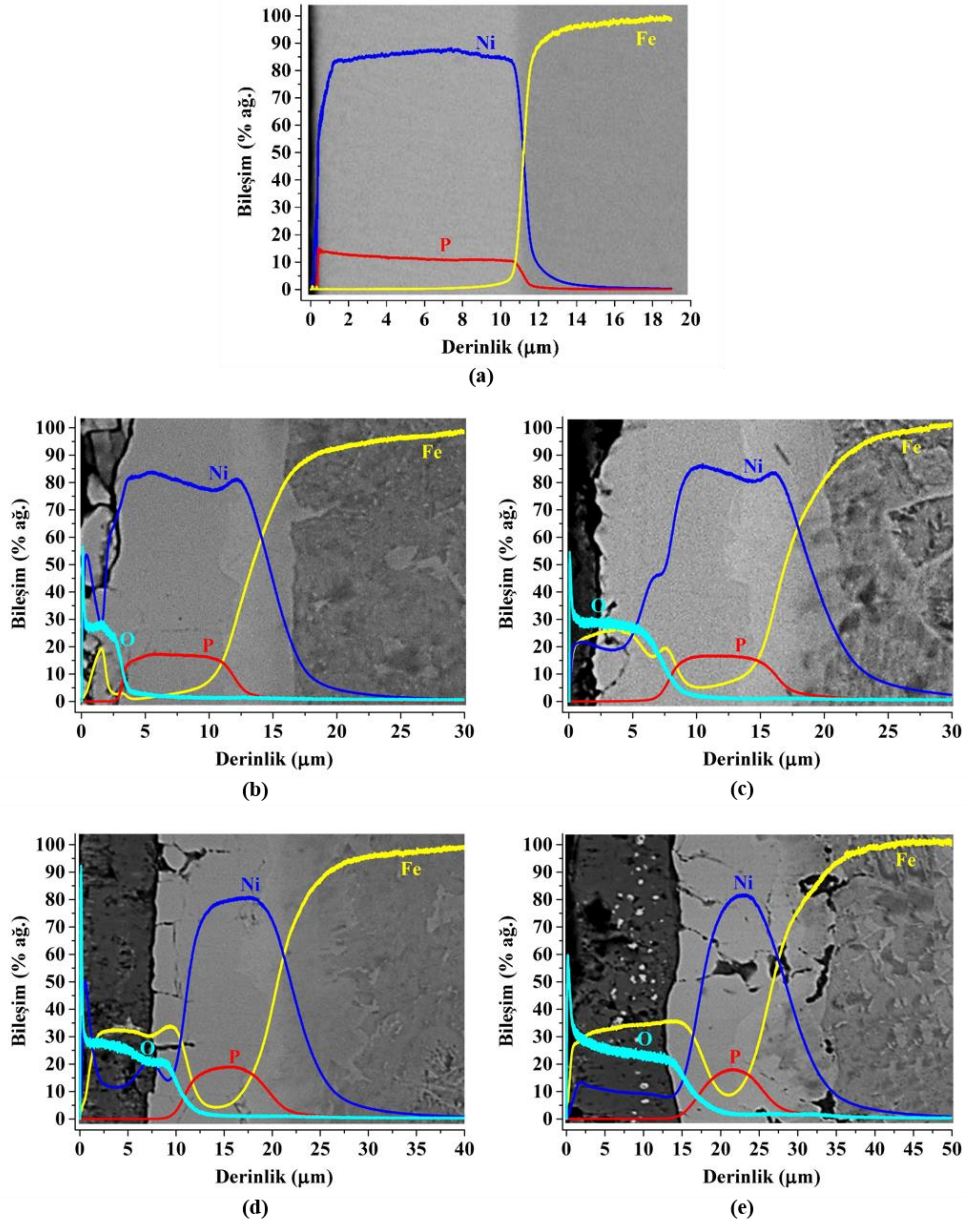
Şekil 7.25 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa



Şekil 7.26 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

700°C’de gerçekleşen oksidasyon sonrası kesit incelemelerinde artan sıcaklıkla birlikte yüzeyde oluşan oksit katmanının da kalınlaştığı görülmektedir. Oksidasyon süresinin artması ile birlikte (3 saat) taban malzemedeki demirin de oksit katmanında yer almaya başladığı görülmektedir. Bu sonuç XRD analizleri neticesinde de daha önce belirtilmiştir. Nitekim SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle 5 ve 10 saatlik oksidasyonlar sonrasında yüzey bölgesinde oluşan demir oksit katmanları açık şekilde görülmektedir. 1000°C’nin altındaki sıcaklıklarda nikel demir difüzyonu noktasında baskın mekanizmanın tane sınırı difüzyonu şeklinde

olduğu bilinmektedir (Narayan ve Goldstein, 1983). Derinlik profilleri incelendiğinde demirin nikel içerisine difüzyonunda tane sınırı mekanizmasının hakim olduğu açık şekilde görülmektedir. 700°C’de karşımıza çıkan ilginç bir nokta kaplama-taban malzeme arasında oluşan ara difüzyon katmanının çift katlı yapısıdır. Bu yapı artan oksidasyon süresi ile birlikte çok daha belirgin hale gelmektedir ve 10 saat sonucunda difüzyona bağlı olarak yapıda Kirkendall boşluklarının oluşumu gözlenmiştir.

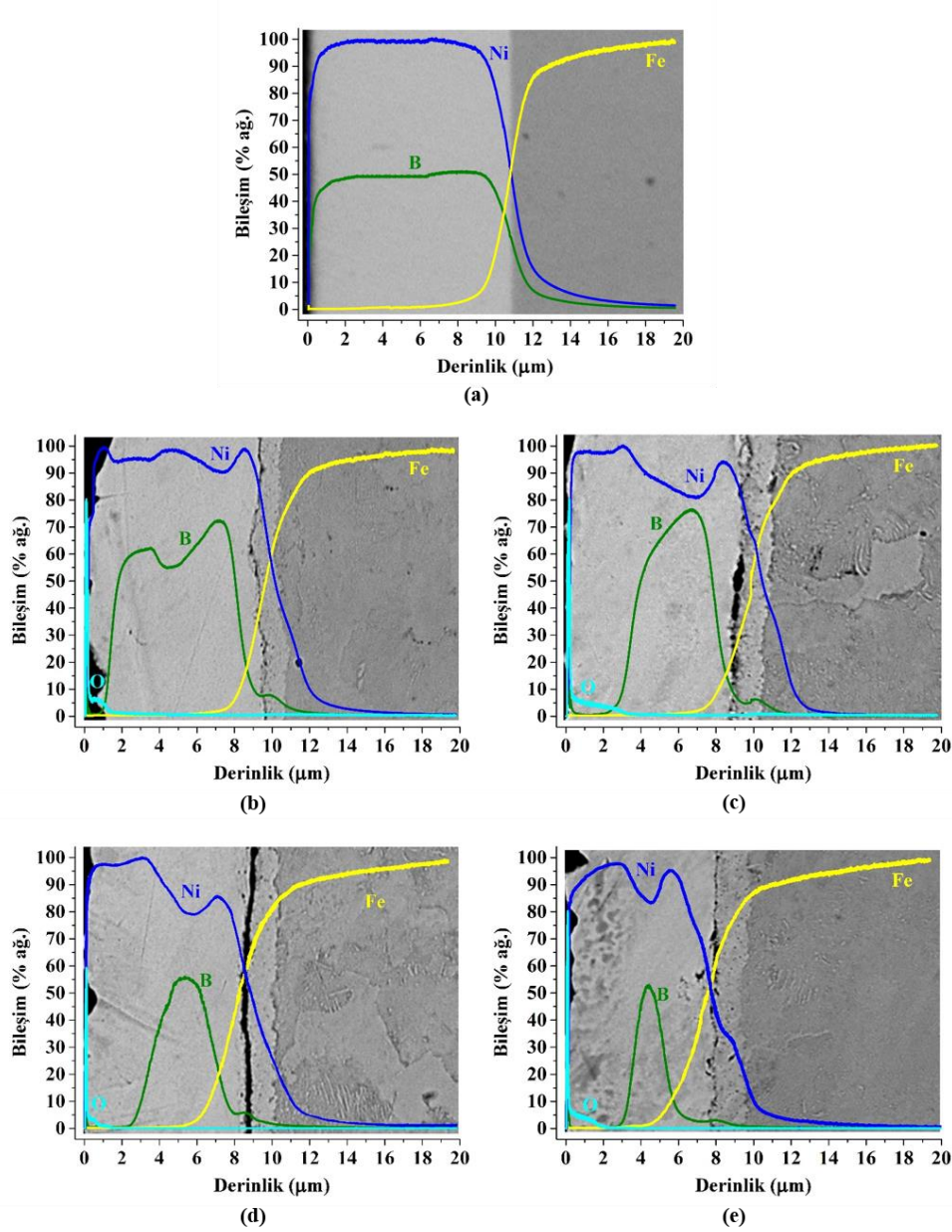


Şekil 7.27 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-P kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

800°C’de gerçekleşen oksidasyon sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde bu sıcaklıkta oksidasyonun önemli ölçüde hızlandığı net bir şekilde görülmektedir. 1 saatlik oksidasyon sonrasında demirin yüzeye ulaştığı ve artan oksidasyon süreleri ile birlikte kaplamanın tamamının oksitlendiği GDOES ve SEM verilerinde açık şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinde, özellikle taban malzeme – kaplama arayüzüne yakın bölgelerde tane sınırı difüzyonunun hakim olduğuna dair ibareler de görülmektedir.

Kaplama ve taban malzeme sınırındaki bölgede ara difüzyon katmanının oluşumu 1 ve 3 saatlik süreler ardından 700°C’deki sonuçlara benzer şekilde ortaya çıkmıştır. Ancak bunun yanında 5 ve 10 saatlik oksidasyonların ardından difüzyonun çok hızlı olması nedeniyle bu aradifüzyon bölgelerinin de belirginliğini yitirdiği görülmektedir. Kaplama yapısındaki fosfor, ara difüzyon bölgesine benzer şekilde yüzeyde oluşan oksit katmanı yapısında da bulunmamaktadır. Fosforun bu bölgelerde bulunmamasının nedeni olarak bu elementin Fe ve Ni-Fe alaşımlarındaki çözünürlüğün son derece düşük olması gösterilebilir. 650-700°C’de fosforun çözünürlüğü demir içerisinde %0,5-0,6 Ni-Fe alaşımı içerisinde ise %0,2 civarındadır. Ni ve Fe arasındaki karşılıklı difüzyonun başlaması ile birlikte fosfor bu bölgeden uzaklaşmakta ve yüzeye doğru difüze etmektedir. Yüzeyde oluşan oksidasyon sırasında da aynı mantık geçerlidir. Yüzey bölgesinde oluşan oksit yapıları da yine Ni ve Fe ağırlıklı olduğu için P bu bölgede de yer almamaktadır. Bunun yanında Ni-P kaplama yapısında artan sıcaklıkla birlikte Ni₃P oluşma eğilimi çok fazladır ve bu durum da demir içeren bölgelerde P yer almamasının bir etkeni olarak gösterilebilir (Lo ve diğ., 1993; Lo ve diğ., 1994).

Fe – Ni ikili faz diyagramı incelendiğinde belirtilen oksidasyon sıcaklıklarında ve belirtilen bileşim kompozisyonlarında oluşan ara difüzyon katmanının, diyagramda Y(Fe,Ni) bölgesi kapsamında olduğu görülmektedir. Bu durumda ara difüzyon bölgelerinde oluşan yapıların taban malzemeye olan yakınlık durumuna göre farklı oranlarda Fe ve Ni içeren Y(Fe,Ni) katı eriyiği olduğu söylenilebilir.



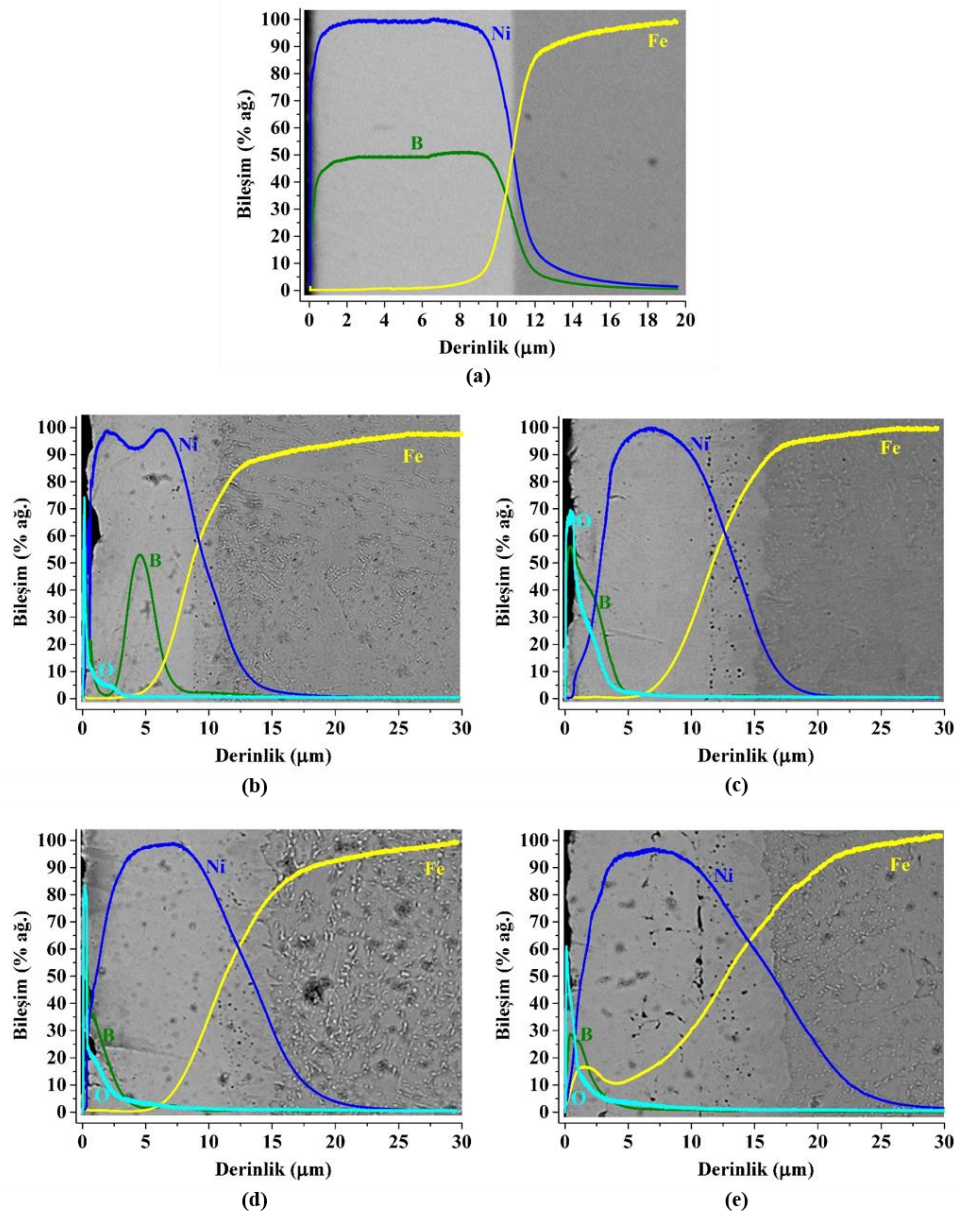
Şekil 7.28 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

Şekil 7.28, 7.29 ve 7.30’da Ni-B kaplamaların 600, 700 ve 800°C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen kesit görüntüleri ve GDOES derinlik profilleri yer almaktadır. 600°C’de gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde oksidasyon sürenin artması ile birlikte yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığının arttığı derinlik profili analizlerinde görülmektedir. Ancak bu artışın çok önemli seviyede olduğunu söylemek yanlış olacaktır. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler neticesinde ortaya çıkan en önemli bulgulardan biri yapıdaki bor miktarının azalmasıdır. Bu durum oksidasyon süresinin artması ile

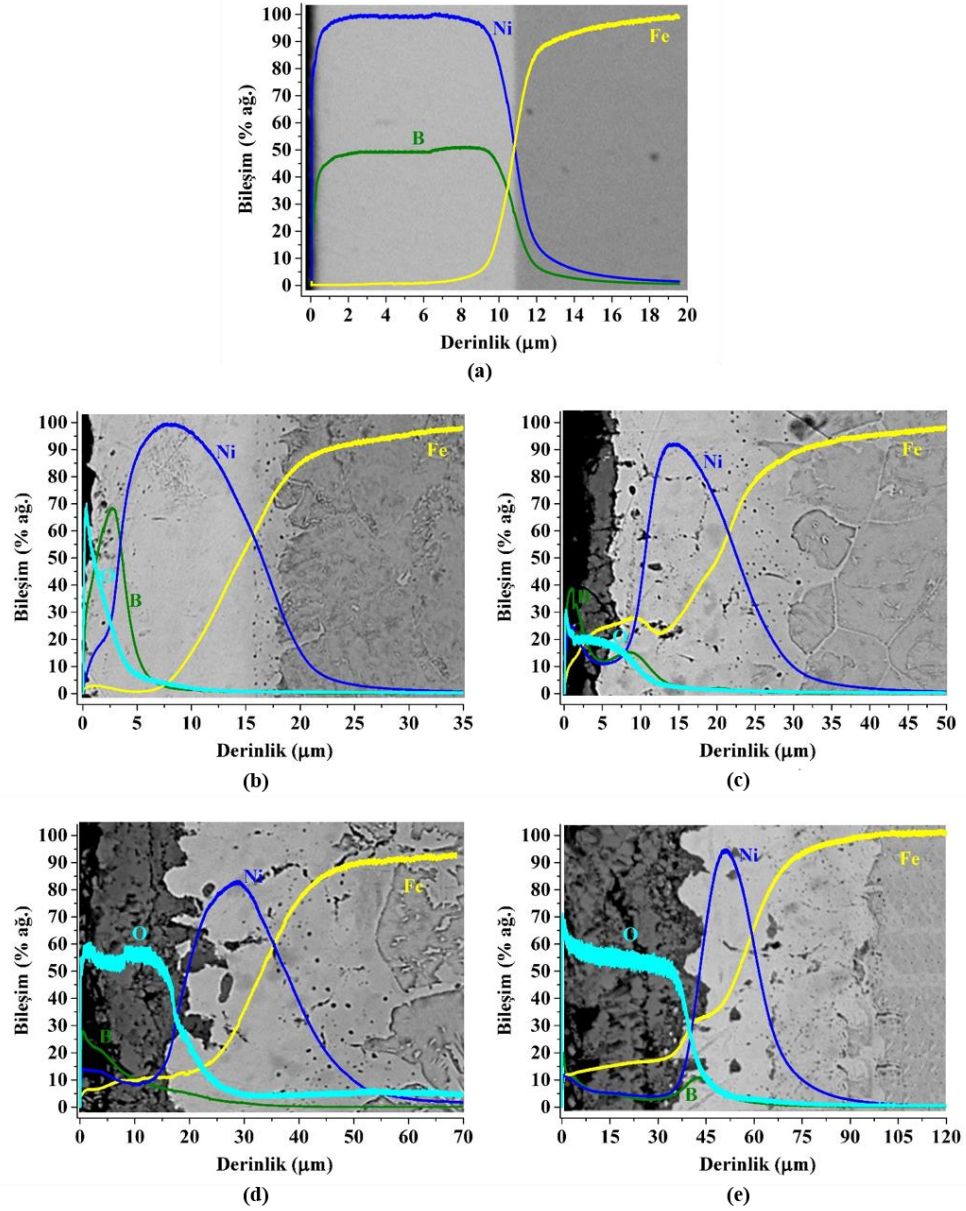
birlikte çok daha belirgin hale gelmektedir. 10 saatlik oksidasyonun ardından kaplamanın yüzeyden itibaren 3 μm 'lik bölgesinde bor yer almadığı görülmektedir. Bu durum aynı zamanda XRD analizleri sırasında belirtilen sıcaklıklarda yapıda borür oluşumunun gözlenmemesi durumunu da açıklamaktadır. 1 saatlik oksidasyon sonrasında dahi borun yüzeyden uçtuğu ve kaplama yapısındaki borun iç kısımlardan yüzey bölgesine doğru hareketi görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bor atomlarının difüzyon mobilitesinin nikel atomlarına göre çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Arslambekov ve diğ., 2004). Yüzeye difüze eden bor atomlarının oksijen ile reaksiyona girerek bor oksitleri oluşturması ve bu bor boksitlerin 450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uçmaya başlaması bu veri ile açıklanabilir. Kaplama – taban malzeme arayüzeyinde oluşan ara difüzyon katmanının kalınlığı 1 ile 1,8 μm arasında değişmektedir. Bu değerler Ni-P kaplamalar için elde edilen ara difüzyon katmanı kalınlıklarının neredeyse yarısına tekabül etmektedir. 600°C'de karşımıza çıkan bir diğer ilginç sonuç da ara difüzyon katmanı ile kaplama arasında meydana gelen sürekli çatlak oluşumu ve bu yüzeylerin birbirinden ayrılmasıdır. Arayüzeyde meydana gelen ayrılma bu bölgede borun varlığına bağlı olarak oluşan nikel borür fazlarının etkisi şeklinde yorumlanabilir. 600°C'de ortaya çıkan bu durum kaplama özelliklerini olumsuz etkileyecek bir özelliktir ve kaplamaların uygulamaları esnasında göz önünde bulundurulmalıdır.

Oksidasyon sıcaklığının 700°C'ye çıkarılması ile birlikte yapıdaki bor miktarının azalması daha belirgin hale gelmektedir. 1 saatlik oksidasyon sonrasında yüzey bölgesinde borca zenginleşmiş Ni-O karışımı bir katmanının oluşumu söz konusudur. Bu katmanın oluşumu çok büyük olasılıkla bu bölgede meydana gelen camsı bir Ni-B-O bileşiğinin varlığını işaret etmektedir. Ancak camsı karakteri nedeniyle oluşmuş olması muhtemel bu faz XRD sonuçlarında da görülememiştir. Bu katmanın altında bor miktarı azalmakta ve 2-7 μm derinliğinde tekrar bor açısından bir zenginleşme görülmektedir. Oksidasyon süresinin artması ile birlikte yüzey bölgesinde oluşan Ni, B ve O içerikli katman kalınlaşmış ve kaplamanın diğer kısımlarında neredeyse hiç bor kalmamıştır. Oksidasyon süresinin 10 saate ulaşmasının ardından ise demirin yüzeye ulaştığı ve oksit katmanı içerisinde rol almaya başladığı görülmektedir. Ara difüzyon katmanının kalınlığı beklenildiği gibi artan sıcaklık ve süre ile birlikte artış göstermektedir. Ni-B kaplamalarda oksidasyon sonrasında oluşan bu katmanın kalınlığı 2 ile 6 μm arasında değişim göstermektedir. Bu rakamlar Ni-P kaplamalarda

elde edilen ara difüzyon katmanına göre daha düşüktür. 600°C’de ara difüzyon katmanı ile kaplama arasında meydana gelen ayrılma durumu bu sıcaklıkta görülmemektedir. Bunun yerine bu bölgelerde yalnızca ufak Kirkendall boşluklarına rastlanmıştır. Bu sıcaklıkta borun yüzeye difüzyonunun çok daha hızlı olması ve arayüzey bölgesinde borun bulunmaması nedeniyle 600°C’de görülen ayrılmanın nedeninin bu bölgedeki bor varlığı ve çökelen olası borür fazları olduğu öngörüsü bir bakıma teyit edilmiştir.



Şekil 7.29 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa



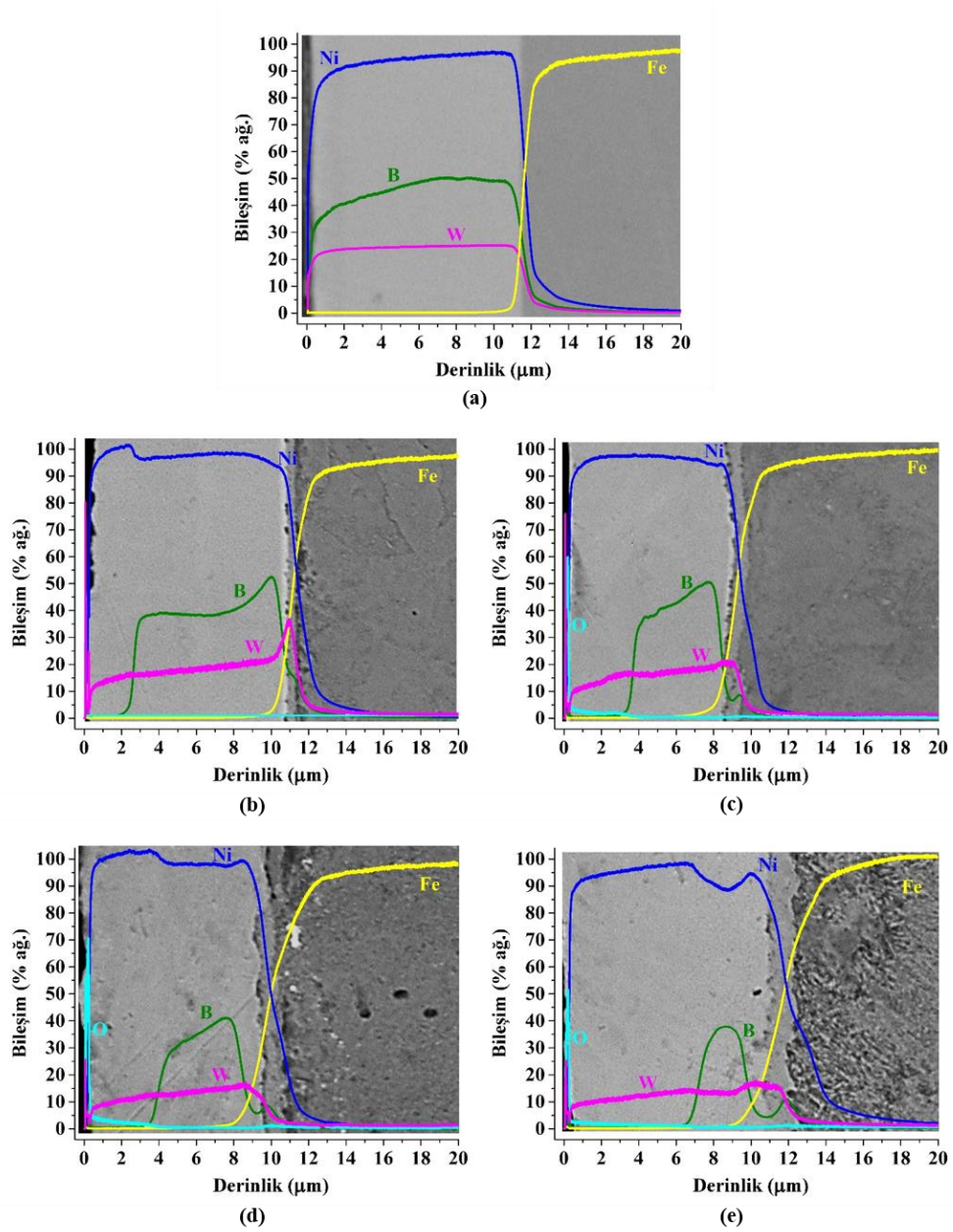
Şekil 7.30 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

GDOES verilerine dayanarak artan süre ile birlikte Ni’in Fe içerisine difüzyonunun arttığı net bir şekilde söylenilebilir. 600°C’da gerçekleştirilen oksidasyonun sonuçlarında belirtildiği gibi B’un artan oksidasyon süresi ile yüzeye doğru difüzyonu söz konusudur. Bu noktada daha önceki kısımlarda belirtilen nikel borat oluşumunun da etkisi mevcuttur. Keza, 3 saat ve sonrasında gerçekleşen oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen profillerde yüzey bölgesinde borun yoğunlaştığı ve nikel borat oluşturma eğilimde olduğu açık şekilde görülmektedir. Demirin yüzeye ulaşması ise yalnızca 10 saatlik oksidasyon sonucunda gözlenmiştir. Ni-P

kaplamalarda demirin ilk yüzeye ulaştığı sonuç ise 600°C’de 10 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında elde edilmiştir. Bu kıyas neticesinde demirin nikel içerisinde difüzyonu ve yüzeye ulaşması açısından, bu istenmeyen durum karşısında Ni-B kaplamaların Ni-P kaplamaya oranla bir adım önde olduğu söylenilebilir.

800°C’de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarının sonuçları incelendiğinde yüzeyde oluşan Ni, B ve O içerikli katmanın kalınlaştığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda elde edilen XRD paternlerinde bahsi geçen yapının nikel borat olduğu daha önce ifade edilmiştir. İşlem süresinin artması ile birlikte demirin oksit katmanı içerisinde yer aldığı ve buna bağlı olarak yapıda önemli miktarda çatlağın oluştuğu gözlenmiştir. Oksit katmanı kalınlaştıkça içeriğindeki demir oranı da artış göstermektedir. Özellikle 5 ve 10 saatlik oksidasyonların ardından kaplama yapısının neredeyse tamamının oksitlendiği SEM fotoğraflarından görülmektedir. Bu sürelerde oksidasyon genelinde hakim olan taşınımın tane sınırı difüzyonu şeklinde olduğu da söylenilebilir. Yine SEM ve GDOES analizleri birlikte ele alındığında yüzey bölgesinde oksitlerin oluşumu ve artan oksidasyon süresi ile birlikte oksit kalınlıklarının arttığı açık şekilde görülmektedir.

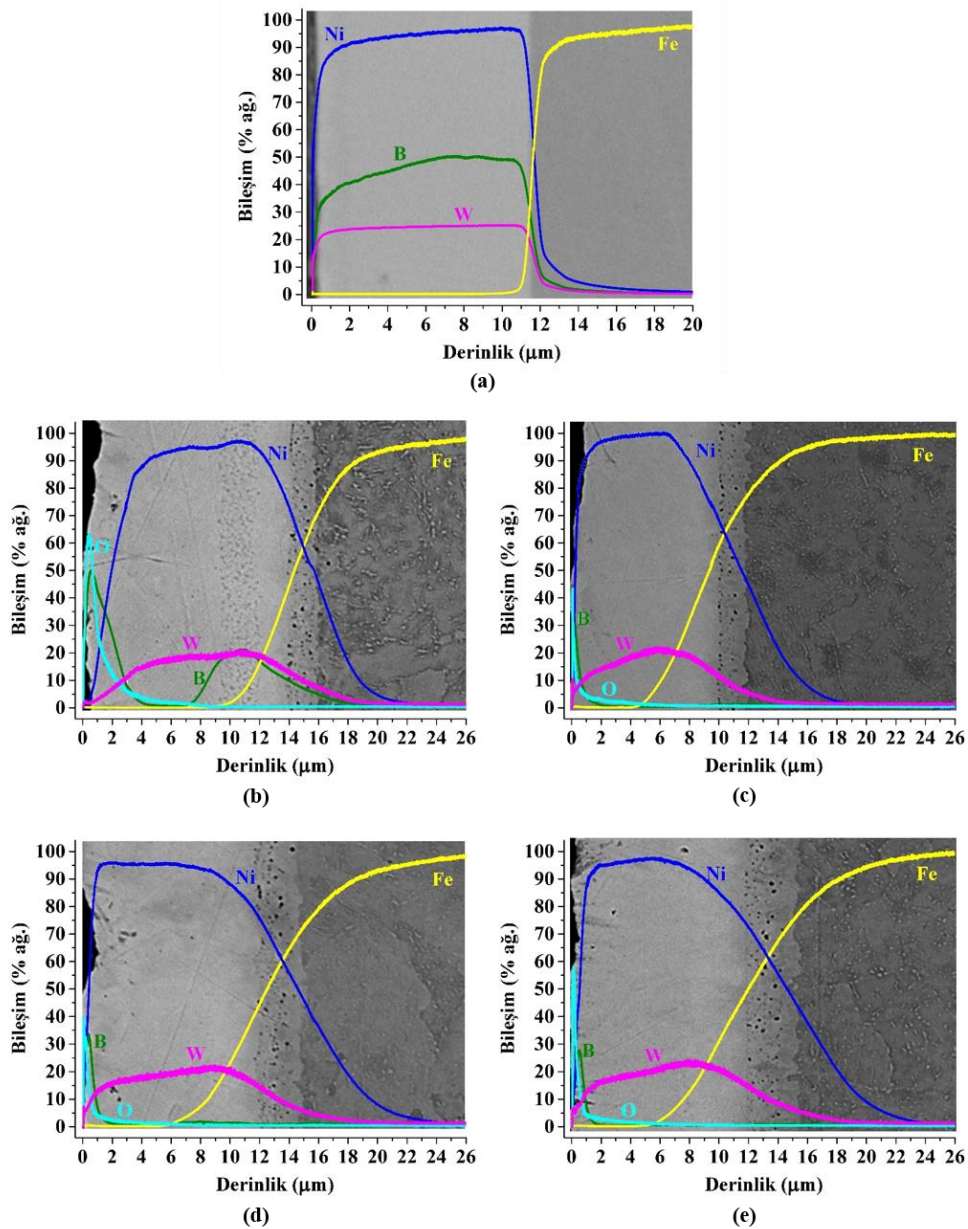
Son olarak Ni-W-B kaplamaların 600, 700 ve 800°C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonrasında elde edilen kesit görüntüleri ve GDOES derinlik profilleri Şekil 7.31, 7.32 ve 7.33’de verilmiştir. 600°C için elde edilen veriler neticesinde Ni-W-B kaplamaların temel olarak Ni-B kaplamalara benzer davranış gösterdiği söylenilebilir ki bu beklenen bir durumdur. 600°C’de W katkısının en önemli avantajı Ni-B kaplamalarda meydana gelen ara difüzyon bölgesi ile kaplama arasındaki boşluğun yok denilebilecek düzeye gelmesidir. Bu noktada, Ni-B kaplamalarda açık şekilde görülen yapışma sorununun W katkısı ile ortadan kaldırılabilceğini söylemek yanlış olmayacaktır. Bunun yanında GDOES grafikleri dikkatli incelendiğinde yüzeyde oluşan oksit katmanının Ni-B kaplamalara kıyasla daha ince olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ara difüzyon tabakasında da aynı durum geçerlidir. W katkısı ile ara difüzyon tabakasının oluşumu yavaşlamıştır ve genel olarak Ni-B kaplamalara göre daha ince tabakalar elde edilmiştir.



Şekil 7.31 : 600°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

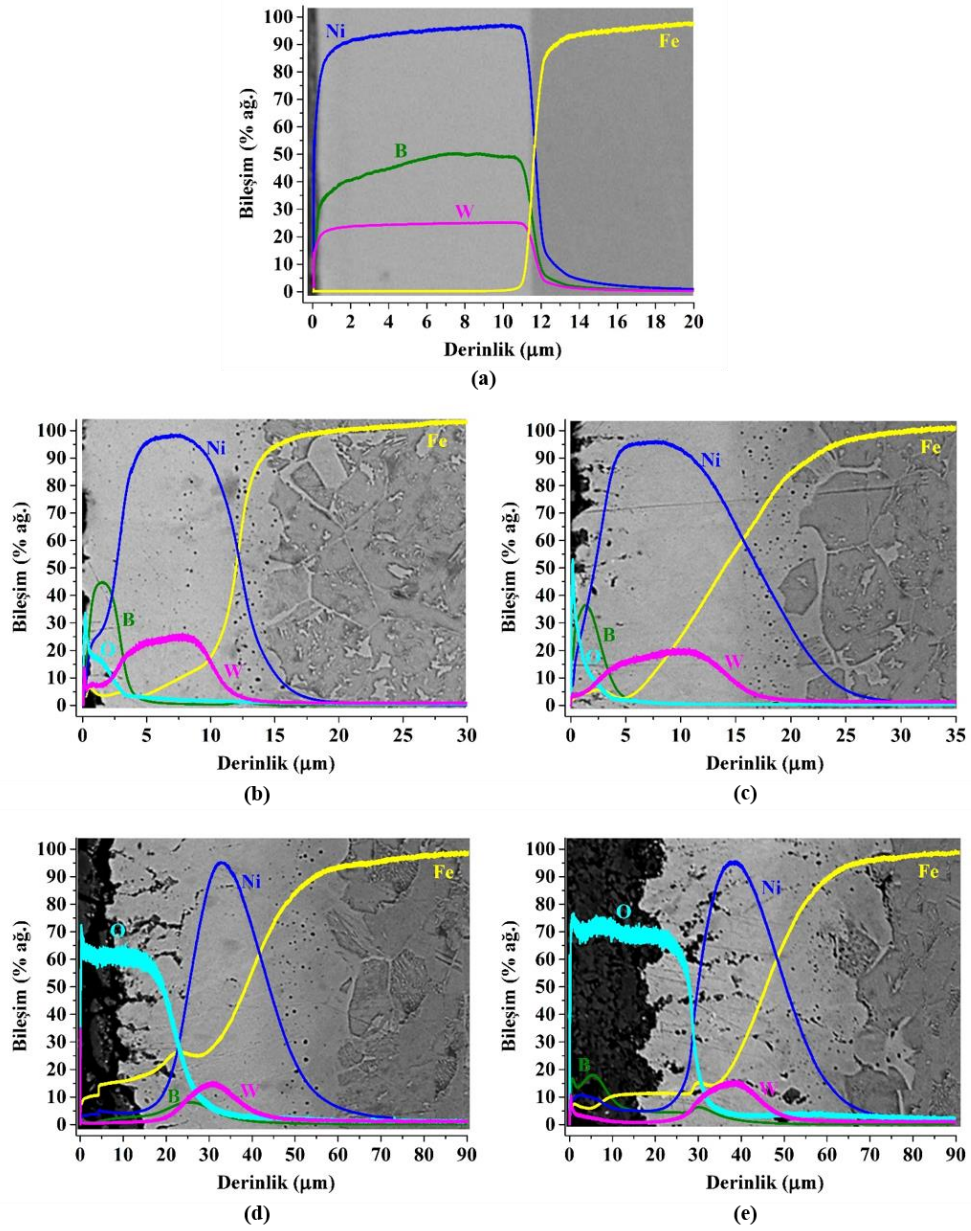
700°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonuçlarında da Ni-B kaplamalara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak SEM fotoğrafları ve GDOES profilleri dikkatli şekilde incelendiğinde W katkısının yüzeyde ve ilerleyen oksidasyon sürelerinde kaplama genelindeki oksit oluşumunu yavaşlattığı net olarak görülmektedir. Bunun yanında ara difüzyon katmanının oluşumu esnasında Ni ve Fe difüzyonunun da Ni-B kaplamada gerçekleşene göre daha yavaş olduğu ve neticesinde daha ince bir ara difüzyon katmanını elde edildiği görülmektedir.

700°C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonrasında kaplama yapısında farklı bir bölgenin oluşumu görülmektedir (Şekil 7.32b). Profilde, 10-12 μm arasındaki bölgede Ni ve B’un yanı sıra W’in de varlığı görülmektedir. Ni-W-B kaplama ile aynı koşullarda oksitlenen Ni-B kaplamada bu yapıyı görülmezken W katkılı örneklerde bu yapının varlığı, ilgili bölgede borun da zenginleşmesi ile birlikte Ni, B ve W’in bulunduğu üçlü bir alaşımın oluşmuş olma olasılığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 7.32 : 700°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

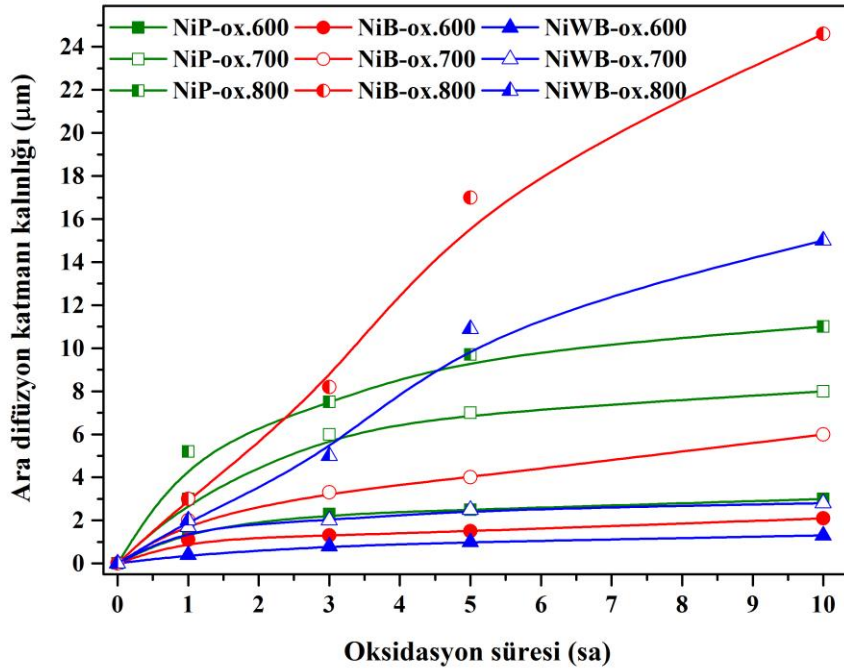
800°C’de gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda diğer sıcaklıklara benzer şekilde yüzeyde oksit oluşumunun W katkısı ile yavaşladığı görülmektedir. Demirin yüzeye ulaşması da aynı şekilde Ni-B kaplamalarda gerçekleşene kıyasla daha yavaş gerçekleşmiştir. Aynı durum ara difüzyon bölgesi için de geçerlidir. Ancak genel olarak bakıldığında özellikle ilerleyen oksidasyon sürelerinde W katkılı kaplamalarda da bir noktadan sonra kaplamanın tamamının oksitlendiği görülmektedir. Bu sonuçlar neticesinde Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların 700°C üzeri sıcaklıklarda özellikle uzun süreli kullanım için kesinlikle uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.33 : 800°C’de farklı sürelerde oksidasyon işlemine tabi tutulan Ni-W-B kaplamaların kesit SEM ve GDOES analizleri (a) oksidasyon yok (b) 1 sa (c) 3 sa (d) 5 sa (e) 10 sa

Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda 1, 3, 5 ve 10 saat süre boyunca gerçekleştirilen oksidasyonu ardından oluşan ara difüzyon katmanının özellikleri SEM, GDOES ve EDS analizleri yardımıyla belirlenmiştir. Bu kapsamda her bir kaplama türü için farklı oksidasyon sıcaklıklarında elde edilen kesitleri SEM yardımıyla görüntülenmiş ve EDS yardımıyla bu bölgelerde oluşan yapıların bileşimleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Fe-Ni faz diyagramı göz önünde bulundurularak ara yüzeyde oluşmuş olabilecek fazların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Oksidasyon çalışmaları ardından gerçekleştirilen analizler yardımıyla her üç kaplama için farklı sıcaklık ve süreler sonucunda oluşan ara difüzyon katmanının kalınlıkları Şekil 7.34'te grafik halinde özetlenmiştir.



Şekil 7.34 : Oksidasyon süresi – ara difüzyon katmanı kalınlığı değişimi.

Verilen grafik incelendiğinde ilk olarak her üç kaplama türü için de artan oksidasyon sıcaklığı ve süresi ile birlikte ara difüzyon katmanının kalınlığının da arttığı görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte difüzyonun hızlanması ve artan süre ile birlikte difüzyonun artması neticesinde bu durum beklenen bir sonuçtur. Oksidasyon uygulamaları neticesinde kaplamalarda oluşan ara difüzyon katmanlarının kalınlıkları kendi aralarında kıyaslandığında 600 ve 700°C’de en kalın katmanların Ni-P, en ince katmanların ise Ni-W-B kaplamalarda olduğu görülmektedir. İlgili grafik

incelendiğinde artan süre ile birlikte oluşan katman kalınlıklarının genel olarak logaritmik bir artış gösterdiği söylenilebilir. 800°C’de gerçekleştirilen oksidasyon ardından meydana gelen ara difüzyon katmanı kalınlıkları incelendiğinde ise 600 ve 700°C’de ortaya çıkan sıralamadan farklı bir durum söz konusudur. Bu sıcaklıkta en ince ara difüzyon katmanı oluşumu Ni-P kaplamalarda karşımıza çıkmaktadır. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda oluşan ara difüzyon katmanı kalınlıklara artan oksidasyon süresi ile birlikte ele alındığında ise parabolik benzeri bir artış eğilimi söz konusudur. Özellikle 5 saat ve üzeri oksidasyon işlemleri neticesinde, ara difüzyon katmanı kalınlıklarında Ni-P kaplamalara göre çok daha hızlı bir artış meydana gelmiştir. Bor bazlı kaplamalarda 700°C üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri neticesinde, altlık malzemedeki demirin kaplama içerisine çok hızlı gerçekleşen difüzyonun da etkisiyle, yapıda katastrofik oksidasyonun hakim olması ve buna bağlı olarak kaplamaların neredeyse tamamının oksitlenmesi ara difüzyon katmanı oluşumu sırasında karşımıza çıkan bu durumun da açıklaması olarak ifade edilebilir.

Veriler genel olarak ele alındığında ve kaplamaların uygun kullanım koşulları göz önünde bulundurulduğunda ($\leq 700^\circ\text{C}$), kaplama – taban malzeme ara yüzeyinde meydana gelen difüzyonun en yavaş gerçekleştiği kaplamanın Ni-W-B olduğu açık şekilde görülmektedir. Özellikle 600 ve 700°C’de gerçekleştirilen oksidasyon esnasında artan süre ile birlikte difüzyon katmanı kalınlığındaki artışın çok az seviyede olduğu görülmektedir. 800°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sırasında ise taban malzemedeki demirin yüzeye difüzyonunun son derece hızlı gerçekleşmesi neticesinde kaplamaların tamamında meydana gelen katastrofik oksidasyon, bu sıcaklıklar için sağlıklı veri elde etme ve yorumlama yapma şansını ortadan kaldırmıştır. Çalışma kapsamında ele alınan kaplamaların 700°C üzeri sıcaklıklarda kullanıma uygun olmadığı ifade edilebilir. Bu sıcaklık dışında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verilere dayanarak, üç farklı kaplama türünde taban malzeme ve kaplama arasında gerçekleşen difüzyonun en yavaş gerçekleştiği kaplamanın Ni-W-B olduğu açık şekilde ifade edilebilir. Ni-B kaplama ile elde edilen veriler incelendiğinde W katkısının ara yüzeyde meydana gelen difüzyonu önemli ölçüde yavaşlattığı söylenebilir. Taban malzemedan yüzeye ulaşan demir kaplamanın genel oksidasyon davranışı açısından olumsuz etki yaratacağı için W katkısının genel anlamda kaplamanın oksidasyon direnci açısından da çok önemli etki sağladığı rahatlıkla ifade edilebilir.

Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların oksidasyon davranışının yalnızca kaplamanın özelliklerine değil aynı zamanda taban malzemenin oksidasyon sırasındaki davranışına bağlı olduğu görölmüştür. Taban malzeme ile kaplama arasındaki difüzyon oksitlenme davranışını önemli miktarda etkilemektedir. Bu yüzden bu kaplamaların oksitlenme davranışı her zaman için tabana malzeme göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir.

7.3 Kaplama – Cam Etkileşimi İncelemelerinin Değerlendirilmesi

şişe üretiminde kullanılan dökme demir kalıplarda uygulanması planlanan akımsız kaplamalarda üretim esnasında sıcak cam ile etkileşim sırasında meydana gelen yapışma durumunun incelenmesi için kaplamalı numunelerin ve soda camının kullanıldığı özel bir deney düzeneği geliştirilmiştir. CETR UMT-2 cihazı kullanılarak yapılan bu deneyler sırasında öncelikli olarak soda camından bilye bir tutucu yardımıyla ısıtıcı haznesi içerisinde belirli bir süre bekletilerek yumuşması beklenmiştir. Bu esnada kaplamalı numune de sistem içerisindeki ısıtma haznesinde öngörölen çalışma sıcaklığına (600°C) kademeli olarak ısıtılmıştır. Basma-ekme mantığı ile çalışan test düzeneğinde istenilen sıcaklığa ulaşılmasının ardından cam bilyenin bulunduğu tutucu kaplamalı numune üzerinde 20N yük uygulanarak kaplama ile teması sağlanmış ve 10 dakika boyunca ısıtıcı içerisinde bu şekilde kuvvet uygulanmıştır. 10 dakikanın ardından uygulanan -10N ekme kuvveti ile bilye numune üzerinden ayrılmaya çalışılmış ve bu esnada meydana gelen yük değişimi gözlenerek cam bilye ile kaplama arasındaki yapışma davranışı incelenmiştir. Düzenekte kullanılan basma ve çekme kuvvetlerinin belirlenmesinde gerçek ölçekli şişe üretim prosesinde kullanılan değerler baz alınarak benzer koşulların elde edilmesi hedeflenmiştir.

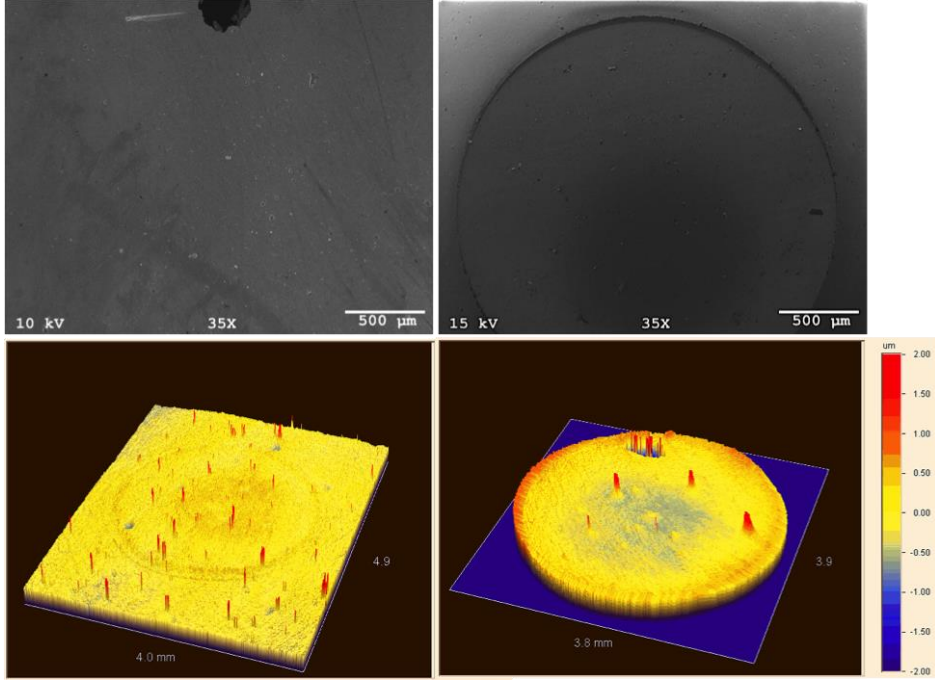
Özellikle bor içeren kaplamalarda borun artan süre ile birlikte yüzeyden uçmasının yapışma üzerindeki etkilerinin gözlenebilmesi adına yukarıda detayları anlatılan sistemde bu deneyler 1, 3 ve 5 saat süre bekleme ardından gerçekleştirilmiştir. Sürelerin bu şekilde seçilmesinin bir diğer nedeni de oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırma yapılması durumunun göz önünde bulundurulmasıdır. Sıcaklığın 600°C olarak belirlenmesindeki en önemli etken ise ilgili kaplamaların potansiyel kullanım alanı olan cam kalıplarının üretimde, camın kalıba temas ettiği andaki sıcaklık değerinin 600°C civarında olmasıdır.

Tasarlanan deney düzeneğinde Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar için 600°C’de 1, 3 ve 5 saat süre ısıtmanın ardından gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen ayrılma yükleri Çizelge 7.3’te verilmiştir. Çizelgede elde edilen veriler her bir kaplama türü için en az üç farklı deney sonucunun ortalaması şeklindedir.

Çizelge 7.3 : Yapışma deneyi sonrası elde edilen ayrılma yükleri

Süre	Ayrılma yükü (N)		
	Ni-P	Ni-B	Ni-W-B
1 saat	Ayrılma yok	27±3	22±1
3 saat	Ayrılma yok	20±2	10±1
5 saat	Ayrılma yok	13±1	6±1

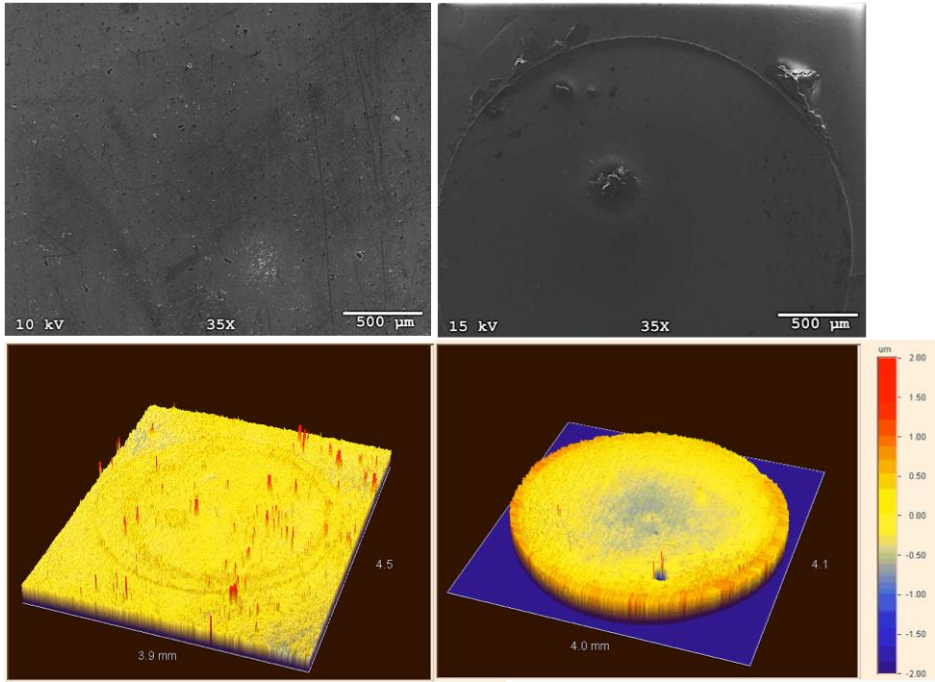
Belirtilen koşullar altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda Ni-P kaplamalı numunelerin uygulanan çekme kuvveti ardından cam yüzeyinden ayrılmadığı görülmüştür. İlave bir yük uygulanmasının ardından birbirinden ayrılan kaplama ve cam yüzeylerinin SEM fotoğrafları ve optik profilometre sonuçları Şekil 7.35 – 7.37’te yer almaktadır. Bu veriler incelendiğinde numune ve camın ayrılma yüzeyinin, cam topun ve numunenin orta bölgeleri olduğu görülmektedir. Bu bölgelerdeki malzeme transferi de profilometre analizlerinde, özellikle top yüzeylerinde görülmektedir. Bu durumda Ni-P kaplama ile kullanılan soda camı arasında temas yüzeyinin tamamında çok iyi bir ıslatma olduğu söylenilebilir. Gerçekleştirilen EDS analizleri sonrasında kaplama yapısında bulunan ağ. %12-13 fosforun, deney sonrası numune yüzeylerinde ağ. % 1-3 civarına düştüğü gözlenmiştir. Bunun dışında top üzerinde yapılan analizler neticesinde topta oluşan izin kenar bölgelerinde maksimumu ağ. %9 olmak üzere nikel varlığına rastlanmıştır. Bu veriler doğrultusunda kaplama yapısında bulunan fosforun ilgili uygulama sıcaklığında, camla temas sırasında cam ve atmosferle reaksiyona çeşitli oksit bileşikleri oluşturmuş olma olasılığı yüksektir. Oluşan bu reaksiyonların etkisiyle kaplama – cam temas yüzeyinde kuvvetli bir bağlanma meydana gelmekte ve kullanılan çekme yükü bu yüzeyleri birbirinden ayırmakta yetersiz kalmaktadır. SEM fotoğraflarında, özellikle cam numunenin kenar bölgelerinde nikelin varlığı ise bu yapışma esnasında kaplama yüzeyinden cam kenarlarına çok olmamakla birlikte, bir miktar nikel transferi gerçekleşmesi şeklinde yorumlanabilir. Bu durum profilometre analizlerinde de açıkça görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 7.35 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

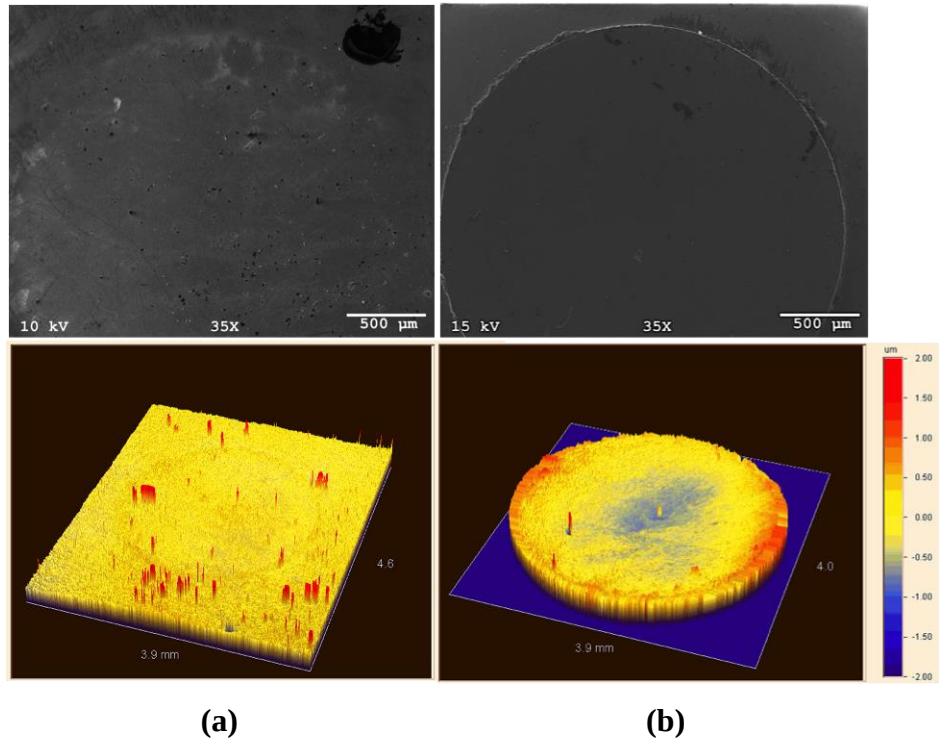


(a)

(b)

Şekil 7.36 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

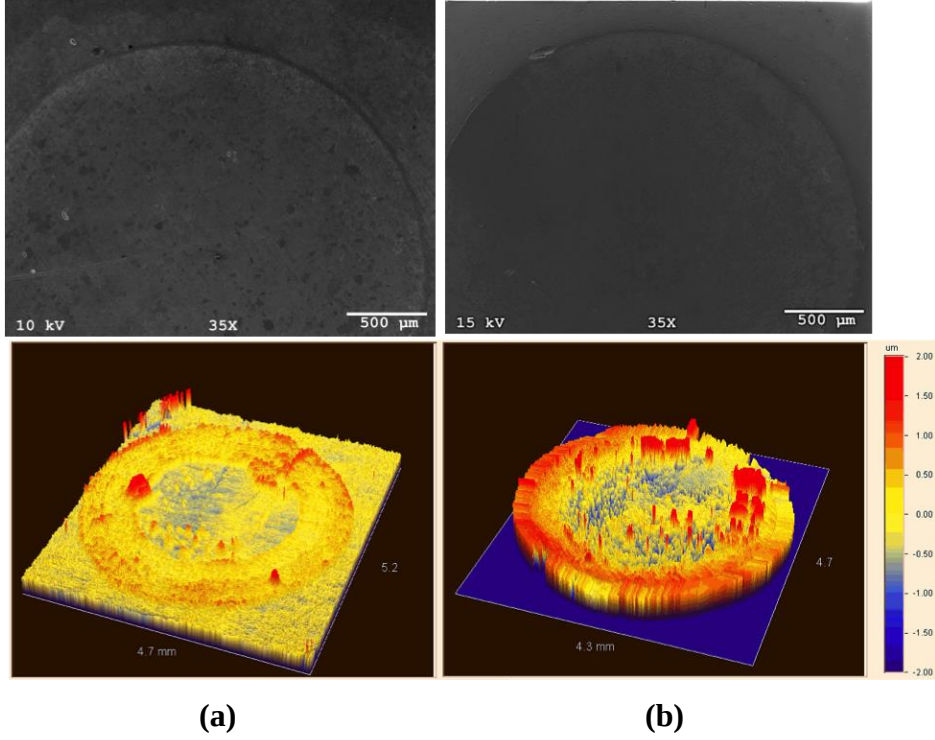
Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların ayrılma yükü verileri incelendiği zaman artan süre ile birlikte bu yük miktarında önemli bir düşüş olduğu görülmektedir. W katkılı kaplamalarda ayrılma yüklerinin Ni-B bazlı kaplamalara kıyasla çok daha düşük olduğu da elde edilen bir diğer önemli sonuçtur. Kaplamalarda zamana bağlı olarak ayrılma yüklerinde meydana gelen azalma kaplamanın yapısındaki borun artan süre ile birlikte uçması verisine dayandırılabilir. Nitekim Şekil 7.28 ve 7.31’de yer alan grafiklerde Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların 600°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında yüzeye yakın bölgedeki borun uçtuğu GDOES sonuçlarında net bir şekilde görülmektedir. Bu kaplamaların aynı sıcaklıktaki (600°C) derinlik profilleri incelendiğinde W katkılı kaplamada borun yüzeyden ayrılma hızının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu veriler baz alındığında ayrılma yüklerinde meydana gelen azalma ve Ni-W-B kaplamada elde edilen daha düşük ayrılma yüklerini kaplama yapısındaki borun miktarı ve yüzeyden uçması ile ilişkilendirmek yanlış olmayacaktır.



Şekil 7.37 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-P kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

Ni-B kaplamalar ile gerçekleştirilen deneylerin SEM ve optik profilometre analizleri (Şekil 7.38 – 7.40) incelendiğinde kaplama yüzeylerinde farklı bir yapının oluşumu söz konusudur. Cam top yüzeyinde de özellikle kenar bölgelerde karşıt yüzeyden malzeme taşınımı açık şekilde görülmektedir. Numunelerin ve cam topun

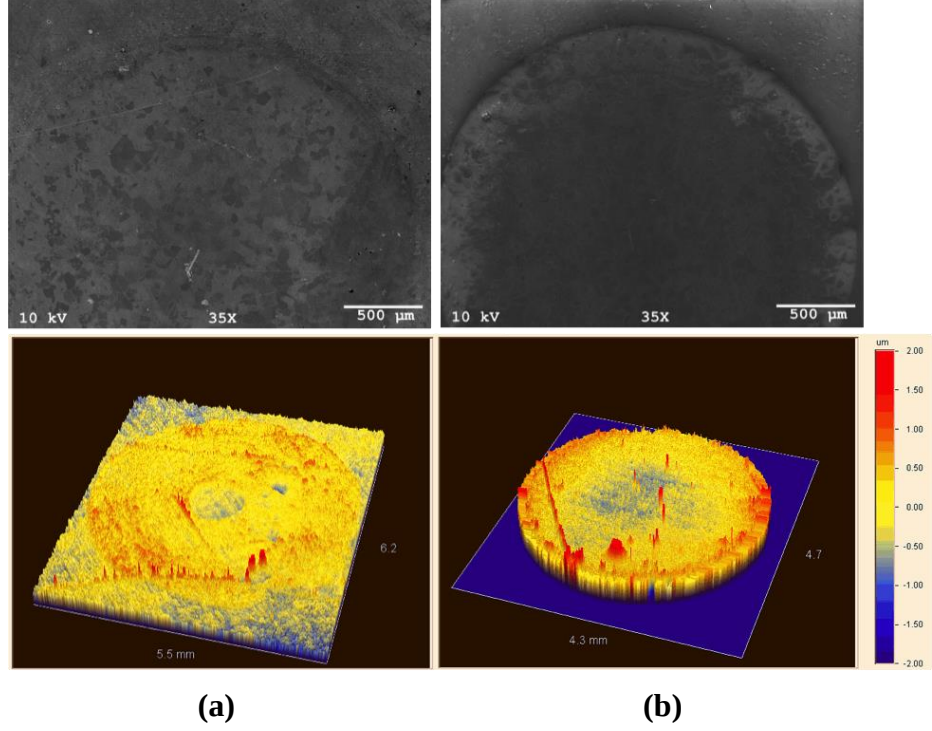
kenarlarında yükselti olduğu ve bu yükseltielerin artan süre ile birlikte azaldığı profilometre analizleri sonuçlarında da net bir şekilde görülmektedir. Gerçekleştirilen EDS analizlerinde topların kenarlarında yer alan bölgelerde Ni-P kaplamalara benzer şekilde nikelin varlığı görülmüştür. Ni-B kaplamalarda bu bölgelerdeki nikel oranı ağırlık % 50 civarlarına kadar çıkmaktadır. Kenar bölgeler harici numune ve cam yüzeyinin EDS analizlerinde ise ağırlık %30'a kadar oksijen bulunmaktadır ve bu durum tüm numunelerde geçerlidir.



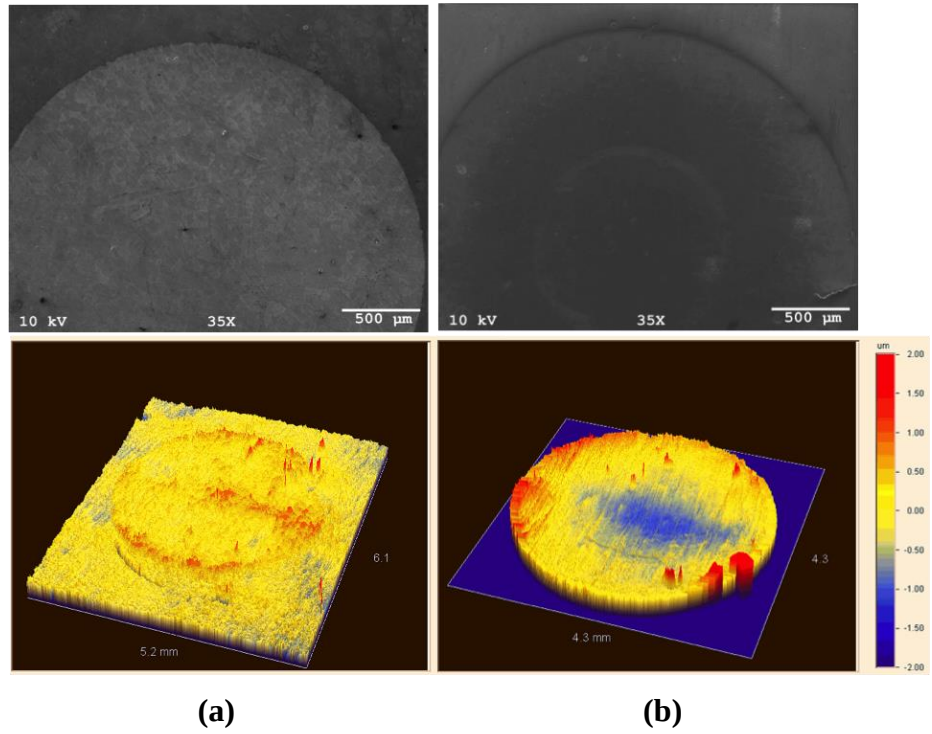
Şekil 7.38 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

Bor oksitlerin ergime sıcaklığının düşük olduğu ve metal oksitler ile reaksiyona girerek düşük ergime sıcaklığına sahip camsı ergimiş fazlar oluşturma eğilimde yapılar oldukları bilinmektedir (Arslambekov ve diğ., 2001). Analizler sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, özellikle profilometre sonuçlarında görülen her iki yüzeyde meydana gelen birikmeler bu iki yüzey arasında meydana gelen oksitlenme reaksiyonları sonucu oluşan maddelerin bir etkisi şeklinde yorumlanabilir. Cam ile temas eden kaplama yüzeyinde yapıda bulunan borun ve oluşan nikel oksitlerin reaksiyonu neticesinde arayüzeyde camsı ergimiş fazlar meydana gelmektedir ve çekme sırasında arayüzeyde oluşan bu camsı fazın bir kısmı numune bir kısmı da cam yüzeyinde kalacak şekilde ayrılma gerçekleşmektedir. Yapışmaların

kenar bölgelerde daha fazla olmasının temel nedeni ise bu bölgelerin atmosfere açık ve oksijen açısından daha zengin alanlar olmasıdır.

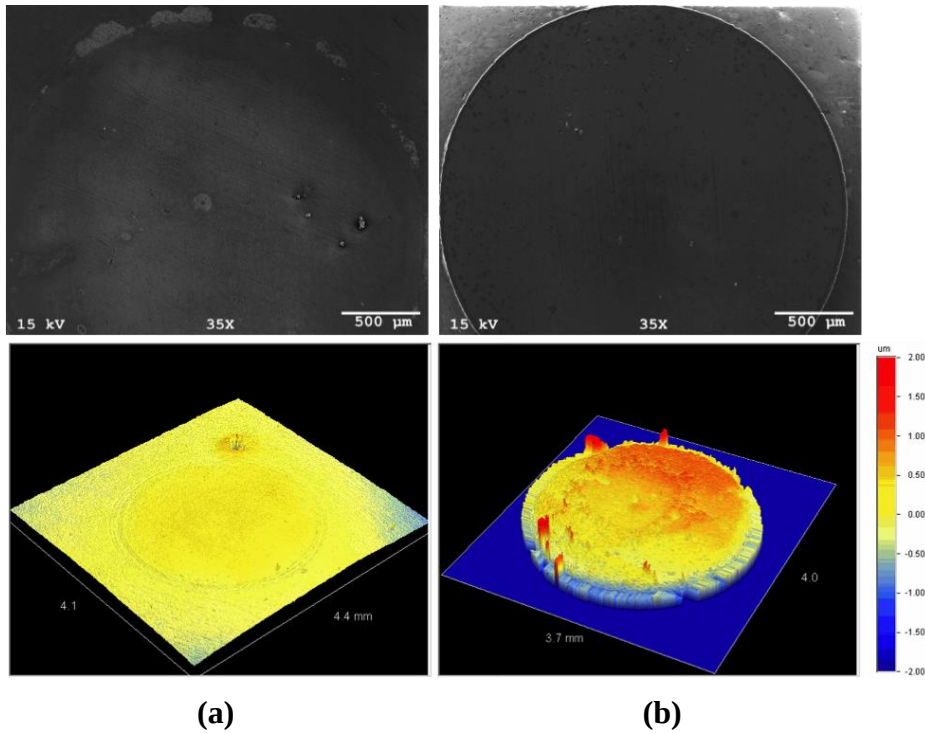


Şekil 7.39 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

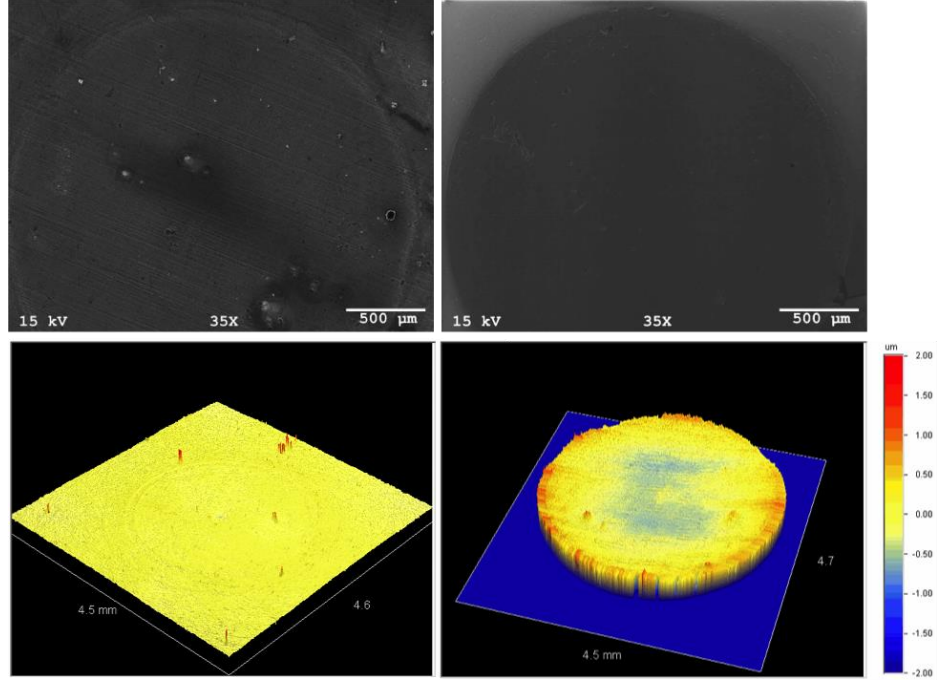


Şekil 7.40 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

Şekil 7.41, 7.42 ve 7.43'te yer alan SEM görüntüleri ve profiller ele alındığında Ni-W-B kaplamaların Ni-B kaplamalardan daha farklı davranış sergilediği görülmektedir. Kaplama yüzeyi ile cam arasındaki yapışmanın kenar bölgelerde olması durumu bu numunelerde de karşımıza çıkmaktadır ancak Ni-B kaplamalara oranla daha az yapışma olduğu görülmektedir. EDS analizleri sonucunda topun kenar bölgelerinde ve top yüzeyinde ufak tefek noktalar harici nikel varlığına rastlanmamıştır. Bu durumda, Ni-B kaplamalarda gerçekleşenin aksine cam top yüzeyine nikel taşınımının söz konusu olmadığı görülmüştür. Kaplama ve cam top yüzeyinin tamamında gerçekleştirilen analizler sonucunda ise bazı bölgelerde ağ. %10'a kadar oksijen varlığı görülmüştür. Ni-B kaplamalarda bulunan borun ve ortamdaki oksijenin etkisiyle oluşan camsı fazın oluşumunun Ni-W-B kaplamalarda da karşımıza çıkması beklenmektedir. Ancak analiz sonuçları ele alındığında W katkılı kaplamalarda bu durumun Ni-B kaplamadaki numunelerde olduğu şekilde gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durumun ortaya çıkmasındaki bir diğer yaklaşım da W katkılı numunelerde yüzeyde oluşabilecek tungsten oksit yapılarının olası mevcudiyetidir. Ni-B kaplamalardan tek farkın yapıdaki W olması göz önünde bulundurulduğunda bu yaklaşım son derece mantıklı gözükmemektedir ancak yine de kesin şekilde dile getirilmesi için gerekli ilave analizlerin gerçekleştirilmesi daha sağlıklı olacaktır.



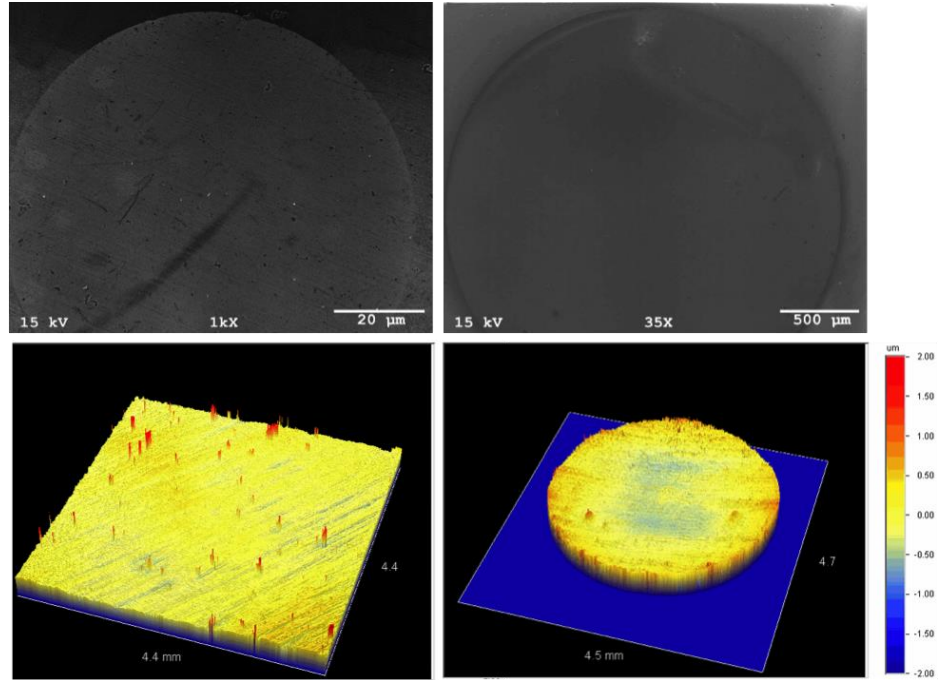
Şekil 7.41 : 1 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri



(a)

(b)

Şekil 7.42 : 3 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri



(a)

(b)

Şekil 7.43 : 5 saat ısıtma süresinin ardından gerçekleştirilen yapışma deneyi neticesinde elde edilen (a) Ni-W-B kaplama (b) cam top yüzey SEM ve profilometre görüntüleri

W katkılı numunelerde kaplama yapısındaki borun daha hızlı uçtuğu ve bu nedenle daha küçük ayrılma kuvvetlerinin elde edildiği önceki kısımlarda ele alınmıştı. Bu veriler, elde edilen SEM ve profilometre sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde kaplama yapısındaki borun camla temas esnasında da kilit bir rol oynadığını söylemek yanlış olmayacaktır. Kaplamadaki bor miktarı camla temas esnasında oluşan reaksiyonlar neticesinde yapışma riskini arttırmaktadır. Artan süre ve borun uçması ile birlikte ise hem bu camsı fazların oluşumunun hem de ayrılma kuvvetinin azaldığı analizler neticesinde gösterilmiştir. Yapıdaki tungsten katkısının da bu durumda Ni-B kaplamaların camla temas esnasındaki yapışma davranışı üzerinde kayda değer şekilde olumlu etki yarattığı açık bir şekilde ifade edilebilir.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- Çalışma içeriğinde gerçekleştirilen deneyler, cam ambalaj üretiminde kullanılan kalıplarda üretim esnasında meydana gelebilecek etkileşimlerin incelenmesi üzerine tasarlanmıştır.
- Bu kapsamda akımsız kaplama yöntemi ile Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B katmanlar orta karbonlu çelik ve dökme demir altlıklar üzerinde başarılı şekilde elde edilmiştir. Elde edilen bu kaplamalar amorf ve nano kristalin yapıda olmakla birlikte katman boyunca homojen dağılım göstermektedir. Ni-P kaplamalardaki P içeriğinin % ağı. 12,6, Ni-B kaplamalardaki B içeriğinin % ağı. 0,5 ve Ni-W-B kaplamalardaki W ve B içeriklerinin sırasıyla % ağı. 2 ve 0,5 olduğu GDOES ve EDS analizleri yardımı ile belirlenmiştir.
- 300, 400 ve 450°C' lerde gerçekleştirilen ısıt işlem uygulamaları ile kaplamaların kristalizasyon davranışları incelenmiştir. Ni-P kaplamalara 300°C' de uygulanan ısıt işlem sonucunda amorf yapının yerini kristalin Ni ve Ni₃P fazlarına bıraktığı görülmüştür. Ni-B kaplamalarda Ni₃B fazlarının oluşmaya başlaması 400°C'de görülürken, Ni-W-B kaplamalarda bu sıcaklığın 450°C olduğu gözlemlenmiştir. Kaplamadaki W katkısı ısıt işlem esnasında yapıdaki borür fazlarının oluşumunu geciktirmektedir.
- Yüzey SEM analizleri neticesinde çalışma kapsamındaki kaplamaların, akımsız kaplamaların genel niteliği olan cauliflower like (karnabahar benzeri) yapıda oldukları görülmüştür. W katkısı ile Ni-B kaplamalardaki gözeneklilik oranında kayda değer bir azalma gözlenmiştir.
- 1 saat süre ile 400, 600, 800, 1000 ve 1200°C'de gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonucunda en iyi oksidasyon direncini gösteren kaplamanın Ni-W-B olduğu görülmüştür. Genel bir kıyaslama yapıldığında Ni-W-B'ü Ni-P ve ardından Ni-B kaplamalar takip etmektedir. W katkısı ile Ni-B kaplamaların normalde Ni-P'a göre kötü olan bu özelliğinin önemli miktara geliştirilebileceği gözlemlenmiştir. Ni-P kaplamalarda 400 ve 600°C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda NiO fazının oluştuğu görülürken, Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda bu

sıcaklık aralığında yalnızca Ni ve Ni₃B fazlarının varlığı gözlenmiştir. 600 ve 800°C’de gerçekleştirilen deneyler neticesinde ise taban malzeme yapısındaki demirin difüzyon ile yüzeye kadar ulaştığı ve yüzeyde demir oksit fazlarının oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

- 1 saatlik deneyler neticesinde karşımıza çıkan bir diğer nokta ise Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda 800°C’de gerçekleştirilen oksidasyon sonucunda yüzeyde oluşan Ni₂B₂O₅ ve Ni₃B₂O₆ (nikel borat) fazlarıdır. Farklı sürelerde detaylı olarak gerçekleştirilen deneylerin ardından bu oluşumun 700°C’de gerçekleştirilen oksidasyon esnasında başladığı görülmüştür. Nikel borat yapılarının varlığı gerçekleştirilen RAMAN analizleri ile de doğrulanmıştır. Akımsız kaplamalarda gerçekleştirilen oksidasyon sırasında, kaplama yüzeyinde nikel borat oluşumu hakkında literatürde herhangi bir bilgi ya da sonuç mevcut değildir. Nikel borat farklı kullanım alanları olabilecek bir yapı olduğu için basit şekilde oluşturulabilecek nikel borat yapısı ile ilgili bu bulgular ileride gerçekleştirilebilecek çalışmalar için güzel bir başlangıç noktası olarak değerlendirilebilir.
- 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile 500, 600, 700 ve 800°C’de gerçekleştirilen deneylerin neticesinde Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarının yalnızca kaplama özellikleri ile ilgili olmadığı aynı zamanda taban malzeme ve kaplama arasında meydana gelen demir difüzyonu ile doğrudan ilişki olduğu açık şekilde ortaya konmuştur. Kaplamaların oksidasyon davranışının taban malzeme ile birlikte ele alınması gereken bir sistem özelliği olduğu ve taban malzeme ile kaplama arasında meydana gelen etkileşimlerden önemli düzeyde etkilendiği, buna bağlı olarak yapıda farklılıklar görülebileceği bu kaplamaların oksidasyon davranışlarının incelenmesi esnasında göz önünde bulundurulması gereken olmazsa olmaz bir parametredir.
- Ni-P kaplamalar ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler literatürde yer alan çalışmalar ile paralellik göstermektedir. Demirin kaplama yüzeyine ulaşması ile birlikte oksidasyon hızı önemli ölçüde artmakta ve yapıda buna bağlı olarak çatlaklar meydana gelmektedir. Bahsi geçen bu durum Ni-P kaplamalar için 700°C’de gerçekleştirilen 10 saatlik oksidasyon neticesinde ortaya çıkmıştır. Aynı oksidasyon sonucunda 8 µm kalınlığına kadar büyüyen bir ara difüzyon katmanının ve Kirkendall boşluklarının oluşumu da gözlenmiştir.

- Ni-B kaplamaların oksidasyon davranışı konusunda karşımıza çıkan en önemli sonuç kaplama yapısındaki bor miktarının oksidasyon sırasında azalmasıdır. 700°C’de gerçekleştirilen 10 saatlik oksidasyonun ardından kaplama yapısında bor neredeyse kalmamıştır. 700 ve 800°C’de gerçekleştirilen deneyler sırasında, 1 saatlik deney sonuçlarında da belirtildiği gibi, nikel borat yapılarının oluşumu gözlenmiştir. 600°C’de gerçekleştirilen deneylerde kaplama ile taban malzeme arayüzeyinde sürekli bir çatlak ve ayrışma oluşumu söz konusudur. 700 ve 800°C’de gerçekleştirilen deneyler neticesinde ise 600°C’de oluşan bu çatlakların yerini Kirkendall boşluklarına bıraktığı görülmektedir. Aradifüzyon katmanı oluşumu Ni-B kaplamalarda da karşımıza çıkan bir durumdur ancak Ni-P kaplamalar ile kıyaslandığında oluşan bu katmanların kalınlıklarının daha az olduğu açık şekilde görülmektedir. Demirin yüzeye difüzyonu 700°C’den başlamak üzere Ni-B kaplamalarda da karşımıza çıkmaktadır ancak bu sıcaklıkta kaplamanın oksidasyonunun Ni-P kaplamalara kıyasla daha yavaş olduğu aşıkardır. Oksidasyon sıcaklığının 800°C’ye çıkarılması ile birlikte kaplama yapısındaki çatlak oluşumları artmış ve yüzeyde oldukça kalın bir oksit katmanı oluşumu gözlenmiştir.
- Ni-W-B kaplamalar genel anlamda Ni-B kaplamalara benzer davranış göstermiştir. W katkısının en önemli getirisi oksidasyon sırasında meydana gelen ara difüzyon katmanlarının kalınlıklarında karşımıza çıkmıştır. 700°C’de gerçekleştirilen 10 saatlik oksidasyonun ardından yalnızca 2,7 µm’lik bir ara difüzyon katmanı oluşumu gözlenmiştir. Yapıdaki W varlığının demirin yüzeye difüzyonunu önemli ölçüde yavaşlattığı ve buna bağlı olarak demir oksitlerin oluşumunu geciktirdiği görülmektedir. Bu durum da Ni-W-B kaplamaların 700°C’de daha iyi oksidasyon davranışı göstermesine olanak sağlamıştır. Oksidasyon miktarının daha düşük olmasına rağmen 800°C’de Ni-B kaplamalara benzer şekilde yapıda çatlak ve son derece kalın oksit katmanlarının oluşumu gözlenmiştir.
- Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucunda her üç kaplamada artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak belirgin bir ara difüzyon bölgesinin oluşumu söz konusudur. Oluşan bu ara difüzyon katmanının analizleri neticesinde Ni-P kaplamalarda P’nin difüzyon bölgesinde yer alamadığı görülmüştür. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda ise aksine B bu difüzyon katmanında bulunmaktadır. Analizler neticesinde her üç kaplamada da bu katmanların faz diyagramındaki Y(Fe,Ni) katı eriyik bölgesi sınırları içerisinde kaldığı

görülmüştür. Farklı demir ve nikel içeriklerine bağlı olarak SEM fotoğraflarında farklı kompozisyonlar görülmektedir. Oluşan ara difüzyon katmanlarının kalınlıkları ele alındığında, Ni-W-B kaplamalarda en ince difüzyon katmanının elde edildiği görülmektedir. Özellikle 700°C ve altında gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri neticesinde, W katkısı ile birlikte ara difüzyon katmanının büyümesinin önemli ölçüde yavaşladığı ve artan süre ile birlikte belirli bir maksimuma ulaşıldığı net olarak görülmektedir. Bu durumda, W katkısı ile Ni-B kaplamalarda oluşan ara difüzyon katmanının büyümesinin engellenebileceği ifade edilebilir.

- Oksidasyon deneyleri sonucunda en iyi performansı gösteren kaplamaların Ni-W-B yapıları olduğu kesin bir şekilde ifade edilebilir. Belirtilen sıcaklık aralıklarında Ni-B kaplamaların kullanılabileceği uygulama alanlarında, bu kaplamalara W katkılanırılması, yapının oksidasyon direnci üzerinde önemli avantajlar sağlayacaktır. Ni-P kaplamalar ile Ni-B bazlı kaplamalar arasında yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları hakkında yapılacak genel bir kıyasta ise Ni-P kaplamaların çok ufak da olsa bir adım önde olduğu söylenilebilir. Ancak Ni-P kaplamalardaki tane sınırı difüzyonunun çok hızlı gerçekleşmesi uygulama açısından sorun teşkil edebilecek önemli bir noktadır. Ni-B kaplamalara W katkısı ile elde edilen Ni-W-B kaplamaların, gerçekleştirilen analizler neticesinde Ni-B ve Ni-P kaplamalardan çok daha iyi oksidasyon direnci gösterdiği açık şekilde ifade edilebilir. Bu kaplamaların yüksek sıcaklık uygulamalarında W katkısının çeşitli avantajları beraberinde getireceği aşıkardır.
- Kalıp malzemesi – cam etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla tasarlanan test düzeneğinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda yapışma açısından en iyi davranışın Ni-W-B kaplamalar ile elde edildiği görülmüştür. Ni-P kaplamalar ile gerçekleştirilen deneylerde cam ile kaplamanın uygulanan yük altında birbirinden ayrılmadığı, Ni-W-B kaplamalarda ise ayrılma yükünün Ni-B kaplamalara kıyasla daha küçük olduğu görülmüştür. Ni-P kaplamalarda ayrılmanın gerçekleşmemesinin nedeni bu kaplama ile cam arasında çok kuvvetli bir bağlanmanın sağlanması neticesindedir. Kaplamadaki fosfor varlığına bağlı olarak etkileşim yüzeyinde oluşan fosfor oksitler bu bağlanmanın temel nedeni olarak gösterilmiştir. Ni-B kaplamalarda bor oksitlerin oluşumuna bağlı olarak arayüzeyde camsı bir fazın oluşumu söz konusudur. Atmosfere açık kenarlarda daha fazla gözüken bu yapının oluşumu neticesinde ayrılma sonrasında cam ve

kaplama kenarlarında malzeme transferi açık şekilde görülmektedir. W katısı ile bu fazların oluşumu ve ayrılma kuvvetinde önemli bir azalma gözlenmiştir. Bu noktada, W katılılı numunelerde etkileşim esnasında oluşabilecek tungsten oksit fazlarının varlığının da ayrılma yükünün düşmesi üzerinde etkisi olası bir durumdur. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda artan etkileşim süresi ile birlikte ayrılma yüklerinin azalması kaplama yapısında bulunan borun zamanla yüzeyden uzaklaşması ile ilişkilendirilmiştir. Bu durumda cam ile etkileşim esnasında yüzeyde borun olmaması uygulama açısından avantajlı bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

- Cam ambalaj kalıplarında üretim sırasında ortaya çıkabilecek etkileşimlerin incelenmesi adına tasarlanan bu çalışma kapsamında, bu amaca yönelik olarak kalıp malzemesi – cam etkileşimlerinin basit bir şekilde kıyaslanmasına olanak sağlayan yeni bir test düzeneği geliştirilmiştir. Basma- çekme mantığında tasarlanan test düzeneğinde yalnızca kullanılacak veya kullanılması planlanan kalıp malzemesine ve yine kullanılması planlanan bileşimde cam bilyelere ihtiyaç vardır. Düzenek yardımıyla, gerçek üretim koşullarındaki parametreler kullanılarak cam ve kalıp malzemesi arasındaki yapışma davranışı hakkında basit bir şekilde bilgi edinilmesi ve yorumlanması mümkün hale gelmiştir.
- Gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları, gravürlü cam kalıplarında kullanım açısından akımsız Ni-W-B kaplamaların yüksek potansiyelini açık şekilde ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, kaplamalı çelik ve dökme demir numuneler ile gerçekleştirilen kapsamlı çalışmalar neticesinde, kaplama yapısında yer alan alaşım elementlerinin (P, B ve W) yüksek sıcaklık oksidasyon ve camla etkileşim davranışları üzerindeki etkilerinin açıklanması da olası kılınmıştır.

KAYNAKLAR

- Agarwala, R. C. ve Agarwala, V.** (2003). Electroless alloy / composite coatings : A review. *Sadhana*, 28, 475–493.
- Ambat, R. ve Zhou, W.** (2004). Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surface and Coatings Technology*, 179, 124–134.
- Antonelli, S. B., Allen, T. L., Johnson, D. C. ve Dubin, V. M.** (2006). Determining the Role of W in Suppressing Crystallization of Electroless Ni–W–P Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 46-49.
- Arısoy, F.** (2005). *Borlama ve nitrokarbürleme yüzey işlemlerinin cam ambalaj üretiminde kullanılan dökme demir kalıpların performansına etkileri.* (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Arslambekov, V. A., Loubnin, E. N., Ivanov, M. V., Drovosekov, A. B. ve Krutskikh, V. M.** (2004). The Kinetics and Mechanism of Thermal Oxidation of Electrolessly Deposited Ni–B and Ni–W–B Alloys. *Protection of Metals*, 40, 153–158.
- Arslambekov, V. A., Petrov, V. S. ve Ivanov, M. V.** (2001). Sublimation of Volatile Components of Electrolessly Reduced Ni – B Alloys : Kinetics and Mass Spectrometry. *Protection of Metals*, 37, 370–373.
- Balaraju, J. N., Millath Jahan, S., Anandan, C. ve Rajam, K. S.** (2006). Studies on electroless Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloy coatings using chloride-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4885–4890.
- Balaraju, J. N. ve Rajam, K. S.** (2005). Electroless deposition of Ni–Cu–P, Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloys. *Surface and Coatings Technology*, 195, 154–161.
- Balaraju, J. N., ve Rajam, K. S.** (2006). Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni–P–Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200, 3933–3941.
- Balaraju, J. N. ve Rajam, K. S.** (2009). Surface morphology and structure of electroless ternary NiWP deposits with various W and P contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 468–473.
- Baskaran, I., Sankara Narayanan, T. S. N. ve Stephen, A.** (2009). Corrosion resistance of electroless Ni–low B coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87, 221–224.
- Baskaran, I., Sankara Narayanan, T. S. N. ve Stephen, A.** (2006). Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni–P deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 117–126.

- Baudrand, D. ve Bengston, J.** (1995). Electroless Plating Processes - Developing Technologies for Electroless Nickel, Palladium and Gold. *Met. Finish*, 93, 55–57.
- Baudrand, D. ve Durkin, B.** (1998). Automotive applications of electroless nickel. *Metal Finishing*, 96, 20–24.
- Baudrand, D. W.** (1994). Electroless Nickel Plating. In *ASM Metals Handbook Volume 5 - Surface Engineering* (pp. 954–1009).
- Bediako, D. K.** (2013). *Structural and Mechanistic Studies of Nickel-Borate Thin-Film Oxygen Evolving Electrocatalysts*. (yüksek lisans tezi), MIT, ABD.
- Bekish, Y. N., Poznyak, S. K., Tsybulskaya, L. S. ve Gaevskaya, T. V.** (2010). Electrodeposited Ni–B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*, 55, 2223–2231.
- Bellemare, R. ve Vignati, P.** (2000). Electroless Nickel: Deposit Properties, Specifications and Applications. *Products Finishing Directory*.
- Berrios, J. A., Staia, M. H., Hernández, E. C., Hintermann, H. ve Puchi, E. S.** (1998). Effect of the thickness of an electroless Ni–P deposit on the mechanical properties of an AISI 1045 plain carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 466–472.
- Birks, N., Meier, G. H. ve Pettit, F. S.** (2009). *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press.
- Boonyongmaneerat, Y., Saengkiattiyut, K., Saenapitak, S. ve Sangsuk, S.** (2009). Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni–W. *Surface and Coatings Technology*, 203, 3590–3594.
- Bradford, S. A.** (1987). Fundamentals of Corrosion in Gases. In *Corrosion Vol 13, ASM Metals Handbook*. ASM International.
- Cacciamani, G., Dinsdale, A., Palumbo, M. ve Pasturel, A.** (2010). The Fe-Ni system : Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*, 18, 1148–1162.
- Cacciamani, G., Keyzer, J. De, Ferro, R., Klotz, U. E., Lacaze, J. ve Wollants, P.** (2006). Critical evaluation of the Fe-Ni , Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems. *Intermetallics*, 14, 1312–1325.
- Chen, B.-H., Hong, L., Ma, Y. ve Ko, T.-M.** (2002). Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni–P Alloy Deposits. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2668–2678. doi:10.1021/ie0105831
- Colaruotolo, J. ve Tramontana, D.** (1990). Engineering Applications of Electroless Nickel. In *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (pp. 207–227).
- Correa, E., Zuleta, A. A., Sepúlveda, M., Guerra, L., Castaño, J. G., Echeverría, F. ve Thompson, G. E.** (2012). Nickel–boron plating on magnesium and AZ91D alloy by a chromium-free electroless process. *Surface and Coatings Technology*, 206, 3088–3093.

- Cummings, K.** (2002). *A History of Glassforming*. University of Pennsylvania Press. ABD.
- Çakır, A. F.** (2001). Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları. *Yüzey İşlemler*, 98, 76–83.
- Delaunois, F. ve Lienard, P.** (2002). Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 160, 239–248.
- Drovosekov, A. B., Ivanov, M. V., Krutskikh, V. M., Lubnin, E. N. ve Polukarov, Y. M.** (2005). Chemically deposited Ni-W-B coatings: Composition, structure, and properties. *Protection of Metals*, 41, 55–62.
- Duffek, E. F., Baudrand, D. W. ve Donaldson, J. G.** (1990). Electroless Nickel Applications In Electronics. In *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (pp. 229–259).
- Duhin, A., Sverdlov, Y., Feldman, Y. ve Shacham-Diamand, Y.** (2009). Electroless deposition of NiWB alloy on p-type Si(100) for NiSi contact metallization. *Electrochimica Acta*, 54, 6036–6041.
- Ensor, T. F.** (1990). Mould materials. *Glass Technology*, 31, 85–88.
- Eraslan, S.** (2010). *Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi* (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Erbil, T.** (2002). Akımsız Nikel ve Sert Anodizasyon. *Yüzey İşlemler Dergisi*, 29, 16–20.
- Eric, S.** (2006). DuraChrome Hard Chromium Plating, 321, 1–40.
- Erinç, N.** (1986). *Cam Kalıp Malzemeleri*. İstanbul: Araştırma Müdürlüğü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
- Fromm, E.** (1998). *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures: Hydriding, Oxidation, Poisoning*. Springer.
- Gao, Y., Liu, C., Fu, S., Jin, J., Shu, X. ve Gao, Y.** (2010). Electroless nickel plating on ZM6 (Mg–2.6Nd–0.6Zn–0.8Zr) magnesium alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3629–3635.
- Gaskell, D. R.** (2003). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. 4th Edition.
- Gawrilov, G. G.** (1979). *Chemical (Electroless) Nickel Plating*. Redhill, UK: Portcullis Press.
- Geng, S. J. ve Wang, Q.** (2010). Oxidation Behavior of Stainless Steel with Electroless Ni-Fe-P Coatings. *Advanced Materials Research*, 160-162, 1276–1279.
- Hajdu, J.** (1990). Surface Preparation For Electroless Nickel Plating. In *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (pp. 193–206).
- Hamid, Z. A., Hassan, H. B. ve Attyia, A. M.** (2010). Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni–B films. *Surface and Coatings Technology*, 205, 2348–2354.

- Haseeb, A. S. M. A., Albers, U. ve Bade, K.** (2008). Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel–tungsten alloy films. *Wear*, 264, 106–112.
- Haugsrud, R.** (2003). On the high-temperature oxidation of nickel. *Corrosion Science*, 45, 211–235.
- Hino, M., Murakami, K., Mitooka, Y., Muraoka, K. ve Kanadani, T.** (2009). Effects of zincate treatment on adhesion of electroless Ni-P coating onto various aluminum alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 814–818.
- Hirano, K., Cohen, M. ve Averbach, B. L.** (1961). Diffusion of nickel into iron. *Acta Metallurgica*, 9, 440–445.
- Hoge, C. E., Brennan, J. J. ve Pask, J. A.** (1973). Interfacial reactions and wetting behavior of glass-iron systems. *Journal of American Ceramic Society*, 56, 51–54.
- Hu, Y., Wang, T., Meng, J. ve Rao, Q.** (2006). Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–W–P on aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 201, 988–992.
- Hu, Y., Xiong, L. ve Meng, J.** (2007). Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni–W–P plating on aluminium alloy. *Applied Surface Science*, 253, 5029–5034.
- Huntz, A. M., Andrieux, M. ve Molins, R.** (2006). Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity. II. Mechanical resistance of NiO films. *Materials Science and Engineering: A*, 417, 8–15.
- Indyka, P., Beltowska-Lehman, E., Tarkowski, L., Bigos, A. ve García-Lecina, E.** (2014). Structure characterization of nanocrystalline Ni–W alloys obtained by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 75–79.
- James, D. W. ve Leak, G. M.** (1965). Grain boundary diffusion of iron , cobalt and nickel in alpha-iron and of iron in gamma-iron. *Philosophical Magazine*, 12, 491–503.
- Keong, K. G., Sha, W. ve Malinov, S.** (2002). Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content. *Journal of Alloys and Compounds*, 334, 192–199.
- Khanna, A. S.** (2002). *Introoduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. ASM International.
- Kofstad, P.** (1966). *High Temperature Oxidation of Metals*. New York: John Wiley and Sons.
- Kofstad, P.** (1988). *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science. London.

- Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M. ve Kavimani, P. M.** (2006). An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions — A Review Article. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37, 1917–1926.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. ve Seshadri, S. K.** (2005). Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190, 115–121.
- Królikowski, A., Płońska, E., Ostrowski, A., Donten, M. ve Stojek, Z.** (2008). Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 263–275.
- Kumar Bulasara, V., Mahesh Babu, C. S. N. ve Uppaluri, R.** (2012). Effect of surfactants on performance of electroless plating baths for nickel–ceramic composite membrane fabrication. *Surface Engineering*, 28, 44–48.
- Kuşculuoğlu, S., Yücesoy, D. ve Engin, S.** (1993). *Cam Teknolojisine Giriş*. Eğitim Müdürlüğü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
- Lassner, E. ve Schubert, W. D.** (1999). *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds*. Springer. New York.
- Lee, D. B., Ko, J. H. ve Kwon, S. C.** (2004). High temperature oxidation of Ni–W coatings electroplated on steel. *Materials Science and Engineering: A*, 380, 73–78.
- Lee, D. B., Ko, J. H. ve Kwon, S. C.** (2005). Oxidation of Ni–W coatings at 700 and 800 °C in air. *Surface and Coatings Technology*, 193, 292–296.
- Lee, V. H. J., Gleeson, B. ve Young, D. J.** (2005). Scaling of Carbon Steel in Simulated Reheat Furnace Atmospheres. *Oxidation of Metals*, 63, 15–31.
- Li, J., Tian, Y., Huang, Z. ve Zhang, X.** (2006). Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 252, 2839–2846.
- Lin, K. ve Lai, P.** (1990). Interdiffusion of the Electroless Ni-P Deposit with the Steel Substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1509–1513.
- Liu, H., Viejo, F., Guo, R. X., Glenday, S. ve Liu, Z.** (2010). Microstructure and corrosion performance of laser-annealed electroless Ni–W–P coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204, 1549–1555.
- Liu, X., Gao, J.-Q. ve Hu, W.-B.** (2006). Application of Electroless Ni-P Alloys in Electronic Industry. *Plating & Finishing*, 28, 30–34.
- Liu, Z. ve Gao, W.** (2006). A novel process of electroless Ni-P plating with plasma electrolytic oxidation pretreatment. *Applied Surface Science*, 253, 2988–2991.
- Lloyd, A. C., Noël, J. J., McIntyre, S. ve Shoesmith, D. W.** (2004). Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. *Electrochimica Acta*, 49, 3015–3027.

- Lo, P., Tsai, W., Lee, J.-T. ve Hung, M.-P.** (1993). The Study of Interdiffusion Phenomena of Ni-P/Steel Interface. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29, 37–42.
- Lo, P.-H., Tsai, W.-T., Lee, J.-T. ve Hung, M.-P.** (1994). Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5 wt.% NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology*, 67, 27–34.
- Lockman, Z., Jamaluddin, M. H., Nast, R., Ikram, A., Purwanto, A., Zulfia, A. ve Nurachman, Z.** (2008). Oxidation of Ni and Ni-5%W. *AIP Conference Proceedings*, 989, 81–84.
- Lofland, S. E., Ramanujachary, K. V. ve Ganguli, A. K.** (2010). A new low temperature methodology to obtain pure nanocrystalline nickel borate. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 1002–1005.
- Ma, H., Liu, Z., Wu, L., Wang, Y. ve Wang, X.** (2011). Study of a pre-treatment process for electroless copper plating on ceramics. *Thin Solid Films*, 519, 7860–7863.
- Mallory, G. O. ve Hadju, J. B.** (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*. New York, USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- Manns, P., Döll, W. ve Kleer, G.** (1995). Glass in contact with mould materials for container production. *Glastechnische Berichte*, 68, 389–399.
- Martyak, N. ve McCaskie, J.** (1996). Speciation in electroless nickel solutions. *Plating and Surface Finishing*, 83, 62–66.
- Massalski, T. B. ve Okamoto, H.** (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams* (p. 509,2835). Materials Park, Ohio: ASM International.
- Mccaskie, J. ve Redding, S.** (2008). Successful Automotive Applications for Electroless Nickel. *Metal Finishing*, 4, 25–27.
- Molla, H. R., Modarress, H. ve Abdouss, M.** (2009). Electroless nickel-phosphorus deposition on carbon steel CK-75 and study of the effects of some parameters on properties of the deposits. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9, 183–188.
- Namburi, L.** (2001). *Electrodeposition of NiW Alloys into Deep Recesses*, (yüksek lisans tezi), Louisiana State Üniversitesi, ABD.
- Narayan, C. ve Goldstein, J. I.** (1983). Low Temperature Diffusivity Measurements in the FeNi System Using STEM Techniques, 14, 2437–2439.
- Narayanan, T. S. N. S., Krishnaveni, K. ve Seshadri, S. K.** (2003). Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 771–779.
- Narayanan, T. S. N. S. ve Seshadri, S. K.** (2004). Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 365, 197–205.
- Neri, A. ve Merret, C.** (2003). *The world's most famous book on glassmaking*. Sheffield: The Society of Glass Technology.

- Newby, K.** (1994). Industrial (Hard) Chromium Plating. In *ASM Metals Handbook* (pp. 684–687).
- Oraon, B., Majumdar, G. ve Ghosh, B.** (2008). Improving hardness of electroless Ni–B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Materials & Design*, 29, 1412–1418.
- Osaka, T., Takano, N., Kurokawa, T., Kaneko, T. ve Ueno, K.** (2003). Characterization of chemically-deposited NiB and NiWB thin films as a capping layer for ULSI application. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 124–127.
- Palaniappa, M. ve Seshadri, S. K.** (2007). Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni–P and Ni–W–P deposits. *Materials Science and Engineering: A*, 460-461, 638–644.
- Palaniappa, M. ve Seshadri, S. K.** (2008). Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. *Wear*, 265, 735–740.
- Pang, H., Lu, Q., Chen, C., Liu, X. ve Gao, F.** (2011). Facile synthesis of Ni₃(BO₃)₂ nanoribbons and their antimicrobial, electrochemical and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 13889.
- Parker, K.** (1981). Effects of heat-treatment on the properties of electroless nickel deposits. *Plat. Surf. Finish*, 68, 71.
- Parkinson, R.** (1997). Properties and Applications of Electroless Nickel. *Nickel Development Institute Publication*.
- Pask, J. A.** (1987). From technology to the science of glass/metal and ceramic/metal sealing. *Ceramic Bulletin*, 11, 1587–1592.
- Peraldi, R., Monceau, D. ve Pieraggi, B.** (2002). Correlations between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pure Nickel . II . Growth Kinetics, 58, 275–295.
- Riedel, W.** (1991). *Electroless Nickel Plating*. Metals Park, Ohio: ASM International.
- Robertson, G. L.** (1993). *Food packaging: Principles and Practice*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Sahoo, P. ve Das, S. K.** (2011). Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*, 32, 1760–1775.
- Schlesinger, M.** (2010). Electroless deposition of nickel. In *Modern Electroplating*, 4, 447–458.
- Schuh, C. A., Nieh, T. G. ve Iwasaki, H.** (2003). The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni. *Acta Materialia*, 51, 431–443.
- Schütze, M.** (2000). *Corrosion and Environmental Degradation*. Wiley-VCH.
- Shahin, G. E.** (2009). Comparison of Electroless Nickel & Functional Chromium. In *SUR/FIN 2009 Technical Conference*. Louisville, KY, USA.
- Singh, V., Srinivas, V., Ram, S., Ghoshray, A. ve Bandyopadhyay, B.** (2008). Evidence for anti-ferromagnetism in NiO/Ni₃B₂O₆ nanocomposites. *AIP Conference Proceedings*, 1003, 49–51.

- Sriraman, K. R., Ganesh Sundara Raman, S. ve Seshadri, S. K.** (2006). Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 418, 303–311.
- Sriraman, K. R., Ganesh Sundara Raman, S. ve Seshadri, S. K.** (2007). Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 460-461, 39–45.
- Staia, M. H., Enriquez, C. ve Puchi, E. S.** (1997). Influence of the heat treatment on the abrasive wear resistance of electroless Ni-P. *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 543–548.
- Stone, F. E.** (1990). Electroless Copper In Printed Wiring Board Fabrication. In *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, 331–369.
- Sudagar, J., Lian, J. ve Sha, W.** (2013). Electroless nickel , alloy , composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183–204.
- Sugita, K. ve Ueno, N.** (1984). Composition and Crystallinity of Electroless Nickel. *J. Electrochem. Soc.*, 131, 111–114.
- Szczygiel, B., Turkiewicz, A. ve Serafińczuk, J.** (2008). Surface morphology and structure of Ni–P, Ni–P–ZrO₂, Ni–W–P, Ni–W–P–ZrO₂ coatings deposited by electroless method. *Surface and Coatings Technology*, 202, 1904–1910.
- Tan, M. F., Sun, W. C., Zhang, L., Zhou, Q. ve Ding, J.** (2011). High-Temperature Oxidation Resistance of Electroless Ni-P-ZrO₂ Composite Coatings. *Materials Science Forum*, 686, 569–573.
- Tien, S.-K. ve Duh, J.-G.** (2004). Thermal reliability of electroless Ni–P–W coating during the aging treatment. *Thin Solid Films*, 469-470, 268–273.
- Tomlinson, W. J. ve Wilson, G. R.** (1986). The oxidation of electroless Ni-B and Ni-P coatings in air at 800 to 1000 ° C. *Materials Science Forum*, 21, 97–102.
- Tsai, Y.-Y., Wu, F.-B., Chen, Y.-I., Peng, P.-J., Duh, J.-G. ve Tsai, S.-Y.** (2001). Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits. *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 502–507.
- Url -1** <www.classicplating.com>, alındığı tarih: 16.11.2014.
- Vitry, V.** (2009). *Electroless nickel-boron deposits: Synthesis, formation and characterization; effect of heat treatments*. Universite de Mons.
- Wang, X. C., Cai, W. Bin, Wang, W. J., Liu, H. T. ve Yu, Z. Z.** (2003). Effects of ligands on electroless Ni–P alloy plating from alkaline citrate–ammonia solution. *Surface and Coatings Technology*, 168, 300–306.
- Weiss, Z.** (1992). High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study. *Surface and Interface Analysis*, 18, 691–694.

- Wu, Y., Chang, D., Kim, D. ve Kwon, S.-C.** (2003). Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni–W alloy coating. *Surface and Coatings Technology*, 173, 259–264.
- Xu, R., Wang, J., Guo, Z. ve Wang, H.** (2009). High-temperature oxidation behavior of CeO₂-SiO₂/Ni-W-P composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 1190–1195.
- Yamamoto, H., Morishita, M., Miyata, A. ve Koyama, K.** (2006). Determination of Gibbs Energy of Formation of Ni-B-O System by Electromotive Force Measurement Using Solid Electrolyte. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37, 607–613.
- Yamasaki, T.** (2001). High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth. *Scripta Materialia*, 44, 1497–1502.
- Yamasaki, T., Schlobmacher, P., Ehrlich, K. ve Ogino, Y.** (1998). Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization, 10, 375–388.
- Young, D.** (2008). *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Amsterdam: Elsevier.
- Yu, L. ve Zhang, X.** (1993). Study of the friction and wear behaviour of electroless Ni-P coating. *Thin Solid Films*, 229, 76–82.
- Zangeneh-Madar, K. ve Monir Vaghefi, S. M.** (2004). The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni–P coated low alloy steel. *Surface and Coatings Technology*, 182, 65–71.
- Zarebidaki, A., Allahkaram, S. R. ve Rabizadeh, T.** (2010). Pretreatment Effect on the Properties of Electroless Nano - Crystalline Nickel Phosphorous Coating. *Progress in Color, Colorants and Coating*, 3, 47–57.
- Zengwu, T., Rui, H. ve Jinshan, L.** (2012). Isothermal Oxidation Behavior of Ni-20Cr-18W Superalloy at 1100 °C. *Rare Metal Materials and Engineering*, 41, 2081–2085.
- Zhang, W. X., Huang, N., He, J. G., Jiang, Z. H., Jiang, Q. ve Lian, J. S.** (2007). Electroless deposition of Ni–W–P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 253, 5116–5121.
- Zhao, H. F., Tang, W. Z., Li, C. M., Chen, G. C., Lu, F. X., Cai, Y. H. ve Zhang, P. W.** (2008). Thermal conductive properties of Ni–P electroless plated SiCp/Al composite electronic packaging material. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2540–2544.
- Zhou, K., Ma, L. ve Li, Z.** (2011). Oxidation behaviors of electrodeposited nickel-cobalt coatings in air at 960 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 1052–1060.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sinem ERASLAN AVCIOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 1985

E-posta : sinemeraslan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2008, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh.

Yüksek Lisans : 2010, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Müh.

Doktora : 2015, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Müh.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- **Eraslan, S., Urgan, M., 2015.** Oxidation Behavior of Electroless Ni-P, Ni-B and Ni-W-B Coatings Deposited on Steel Substrates, *Surface Coatings and Technology*, 265, 46-52.
- **Eraslan S., Urgan M., 2014.** High Temperature Oxidation Behavior of Electroless NiP, NiB and NiWB Coatings. *2nd International Surface Treatment Symposium*, June 25-27, 2014 Istanbul, Turkey.
- **Eraslan S., Urgan M., 2014.** Wear and High Temperature Oxidation Behaviour of Electroless NiP, NiB and NiWB Coatings. *38th ICACC – International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, January 26-31, 2014 Daytona Beach, USA.
- **Eraslan S., Urgan M., 2012.** Structure, Composition and Wear Properties of Electroless Ni-W-B Coatings with Various W Contents. *6th International Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies*, June 2-4, 2012 Alvor, Portugal.

DİĞER YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- **Eraslan S.**, Tabatabaei F., Kazmanli M. K., Urgan M., 2012. Comparison of corrosion and tribocorrosion behaviour of high phosphorous electroless Ni-P and DMAB reduced electroless Ni-B deposits. *Eurocorr 2012, The European Corrosion Congress*, September 9-13, 2012 Istanbul, Turkey.
- **Eraslan S.**, Urgan M., 2011. Effects of W Addition on Deposit Properties of Electroless Ni-B Coating Systems. *1st International Surface Treatment Symposium*, June 15-18, 2011 Istanbul, Turkey.
- **Eraslan S.**, Sezgin A., Paşaoğlu D. I., Aypar A., Kılıç Y., 2008. A Natural Solution for Removal of Environmental Pollution: Plants. *ITU 10th Conference on Management Sciences*, March 11-14, 2009 Istanbul, Turkey.
- **Eraslan S.**, Sezgin A., Paşaoğlu D. I., Aypar A., Kılıç Y., 2008. Can Plants Synthesize Precursors for Nanoparticle Production? *METU Student Congress III*, June 19-20, 2008 Ankara, Turkey.
- **Eraslan S.**, Sezgin A., Paşaoğlu D. I., Aypar A., Kılıç Y., 2008. Can Plants Synthesize Precursors for Nanoparticle Production? *NanoTR IV Nanoscience & Nanotechnology Conference*, June 9-13, 2008 Istanbul, Turkey.