

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZOT DİFÜZYONUNU ÖNLEMeye YÖNELİK 50CrMo4 ÇELİĞİNİN
AKIMSIZ NİKEL FOSFOR (NiP) KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda YEMENİCİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Lisansüstü Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZOT DİFÜZYONUNU ÖNLEMeye YÖNELİK 50CrMo4 ÇELİĞİNİN
AKIMSIZ NİKEL FOSFOR (NiP) KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda YEMENİCİ

(521121023)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Lisansüstü Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121023 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Seda YEMENİCİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Azot Difüzyonunu Önlemeye Yönelik 50CrMo4 çeliğinin Akımsız Nikel Fosfor (NiP) Kaplanması” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENNOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erdem ATAR
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **21 Mayıs 2015**

aieme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın tamamlanmasında katkısı olan herkese minnet duygularımı içtenlikle belirtmek isterim.

Çalışmalarım boyunca, engin bilgisiyle beni yönlendiren, yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, bilgi ve düşüncelerinden faydalandığım Duygu ADIGÜZEL'e, tecrübeleriyle bana her zaman destek olan Tuncay ŞEN'e, çalışmama yardımcı olan tüm BOSCH çalışanlarına ve benim bu günlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mayıs 2015

Seda YEMENİCİ
Malzeme Bilimi ve Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. AZOT DİFÜZYONU	3
2.1. Gaz Nitrasyon.....	3
2.1.1. Gaz nitrasyonda demir nitrür oluşumu.....	3
2.1.2. Gaz nitrasyonda oluşan tabakalar ve sağladığı özellikler	8
2.1.3. Ön oksidasyon	10
2.2. Ön Oksidasyonun ve Gaz Nitrasyonun Sebep Olduğu Problemler ve Çözümleri	10
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	13
3.1. Akımsız Nikel Kaplama Çeşitleri	14
3.1.1. Akımsız nikel fosfor kaplama ve çalışma prensibi	16
3.1.2. Asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın kristal yapısı	19
3.1.3. Akımsız nikel fosfor kaplamanın sağladığı özellikler.....	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. Asidik Akımsız Nikel Fosfor Kaplama İşlemi	33
4.1.1. Asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın ön işlemleri.....	33
4.1.2. Akımsız nikel fosfor kaplama banyosunun hazırlanması	34
4.1.3. Kaplama kalınlığının belirlenmesi	36
4.1.4. Süre ve kimyasal parametrelerinin belirlenmesi	37
4.1.5. Kimyasal miktarı, kaplama süresi, sıcaklık ve pH parametrelerinin değerlendirilmesi	39
4.1.6. Pürüzlülüğün kaplama hızına etkisi	42
4.2. Kaplama Sonrası İşlemler	42
4.2.1. Ön oksidasyon	42
4.2.2. Nitrasyon	43
4.2.3. Isıl işlem	44
4.3. Yapısal Karakterizasyon	44
4.4. Mekanik Testler.....	45
4.4.1. Sertlik ölçümleri.....	45
4.4.2. Çizik testi.....	45
4.5. Korozyon Testi (Tuz Püskürtme Deneyi)	46

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
5.1. Altlık Malzeme Özellikleri.....	49
5.2. Optimum Asidik Akımsız Nikel Fosfor Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesinin Sonuçları	50
5.2.1. Kalınlığın belirlenmesinin sonuçları	50
5.2.2. Banyo kuruluş parametrelerinin belirlenmesinin sonuçları.....	54
5.2.2.1. Süre ve kimyasal parametrelerinin belirlenmesinin sonuçları	54
5.2.2.2. Kimyasal miktarı, kaplama süresi, sıcaklık ve pH parametrelerinin değerlendirilmesinin sonuçları.....	55
5.2.2.3. Pürüzlülüğün kaplama hızına etkisinin sonuçları	56
5.3. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	57
5.3.1. Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop analiz sonuçları	57
5.3.1.1. Ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri	57
5.3.1.2. Ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri.....	59
5.3.1.3. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri.....	61
5.3.1.4. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri	63
5.3.1.5. Ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri.....	65
5.3.1.6. Ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri.....	66
5.3.1.7. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri.....	68
5.3.1.8. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri	70
5.3.2. XRD sonuçları.....	72
5.4. Mekanik Testler Sonuçları	73
5.4.1. Sertlik ölçümleri sonuçları	73
5.4.1.1. Farklı yüklerde sertlik ölçümleri sonuçları	73
5.4.1.2. Yanal yüzeyden sertlik ölçümleri	75
5.4.2. Çizik testi sonuçları	77
5.5. Korozyon Testi Sonuçları.....	82
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87
EKLER.....	93
ÖZGEÇMİŞ	101

KISALTMALAR

K_N	: Nitrasyon Sırasında Ortam Konsantrasyonu
Ni	: Nikel Elementi
P	: Azot Elementi
α	: Ferrit Fazı
γ	: Östenit Fazı
α'	: Martensit Fazı
γ'	: Demir Nitrür (Fe ₄ N)
DSC	: Differansiyel tarama kalorimetre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Azotun yüzdece ağırlığına göre demirin fazları, bileşeni ve kafes yapısı.....	8
Çizelge 3.1 : DSC ölçümlerindeki pik reaksiyon sıcaklıkları	22
Çizelge 3. 2 : Isıl işlem (1 saat; 400 °C) uygulanmış kaplamanın XRD sonuçları ...	27
Çizelge 4.1 : Kullanılan kimyasalların kullanım amacı ve miktarı [91].....	35
Çizelge 4.2 : Çizelge 4.2 : Kaplama için 60'şar ml/L, 80'er ml/L ve 100'er ml/L hazırlanan solüsyonlarının 10, 15, 20 ve 25 dakika kaplama süresi boyunca pH ve sıcaklık değerleri.....	38
Çizelge 4.3 : 5 dakika süre ve 80ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.	40
Çizelge 4.4 : 10 dakika süre ve 80ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.	40
Çizelge 4.5 : 5 dakika süre ve 100ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.	41
Çizelge 4.6 : 10 dakika süre ve 100ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.	41
Çizelge 4.7 : Numune yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığına etkisini ve sonuçlarını.....	42
Çizelge 4.8 : Çizik testinin çalışma koşulları.	45
Çizelge 4.9 : ASTM D10-08 standartına göre paslanma çeşitlerine göre derecesi, paslanma alan yüzdesi ve şekilsel gösterimi [92-93].....	47
Çizelge 5.1: Altlık malzeme 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin EDX analizi	50
Çizelge 5.2 : Nikel ve fosfor bazlı kimyasallardan 60, 80 ve 100 ml/L kullanılarak hazırlanan kaplama banyosunun 10, 15, 20 ve 25 dakika kaplama süresi boyunca EDX analiz ve ortalama kaplama kalınlık sonuçları.	55
Çizelge 5.3 : Kaplama kimyasallarının 80 ve 100ml/L kullanılarak 5 dakika ve 10 dakika süre ile kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama kalınlık değerleri.	56
Çizelge 5.4 : Kaplama kimyasallarının 80 ve 100ml/L kullanılarak 5 ve 10 dakika süre ile kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama kalınlık değerleri.	57
Çizelge 5.5 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi	58

Çizelge 5.6 : $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.	59
Çizelge 5.7 : Önoksidasyon ve $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi	62
Çizelge 5.8 : Ön oksidasyon ve $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.....	63
Çizelge 5.9 : $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi.....	65
Çizelge 5.10 : $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.	67
Çizelge 5.11 : Ön oksidasyon ve $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin EDX analizi.....	69
Çizelge 5.12 : Ön oksidasyon ve $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.....	70
Çizelge 5.13 : Tuz püskürtme testinin ASTM D610-08 standartlarına göre sonuçları.	83
Çizelge B.5.1 : 7 saat 520°C’de ısıtılma işlemin uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.	98

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: (a) Çatlak oluşan bölgenin kesit alanı (b) 20X (c) 100X büyütme ile SEM görüntüsü.....	2
Şekil 2.1 : Fe- N diyagramı [6].....	4
Şekil 2.2 : Nitrasyon sıcaklığında demir nitrürün yada katı çözeltileri gösteren isokonsantrasyon çizgilerinde bulunduğu Lehrer diyagramı nitrür potansiyeli $K_N = (p_{NH_3} / p_{H_2})^{2/3}$ ile ifade edilen nitrasyon atmosferiyle dengededir [7].	6
Şekil 2.3 : Gaz nitrasyonun şematik gösterimi [2,4].	7
Şekil 2.4 : Nitrasyon boyunca saf demirde nitrojen miktarındaki değişim (500-590°C) [9].....	9
Şekil 2.5 : Nitrasyondan sonra oluşan tabakaların oluşumu ve sağladığı özellikler	10
Şekil 3.1 : Sıcaklığın kaplama hızına etkisi [27].	18
Şekil 3.2 : Kaplama banyosu pH değerinin kaplama hızına ve banyo pH değerinin banyo pH değerine etkisi [27].	19
Şekil 3.3 : Ni-P çekirdek büyümesinin iki boyutta şematik diyagramı (a) kaplamalı malzemede düzenli tane dizilimi (b) P birikiminden sonra Ni-P alaşımındaki kristal çekirdekler	20
Şekil 3.4 : Ni-P ikili faz diyagramı.	21
Şekil 3.5 : Akımsız Ni-P kaplamanın DSC termografiği[27].....	23
Şekil 3.6 : 1 saat süre ile 300°C ısıtıl işlem uygulanmış akımsız Ni-P kaplamanın DSC termografiği[27].	24
Şekil 3.7 : 1 saat süre ile 400°C ısıtıl işlem uygulanmış akımsız Ni-P kaplamanın DSC termografiği[27].	24
Şekil 3.8 : Akımsız Ni-P kaplamanın XRD analizi[27].	26
Şekil 3.9 : 1 saat süre ile 400°C ısıtıl işlem uygulanmış akımsız Ni-P kaplamanın XRD analizi [27].....	26
Şekil 3.10 : Akımsız Ni-P kaplamalı numunenin farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem sonrasında ortalama tane boyutları [84].	28
Şekil 3.11 : Geometrik şekil yüzeyinde elektrolitik (a) ve akımsız (b) nikel kaplamanın şekilsel gösterimi [25]	29
Şekil 3.12 : Akımsız Ni-P kaplamanın farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem sonrasında mikro sertlik değerleri [61].	31
Şekil 4.1 : 50CrMo4 malzemesinden hazırlanan numunenin şekilsel gösterimi.	33
Şekil 4. 2 : Akımsız nikel fosfor kaplamanın hazır banyo kurulumu.	36
Şekil 4. 3 : Ön oksidasyonun ısınma, bekleme ve soğuma aşamalarının grafiksel gösterimi.....	43
Şekil 4.4 : Kontrollü nitrasyonun ısınma, bekleme ve soğuma aşamalarının grafiksel gösterimi.....	44

Şekil 5.1 : Altlık malzeme olan 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin (a) yanal kesittin (b) yüzeyin 50µm büyütmedeki optik görüntüsü	49
Şekil 5.2 : Altlık malzeme 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin (a) SEM görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	50
Şekil 5.3 : 50CrMo4 temperlenmiş çeliğlik altlık malzemesinin üzerine (a) 5 dakika (b) 10 dakika (c) 15 dakika ve (d) 20 dakika süre ile yapılan kaplamanın 50µm büyütmedeki optik görüntüsü	51
Şekil 5.4 : Kaplama sürelerinin kaplama kalınlığına etkisi	51
Şekil 5.5 : (a-b) 5 dakika (c-d) 10 dakika (e-f) 15 dakika (g-h) 20 dakika süre ile kaplanan numunenin sırasıyla nitrasyon sonrası 50µm büyüklüğünde beyaz ve 500µm büyüklüğündeki difüzyon tabaka optik görüntüleri	52
Şekil 5.6 : (a) 5 dakika (b) 10 dakika (c) 15 dakika ve (d) 20 dakika süre ile kaplanan numunenin nitrasyon sonrası HV1 sertlik sonuçları	53
Şekil 5.7 : Yinelenen 20 dakika süre ile kaplamalı numunenin (a) kaplama (b) beyaz tabaka kalınlığının 50 µm büyüklüğündeki (c) difüzyon tabaka kalınlığının 500 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü	54
Şekil 5.8 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	58
Şekil 5.9 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü	58
Şekil 5.10 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	59
Şekil 5.11 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ..	60
Şekil 5.12 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan	61
Şekil 5.13 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	62
Şekil 5.14 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü	62
Şekil 5.15 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	63

Şekil 5.16 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.....	64
Şekil 5.17 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan	64
Şekil 5.18 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	65
Şekil 5.19 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.....	66
Şekil 5.20 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi	66
Şekil 5.21 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.....	67
Şekil 5.22 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan	68
Şekil 5.23 : Ön oksidasyon ve $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.....	69
Şekil 5.24 : Ön oksidasyon ve $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.....	69
Şekil 5.25 : Ön oksidasyon ve $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.....	70
Şekil 5.26 : Ön oksidasyon ve $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.....	71

Şekil 5.27 : Ön oksidasyon ve $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan	71
Şekil 5.28 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz/ ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon proseslerinden XRD analizleri.	72
Şekil 5.29 : Kaplamasız numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon proseslerinden sonra farklı yüklerde uygulanan sertlik değerleri.	74
Şekil 5.30 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon ve ısıtım işlem proseslerinden sonra farklı yüklerde uygulanan sertlik değerleri.	75
Şekil 5.31 : Kaplamasız numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon proseslerinden sonra yanal yüzeydeki sertlik değerleri.	76
Şekil 5.32 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon ve ısıtım işlem proseslerinden sonra yanal yüzeydeki sertlik değerleri.	77
Şekil 5.33 : Kaplamalı numunenin çizik testi sonrasında 100 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.....	78
Şekil 5.34 : Ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.....	79
Şekil 5.35 : Ön oksidasyonlu ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.	80
Şekil 5.36 : Ortam konsantrasyonu 2 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.	81
Şekil 5.37 : Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 µm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.	82
Şekil A.5.1 : Farklı solüsyonlarda ve farklı zamanlarda kaplama ortalama kaplama kalınlıkları ve standart sapmaları	93
Şekil A.5.2 : a) 60 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile (b) 60 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile (c) 60 ml/L kimyasal kullanılarak 20 dakika süre ile (d) 60 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile (e) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile (f) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile (g) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 20 dakika süre ile (h) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile (i) 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile (j) 100 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile (k) 100 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile kaplamaların 50 µm büyüklüğündeki ortalama kalınlıklarının optik görüntüleri.	94

Şekil A.5.3 : pH 2-4 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.	95
Şekil A.5.4 : pH 4-6 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.	95
Şekil A.5.5 : pH 6-7 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.	96
Şekil A.5.6 : Kimyasal miktarı, kaplama süresi, pH ve sıcaklık parametre belirlenmesinde (a) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 82-92°C’ de (b) 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 92-102°C’de (c) 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 82-92°C’ de (d) 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 92-102°C’de en uygun kaplamanın 50µm büyüklüğündeki optik görüntüleri.	97
Şekil B.5.1 : 7 saat 520°C’de ısıtıl işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.	98
Şekil B.5.2 : 7 saat 520°C’de ısıtıl işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.	98
Şekil B.5.3 : 7 saat 520°C’de ısıtıl işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin bulunduğu alan.	99

AZOT DİFÜZYONUNU ÖNLEMESİNE YÖNELİK 50CrMo4 ÇELİĞİNİN AKIMSIZ NİKEL FOSFOR (NiP) KAPLAMASI

ÖZET

Isıl işlem proseslerinden biri olan nitrasyon endüstriyel alanda en yaygın olarak kullanılan bir yüzey sertleştirme yöntemidir. Nitrasyon sırasında sıcaklığı yaklaşık olarak 540 °C kadar yükseltip azot gazı kullanılarak metal yüzeyine azotun difüze olmasıyla gerçekleşir. Ne kadar tercih edilen bir yöntem olsa da kontrollü olarak yapılması önerilmektedir. Eğer kontrollü nitration yapılmazsa, kullanımda metal yüzeyinde pullanma yada çatlaklar meydana gelmektedir. Kontrollü nitration istenmeyen fazların oluşmasını engellemekte, oluşan diğer fazların kontrolünü sağlamakta ve metalin istenilen mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Nitrasyon sırasında iki farklı tabaka oluşmaktadır ve metalin çekirdek yapısı değişmemektedir. Bu tabakalardan yüzeye en yakın olan beyaz tabaka olarak adlandırılıp malzemenin sertliğini, korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır. İkinci tabaka, beyaz tabakanın altındadır ve difüzyon tabaka olarak adlandırılır. Yorulma direncinde iyileşme sağlamaktadır. Kullanım alanına göre hangi özelliğin artırılması isteniyorsa kontrollü nitrationla o tabakanın kalınlığı, fazları ayarlanılmaktadır. Ancak bazen kontrollü nitrationun dışında metalin geometrik şeklinden dolayı istenmeyen fazlar oluşur ve kullanımda çatlaklar meydana gelmektedir. Bölgesel çatlakları önlemek için kaplama yapılmaktadır. Nitrasyon özelliklerine en yakın, ekonomik ve hızlı olmasından dolayı akımsız nikel fosfor kaplama tercih edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, nitrationu engelleyebilecek kaplama kalınlığını belirlemek ve bu kaplamanın malzeme yüzeyinde etkilerini incelemektir. Öncelikle nitrationu önleyebilecek kaplama kalınlığı belirlenmiştir. 50CrMo4 temperlenmiş çeliğe farklı sürelerde toz nikel ve fosfor bazlı kaplama yapılarak nitration uygulanmıştır. Nitrasyondan sonra optik mikroskopta tabaka görüntülerine bakılıp, sertlikleri ölçülerek nitration öncesi ve sonrası değerler karşılaştırılmıştır. Kaplama kalınlığının 3-5 µm arasında belirlenmiştir. İkinci önemli adım ise kaplama banyosunun parametreleridir. Kaplama banyosunun, kaplama kalınlığını elde edebilecek en verimli olduğu süre, Elnico 571'in kimyasal miktarı, pH ve sıcaklık değerleri üzerinde deneyler yapılmıştır. En iyi çalışma koşulları 10 dakika süre ile 80 ml/L Elnico 571 nikel ve fosfor bazlı kimyasal, 4-6 pH değerinde ve 82-102°C'de sıcaklık olarak görülmüştür. Kaplama yapıldıktan sonra farklı ortam konsantrasyonlarında kaplamasız ve kaplamalı numunelere nitration uygulanmıştır. Tüm bu numunelerin optik mikroskopta tabaka kalınlıklarına bakılmış, taramalı electron mikroskopunda EDX analizleri ve elemental haritanlanması yapılmıştır. Kaplamalı numunelere azot difüze olmamıştır. Sonuç olarak denilebilir ki azot difüzyonu engellenildiği için nitration ısı işlem görevi görmüştür. Bunu daha iyi anlamak için nitration ve nitration ile aynı sürede yapılan ısı işleminin sertlik değerleri karşılaştırılmıştır. Sertlik ölçümleri hem farklı yüklerde yüzeyden hem de yanal yüzeylerden yapılmıştır. Sertlik

sonuçlarına göre ısıt işleme ile nitrasyonun bir farkı olmadığı görülmüştür. Karakterizasyon işlemlerine XRD ile devam ederek kaplamalı numuneler arasında ısıt işlemin etkisi kontrol edilmiştir. Bu analiz sonucunda kristal Ni ve çökelen Ni₃P fazları ortaya çıkmıştır. Bu çökelen fazlar yapılan çizik ve korozyon testinde iyileşme göstermiştir.

ELECTROLESS NICKEL PHOSPHOROUS COATING ON 50CrMo4 STEEL TO PREVENT NITROGEN DIFFUSION

SUMMARY

Diffusion is material transport by atoms motion. In other words, diffusion is phase transformation with helping heat treatment. Diffusion encounter with lot of reasons like corrosion, oxidation, creep, solidification, radioactive proces. However, the reasons of the studying diffusion in this project is surface hardening and mechanical improvement with nitration , besides surface improvement with coating.

Nitration that is one of the heat treatment process is a surface hardening method and the most widespread used in the industrial area. Nitration is occured by higher temperature (about 540 °C) and diffusion of nitrogen. Nitrogen is obtained with decomposition of amonium. When temperature is increasing, amonium is decomposed to nitrogen and hidrogen molecule that is get off the furnace. Residual nitrogen start diffusing on surface of the metal. It is suggested to nitride controlledly although still it prefers. If it is not nitride controlledly, the surface of substrate material occurs peeling or crack. Controlled nitration prevent to form undesired phase, provide to control other forming phase and improve necessary mechanical properties of the metal. During nitration, two layers are formed and the nuclear structure of metal does not change. One of the layers that is the closest to the surface is called white layer. It is improved hardness, corrossion and wear resistance. The second layer is called diffusion layer, and improved fatigue life. Thickness of the layer and phases are set up with controlled nitration if which properties need to improve according to used area. However, undesired phase is sometimes formed, and cracks are occured out of controlled nitration e.g. because of geometric shape of the metal. These area is coated to prevent regional cracks. The preferred coating is electroless nickel phosphorous coating. The reasons of the choice are economic, fast and have similar properties to nitration.

Aim of the project is determined coating thickness to prevent nitration and analyzed effects of the coating on the metal surface. This project was get through step by step like this: Determining coating thickness to prevent nitration, determining coating bath parameters, applying structural characterisation (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, Optic Microscorp, Scanning Electron Microscopy, Elemental Mapping and X-Ray Diffraction), applying mechanical tests (hardenning and sctract test) and finally corrossion test.

Firstly, thickness of the coating to prevent nitration is determined. 50CrMo4 tempered-steel as the substrate material was coated different time like 5,10,15,20 minute. After that, all samples nitride that area concentration was set up 2. The reason of this controlled nitration is that it has the high area concentration in this

project, in other words it diffuse more nitrogen. If nitrogen at this concentration can be prevented with coating thickness, all processes can be prevented. To analyze whether nitrogen diffuse or not, layer images was controlled with optic microscope. According to optical images, coated sample with 5,10,15 and 20 minutes have diffused nitrogen. They have had white and diffusion layers, only coated sample with 20 minute have not have these layers. After that, the samples were measured hardness value. Hardness values before and after nitration was compared. The result of it has supported the optic images. So the determined coating thickness is 3-5 μm . The second step in this project was to determine parameter of the coating bath. The most effective parameters of the coating bath to determine coating thickness is time, chemical quantity, pH and temperature. The first experiment was about time and quantity. The samples were coated with 60ml/L, 80 ml/L and 100 ml/L and 5,10,15,20 and 25 minute. The best coating was seen sample that was used 80ml/L and 100 ml/L chemicals with 10 minute. The second experiment was about pH and temperature according to these parameter. pH value was used between 2 and 4, 4 and 6, 6 and 7. The temperature was also between 72 and 82 $^{\circ}\text{C}$, 82 and 92 $^{\circ}\text{C}$, 92 and 102 $^{\circ}\text{C}$. The most efficient coating was determined 80 ml/L chemical with 10 minute at 4-6 pH value and 82-92 $^{\circ}\text{C}$. The last experimet about the coating bath was related to surface roughness. Before coating, two group sample was formed; polished and unpolished. The roughness value of the polished and unpolished sample were in order 0.08 and 0,52. The polished sample has more coating thickness at same time, pH and temperature. It is said that roughness tend to improve coating thickness. After determining coating parameters, uncoated and coated samples nitrided different area concentration 0.4 and 2. Some samples were preoxidation before nitriding. Thus, four groups occured in this experiments. All nitriding witout/ with preoxidation and uncoated/ coated samples were analyzed layers thickness with optic microscope. They were made EDX analyse, elemental mapping, because it was investigated differences between uncoated and coated sample. Coated samples which has 3-5 μm thickness was not seen nitrogen. It can be said as the result of that nitrogen act as a heat treatment to prevent nitrogen diffusion. The effective of heat treatment was controlled between coated sample threby it continued chacterisation examination with XRD. According to the XRD result, the untreated coated sample has amorph structure. It was seen only Ni element peak. However, after heat treatment, the structure transform crystall structure. The Ni_3P phase was formed and appear Ni_3P peak and crystall Ni peak. These peak is formed at 400 $^{\circ}\text{C}$, and after this temperature, the phases are precipitated. This precipiated phase changes mechanical properties. The coated sample was also examined mechanically hardness, corrosion, scratch and wear resistance. Firstly, the hardness was measured by two diffrent way. One of them was applied different load from 50 grams to 2000 grams. It was compared coated and uncoated sample. Other way was measured to cross sectional that was gone away each 50 μm from surface. Other mechanical test was corrosion. The corrosion test was made salt spray test and evaluate according to ASTM-D610-08 standarts. The best result belongs to treated, nitrated and coated sample due to longer treatment time between coated sample, because it had longer treatment time and more precipitated phase. In a similar way, sctrach test had same result. Only coated sample was seen flaking, so acoustic emission and friction coefficient was higher. When the nitrated and coated sample gave better result than only coated sample. Its acoustic emission and friction coefficient were decreasing.

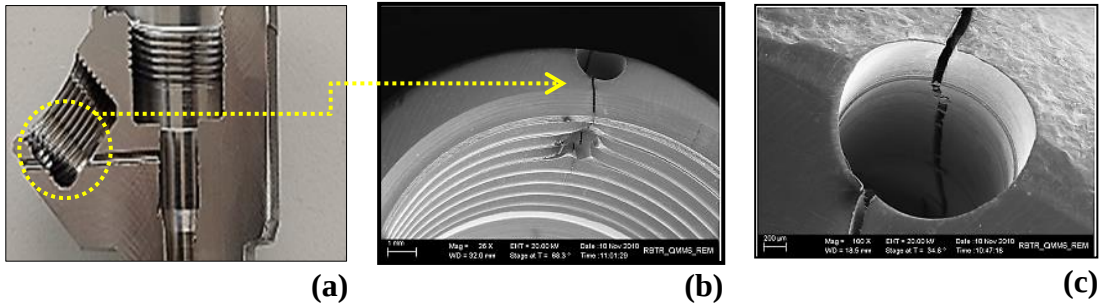
Consequently, 3-5 μm coated thickness is enough for preventing nitrogen diffusion, treated. When they were analyzed with optic image, EDX analyze, elemental mapping, the nitrogen didn't find on surface of metal. Heat treatment was investigated on the coated materials, new phases were determined to form like crystal Ni and precipitate Ni_3P . These phases help to improve some properties. Treated, nitrided and coated sample gave the best result corrosion test, scratch test due to these forming and precipitating phase.

1. GİRİŞ

Metalik malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan ısıtıl işlem, malzeme biliminde hala önemli ve güncel bir alandır. Isıl işlem amaçlarına göre tavlama ve sertleştirme olarak iki gruba ayrılır. Sertleştirme işlemlerinin içinde yer alan nitrasyon, işlem görmüş metallerin yüzeylerinde azot difüzyonuyla gerçekleşen önemli bir termokimyasal ısıtıl işlem prosesidir. Endüstriyel uygulamalarda, yüzeylerinin sertleştirilmesi söz konusu olduğunda metalik parçaların sertliğini, aşınma ve korozyon direncini arttırmak amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Azot difüzyonu yardımıyla oluşan farklı demir nitrit fazları metal yüzeyinde farklı tabakalarda yer almakta ve mekanik özellikler değişmektedir [1]. Bazen bu tabakalarda azotun fazla difüzyonundan dolayı yüzey tabakası çok sert ve gevrek olup kullanımda pullanma şeklinde aşınma yada çatlak görülmektedir. Bu yüzden kontrollü nitrasyon parametreleri kullanılmalıdır. Kontrollü nitrasyon faz, tane sınırı ve yüzey sertliğini kontrol ederek tabakaların kalınlıklarını azaltabilmekte ve daha az gevrek yapılabilmektedir. Ancak bazı durumlarda kontrollü nitrasyonunda engelleyemediği parçanın geometrik şeklinden dolayı çatlaklar meydana gelmektedir. Bunu önlemek için ise kaplama yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu çalışmada uygulanan kaplama ise metalin yüzeyine birikmesiyle gerçekleşen akımsız nikel kaplamadır.

Bir mühendislik işlemi olan akımsız nikel kaplama, 1950'lerde uygulanmaya başlanmış ve günümüze kadar hızla gelişerek etkisi onaylanmış bir endüstriyel işlem konumuna gelmiştir. Korozyon, aşınma direnci ve uniform kaplama özelliği, bilinen üstünlüklerindendir. İstenilen özellik ve kaplama yapılacak alt malzemenin boyutu ve kompozisyonu da göz önüne alınarak farklı banyo alternatiflerini barındıran akımsız nikel kaplama çok sık kullanılmaya başlanmıştır. Akımsız nikel kaplamanın en çok tercih edilen türü akımsız nikel fosfordur. Ticari olarak seri üretime daha uygun olduğu için bu kaplama tercih edilir. Uygulaması kolay, ekonomik, kaplama süresinin kısa olması bunların başındadır.

Bu çalışmanın amacı, otomotiv sektöründe yüksek basınç dayanımı istenen parçalarda nitrasyon prosesinden sonra meydana gelen çatlakları önlemek için akımsız nikel fosfor kaplama uygulayarak nitrasyonun olmasını engellemektir. Bu parçalara nitrasyon ile yüzey sertliğini sağlayarak daha yüksek basınca olan dayanımı arttırmaktır. Ancak, Şekil 1.1’de gösterilen parçanın dişli bölgesinde geometrik şeklinden dolayı azot birikimi olmuş ve yüksek basınç testi sırasında çatlaklar meydana gelmiştir. Bu çatlakları önlemek amacıyla çatlak oluşan bölgeye akımsız nikel fosfor ile kaplama yapılmıştır.



Şekil 1.1: (a) Çatlak oluşan bölgenin kesit alanı (b) 20X (c) 100X büyütme ile SEM görüntüsü

Akımsız nikel fosfor kaplama, asidik özelliğinden dolayı metallere uygulanması en hızlı kaplamalardan biridir. Nitrasyon ve akımsız nikel fosfor kaplamanın ortak özellikleri ikisinin de difüzyonla gerçekleşmesi ve mekanik özelliklerini geliştirici etki yaratmalarıdır. Bu çalışmada belirlenmesi gereken en önemli parametre nitrasyonu engelleyebilen kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Kalınlığın belirlenmesiyle, kaplama banyosu ile ilgili kimyasal miktarı, süre, pH ve sıcaklık gibi parametreleri üzerinde denemeler yapılmıştır. Daha sonra karşılaştırma yapmak için farklı ortam konsantrasyonlu ve kontrollü nitrasyonlar kaplamalı ve kaplamasız numunelere uygulanarak azot difüzyonun olup olmadığı incelenmiştir. Son olarak kaplamalı numunelerin mekanik özelliklerinden korozyon, çizik ve aşınma dirençlerine bakılmıştır.

2. AZOT DİFÜZYONU

Nitrasyon, ferrit ve karbür faz bölgesi içindeki sıcaklıklarda azotun ortamdan çeliğin yüzeyine doğru transfer edildiği termokimyasal bir yüzey işlemdir. Nitrasyondan sonra çelik yüzeyinde iki tabaka oluşur. Nitrasyondan sonra kazanılan aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik gibi özellikler bu tabakalara bağlı olarak değişim göstermektedir. Nitrasyon katı, sıvı ve gaz uygulama ortamına göre çeşitlilik gösterebilir. Örnek verecek olursak, gaz nitrasyon, plazma nitrasyon, akışkan tuz banyosunda nitrasyon, paket nitrasyon ve karbonitrasyon gibi örnekler verilebilir. Bu çeşitlerin arasından da uygulanan nitrasyon ise gaz nitrasyondur [2-4].

2.1. Gaz Nitrasyon

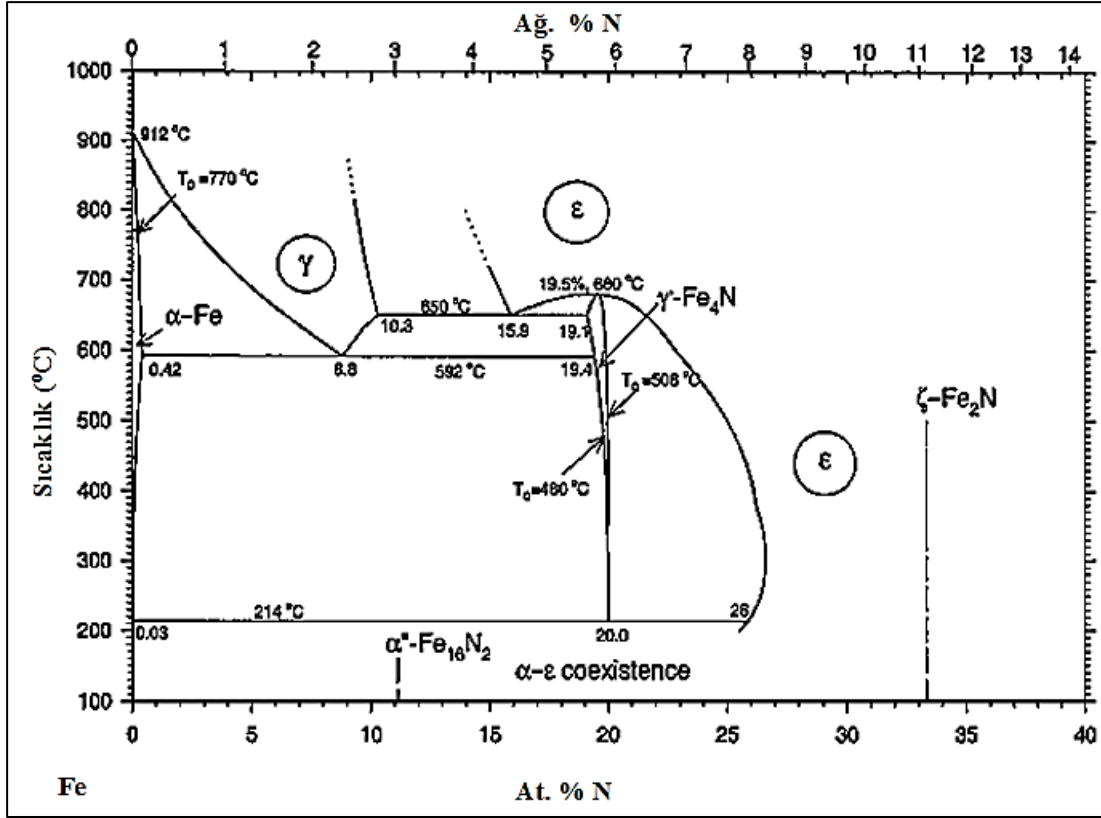
Gaz nitrasyon, metalin kristal yapısının östenit yapıya dönüşmeye başladığı sıcaklığın altında genellikle amonyağın (NH_3) ayrıştırılmasıyla elde edilen azotun ısıyla çelik gibi demir esaslı alaşımların yüzeyine tutunarak ve yüzeyinden belli bir kalınlığa kadar difüze olduğu yüzey işlem prosesidir [4,5].

2.1.1. Gaz nitrasyonda demir nitür oluşumu

Fe-N diyagramında (Şekil 2.1) birbirinden farklı demir nitür fazlarının oluşumunu göstermektedir. Katı demir, atmosferik basınçta azot gazıyla reaksiyona girmez, çünkü demir nitürün N_2 denge kısmı basıncı (Eşitlik 2.1) değişkenlik gösterebilir.

$$\frac{1}{2}\text{N}_2 \leftrightarrow [\text{N}] \quad (2.1)$$

N_2 , azot molekülünü ve $[\text{N}]$ katı çözeltildeki azotu yada demir nitür oluşumunu ifade eder.



Şekil 2.1 : Fe- N diyagramı [6].

Demirin içindeki azotu (N) tanımlamanın en klasik metotlarından biri, yüksek sıcaklıkta amonyak ve hidrojen gaz karışımıyla demirin etkileşimini kapsayan gaz nitrasyondur. Atmosferik basınçta gaz nitrasyonun tipik kullanım sıcaklık aralığı (700-900 K) demir nitrür oluşumuna kolayca izin verir. Bunun olmasının sebebi NH_3/H_2 gaz karışımı gerekli N_2 kısmı basıncını sağlıyormuş gibi davranmasıdır. Gerçek N_2 kısmı, basıncı amonyağın çözünme reaksiyonun sağladığı basınç olarak kabul edilebilir [6]. Bunun sebebi nitrasyon boyunca, NH_3 bağlı azot gazı N_2 ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir potansiyele sahip olduğu için azot temin ortamı olarak amonyak kullanılır. N_2 molekülündeki azot kimyasal potansiyeli çok düşüktür ve birkaç bin atmosfere kadar N_2 denge basıncı için çeliğin yüzeyine önemli bir miktar azotu dahil etmek gerekebilir [4,7]. Eşitlik (2.2) ye göre 700-900K sıcaklık aralığında amonyağın neredeyse tamamı çözündüğü için N_2 kısmı basıncı oldukça yüksektir. Ancak Eşitlik (2.1) e göre nitrürün çözünmesinde olduğu gibi Eşitlik(2.2) de de NH_3 çözünmesi yavaştır. Eşitlik (2.1) ve (2.2)'nin özeti olarak eşitlik (2.3) göre nitrasyonu anlamak mümkündür [4,7,8] . Bu eşitlik dengeyi kurmak için

yeterince hızlıdır, hatta NH_3/H_2 atmosferinde sağladığı azotun kimyasal potansiyeli için de ifade yazılımında eşitlik (2.3) kullanılabilir [4,7].



Kullanılan gaz karışımının NH_3 ve H_2 'nin kısmi basıncının verildiği eşitliktir.



Eğer gazların standart durumunda birim basınçtan bahsedilirse ve ideal gaz olarak kabul edilirse eşitlik (2.4) yazılabilir. p_{NH_3} ve p_{H_2} eşitlik (2.3) ün sağladığı NH_3 ve H_2 nin basıncı, K_N ise NH_3 and H_2 kısmi basınç tarafından verilen nitrürleme potansiyeli olarak adlandırılır:

$$\mu_N \equiv \frac{1}{2}\mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{NH}_3} - \frac{3}{2}\mu_{\text{H}_2} \quad (2.4)$$

$\mu_N, \mu_{\text{N}_2}, \mu_{\text{NH}_3}$ ve μ_{H_2} sırasıyla azot gazının, azot molekülünün, amonyak ve hidrojen molekülünün kimyasal potansiyelini ifade eder.

Sonuç olarak uygulanan sıcaklıkta azotun kimyasal potansiyeli sadece K_N ye başka bir deyişle sadece gaz atmosfer kompozisyonuna bağlıdır (Eşitlik 2.5).

$$K_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (2.5)$$

Bu atmosfer, FeNy formülasyonunda verilen bileşiğin sadece demir nitrür fazıyla (yada Fe-N katı çözelti) dengededir (Eşitlik 2.6).

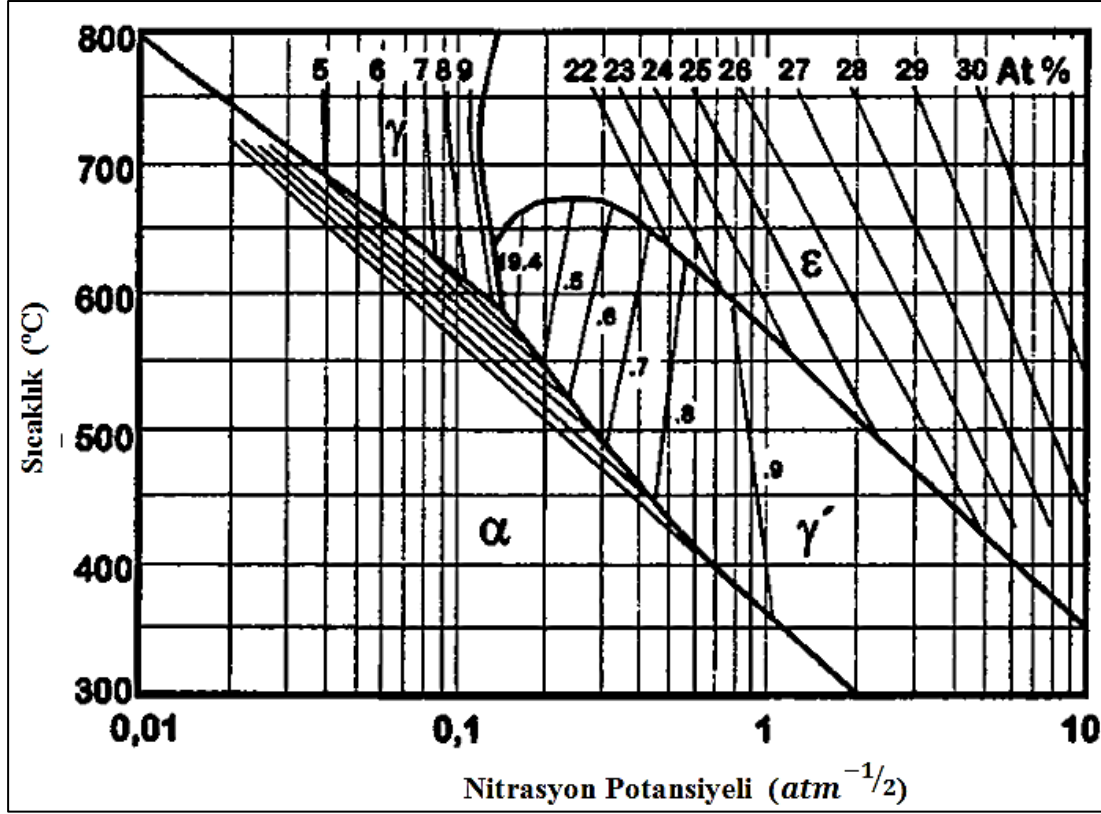


FeNy'de y azotun kimyasal potansiyeline bağlıdır.

Termodinamik esas alındığında, nitrürlenmiş yüzeyde azot konsatrasyonu ve nitrür fazı, sıcaklık ve azot kimyasal potansiyeli tarafından belirlenir. Farklı nitrür potansiyeli ve sıcaklık altında saf demirin faz kararlılığını tanımlayan bir diyagram

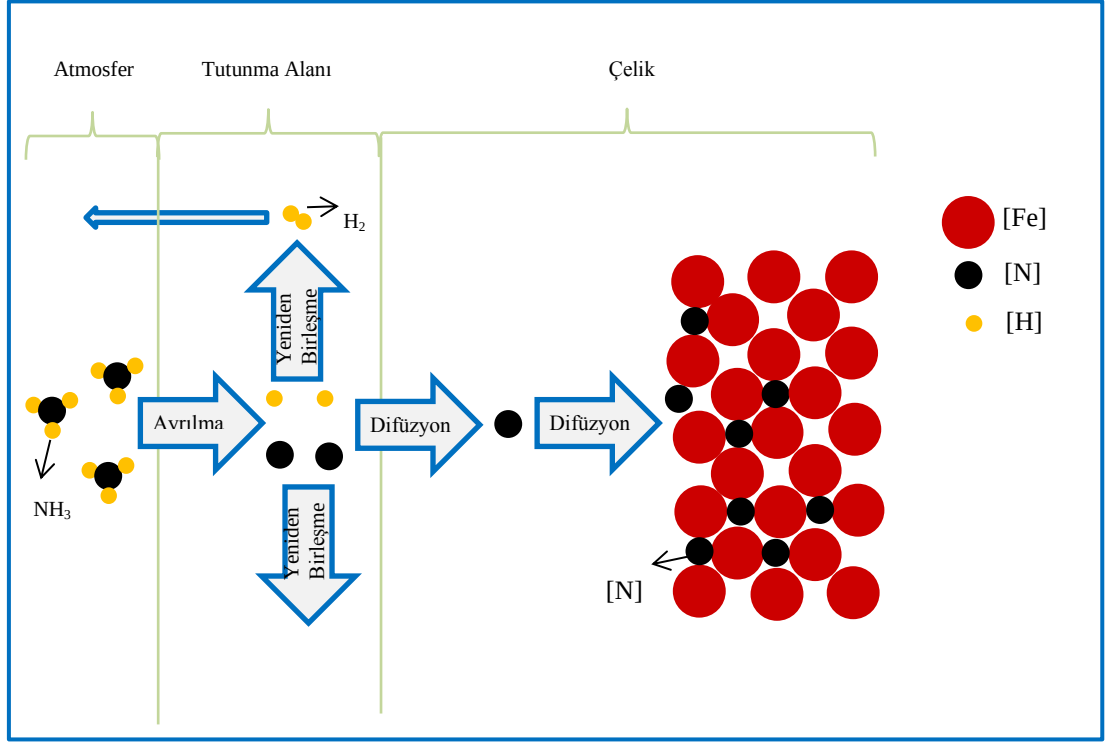
mevcuttur. Bu diyagram Lehrer diyagramı olarak adlandırılıp gaz nitrasyon proses parametrelerinin sağlamasıyla dizayn edilir [4,7] .

Lehrer diyagramında (Şekil 2.2) izokonsantrasyon çizgileri, uygulanan nitrasyon koşulları altında oluşmuş belirli bir fazın beklenen N içeriğini gösterir.



Şekil 2.2 : Nitrasyon sıcaklığında demir nitrürün yada katı çözeltileri gösteren isokonsantrasyon çizgilerinde bulunduğu Lehrer diyagramı nitrür potansiyeli $K_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$ ile ifade edilen nitrasyon atmosferiyle dengededir [7].

Çelikte azotun çözünmesi atmosferdeki amonyak aracılığı ile gerçekleştiğini yukarıdaki bilgilerde belirtmiştik. Eşitlik 2.3 de görüldüğü gibi amonyak azot ve hidrojen gazlarına ayrışır. Azotların bir kısmı da yeniden birleşerek atmosfere salınırken bir kısmı da 0,142 nm gibi küçük atom çapına sahip oldukları için demirin oktahedral arayerlerine yerleşerek demir kafesi içinde çözünürlük gösterebilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Gaz nitrasyonun şematik gösterimi [2,4].

Nitrasyon boyunca demir esaslı malzemeler nitrürlendikten sonra içyapılarında zaman, sıcaklık ve azot kimyasal potansiyelinin etkili olduğu farklı özelliklere sahip fazlar oluşur [8]. Burada amaç bir taraftan artan azot kısmi basıncının etkisiyle α -Fe içerisinde azot çözünürlüğünü ve sonuç olarak kafes gerilimlerini artırmak, diğer taraftan da özellikle azotun malzemenin kompozisyonunda bulunabilen Fe, Al, Cr, Mo vb. elementler ile olan afinitesinden dolayı sert nitrür/karbonitrür oluşturma eğilimini sağlayabilmektir. Bu nitrür/karbonitrürler, difüzyon şartlarına da bağlı olarak gerek tane sınırlarında gerekse de masif çökeltiler halinde oluşabilmektedir [8].

Oda sıcaklığında demirin içindeki azot çözünürlüğü çok sınırlıdır, oda sıcaklığında ağırlıkça % 0.001 ve 592 °C’de maksimum ağırlıkça % 0.115 azot çözebilen hacim merkezli kübik α -Fe oluşur.

Demirin nitrasyon prosesinde, azot konsantrasyonu çözünürlük limitine ulaştığında, fazla azot atomları demirle bileşik yaparlar ve demir nitrür olarak arayerlere çökerler. Nitrürlenmiş demirin yüzey kompozisyonu Fe-N faz diyagramından bulunabilir. Bu diyagram temel alındığında, nitrasyon prosesi boyunca teorik olarak oluşan alfa (α), gama (γ), gama prime (γ'), epsilon (ϵ), zeta (ξ), gibi fazların dahil olduğu bazı özel fazlar ve bileşikler oluşabilir. Metalin veya çeliğin yüzeyindeki azot potansiyeli

genellikle ağırlıkça %10 ulaşmadıkça, denge diyagramındaki fazların bazıları oluşur. Örneğin, zeta (ζ) ve azotça zengin bileşikler nitrasyon prosesi boyunca oluşmaz [14]. Sonuç olarak, nitrür demirin yüzey yapısında genellikle α -Fe(N) difüzyon bölgesi (α -Fe'de azotun katı çözültisi), γ' ve ϵ birleşik tabakalar dahildir. γ' nitrür fazı, ağırlıkça % 5,7-6.1 N çözünlülüğü gösterebilen yüzey merkezli kübik Fe₄N' e yakın bir ara bileşiktir. ϵ nitrür ise genellikle Fe₂₋₃N olarak gösterilen hegzogonal kristal yapıda bir ara bileşiktir. Teorik olarak ϵ fazının azot çözünlülük aralığı yaklaşık ağırlıkça % 8-11'dir, fakat gerçek nitrasyon prosesinde azot aktifliğe göre ϵ nitrür fazında azot konsantrasyonu ağırlıkça %9'a ulaşmaz. ζ nitrür fazı (Fe₂N) ise azot çözünlülüğü ağırlıkça %11'i geçen ortorombik yapıda bir ara bileşiktir. 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşabilen bu faz teknik uygulamalarda pek tercih edilmez. Çizelge 2.1'de oluşan nitrür fazlarının bileşeni, ağırlıkça azot çözünlülükleri ve kafes yapılarını bulabilirsiniz [10-13].

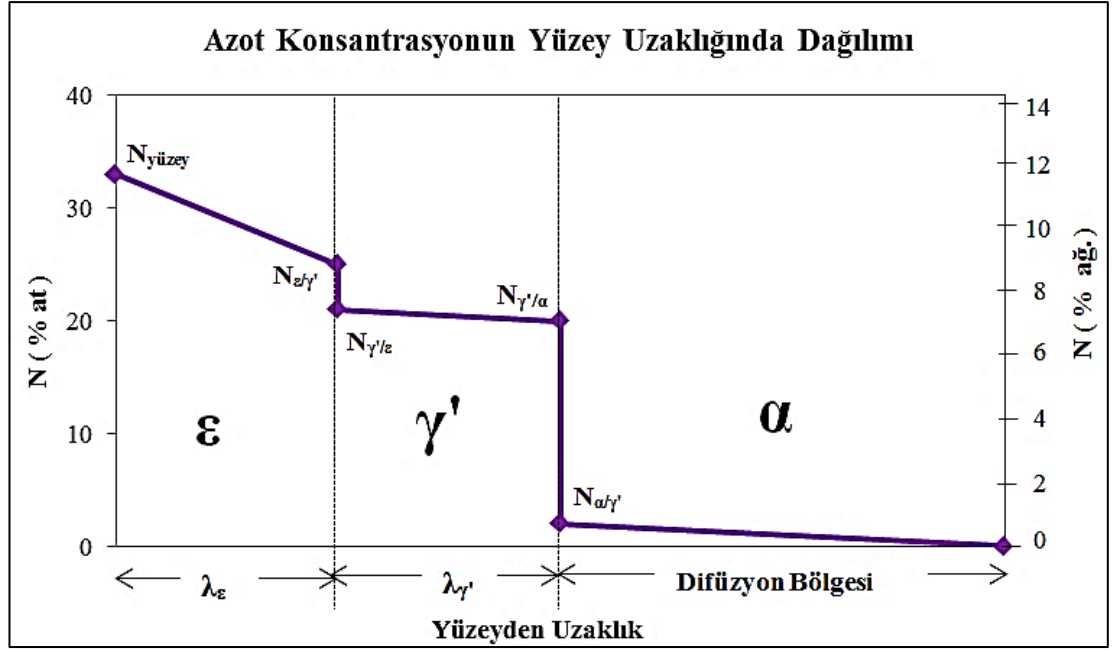
Çizelge 2.1 : Azotun yüzde ağırlığına göre demirin fazları, bileşeni ve kafes yapısı.

Fazlar	Bileşim	% Ağırlıkça N	Kafes yapısı
Ferit (α)	Fe	0,10	HMK
Östenit (γ)	Fe	2,8	YMK
Martensit (α')	Fe	2,6	YM Tetragonal
γ'	Fe ₄ N	5,7-6.1	Kübik
ϵ	Fe ₂₋₃ N _{1-x}	8-11,00	Hegzogonal
ζ	Fe ₂ N	11,4	Ortorombik

Çizelgede gösterilen bu fazlar, atmosferde azotun kimyasal potansiyeli yeterince yüksekse yüzeyde farklı derinliklerde görülür. Bunun sebebi difüzyon ve difüzyon hızlarıdır. Difüzyonunu sınırlı hızından dolayı, özellikle nitrür fazında, büyük bir demir kütle parçası, pratik uygulamada saf nitrüre dönüştürülemez. Bunun karşılığında, gaz fazı yüzeyde dengeye ulaşır. Bu fazların azot konsantrasyonuna bağlı olarak derinlik profili şekildeki gibidir [7].

2.1.2. Gaz nitrasyonda oluşan tabakalar ve sağladığı özellikler

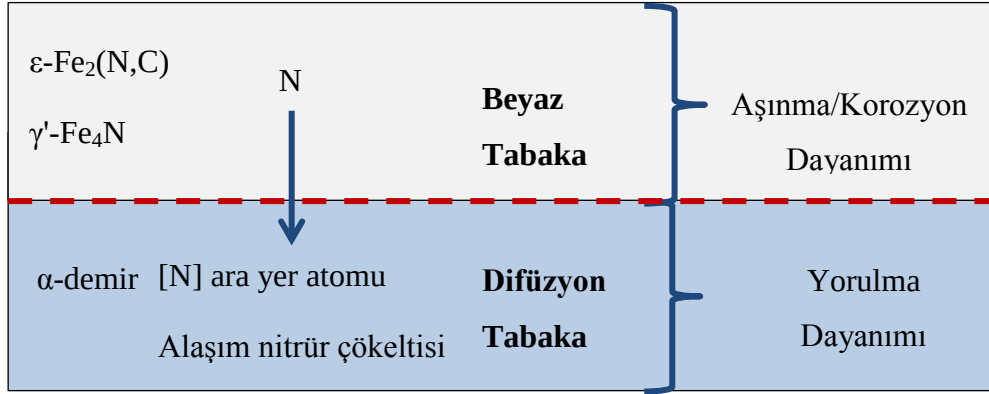
Şekil 2.4'te de görüldüğü gibi yüzeyden uzaklaştıkça nitrasyon konsantrasyonuna göre elde edilen metal yüzeyine yakın ϵ ve γ' nitrürleri beyaz tabakayı oluştururken, daha derindeki α ferit fazı difüzyon tabakasını oluşturmaktadır.



Şekil 2.4 : Nitrasyon boyunca saf demirde nitrojen miktarındaki değişim (500-590°C) [9].

- **Beyaz (Bileşik) Tabaka:** Yeni bir içyapı görünümüne kavuşan ve dış yüzeyden itibaren belirli kalınlıkta meydana gelen sert tabakadır. Bu sert tabaka azotun bağlanması açısından beyaz (bileşik) tabaka olarak adlandırılır. Beyaz tabaka olarak adlandırılmasının sebebi, birkaç mikron kalınlığına sahip olan bu tabaka dağlanmadan etkilenmeyip metalografik incelemelerde beyaz olarak görünmektedir [7]. Bu bölgede ağırlıklı olarak azotun yoğun bulunduğu $\text{Fe}_{2-3}(\text{CN})$ ve/veya γ' - Fe_4N fazlar bulunmaktadır. Bu fazlarda malzemennin korozyona ve aşınmaya karşı direncini artırır [15].
- **Difüzyon Tabaka:** İkinci bölge ise malzemenin nitrürlemeden önceki içyapısını muhafaza eden ve sert tabakanın altında yer alan çekirdek kısmıdır. Birinci bölgeyi geçen atomlar bu bölüme yayınarak (difüze) olarak bu bölgeyi oluşturur. Bileşik tabaka, oldukça kalın olan “difüzyon tabakası” tarafından desteklenir [17]. Bu tabakada azot, çözülmüş olarak veya bazı özel(sert) nitrür çökeltiler halinde bulunur. Bu fazlarla yorulma dayanımının artırılması sağlanır. Kısa işlem sürelerinde ve düşük sıcaklıklarda difüzyon zorlaştığından elde edilen özellikler değişkenlik gösterebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise (500 °C üzerinde) oluşan kaba çökeltiler nedeniyle sertlikte

düşme görülmektedir [15-18]. Bu tabakaların sağladığı özellikler, fazları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 : Nitrasyondan sonra oluşan tabakaların oluşumu ve sağladığı özellikler.

2.1.3. Ön oksidasyon

Nitrasyon ısıl işleminin amacı azot difüzyonunu sağlamaktır. Ancak bazı durumlarda azotun daha derine inmesi amaçlanır. Bunu da nitrasyon ortam konsantrasyon değeri arttırılmadan yüzey temizliğinin çok iyi yapılması ile sağlanabilir. Fırın sıcaklığını 350 ile 480°C arasında yükselterek fırın ortamına hava gönderilmesi ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta bu sıcak hava azot difüzyonu gerçekleşecek yüzeyin üstündeki kalan yağ, organik madde vs. yakarak yüzeyin temizliğini sağlar [19-20].

2.2. Ön Oksidasyonun ve Gaz Nitrasyonun Sebep Olduğu Problemler ve Çözümleri

Gaz nitrasyonu, yüksek sıcaklıkta ve kontrollü olarak yapılan bir ısıl işlem sürecidir. Kendi içinde zor bir süreç olduğu için çıkan problemlerde kaçılmaz olmaktadır. Bu problemlerin hem süreçten kaynaklı hem de dış etkenlerden kaynaklı olabilmektedir. Nitrasyona hazırlık süreçleri, problemler yaratan parametrelerin başında gelmektedir. Altlık malzeme nitrasyondan önce yağdan ve yüzeydeki toz yada tufal belirtilerinden tamamen arındırmak için çok iyi temizleme işlemi yapılmalıdır. Yüzey temizleme işleminin iyi yapılmaması nitrasyonun verimliliğini oldukça etkilemektedir. Altlık malzeme iyi bir şekilde temizlendikten sonra bir ıslah işlemi uygulanmalıdır. Ancak, bu işlem sırasında temperleme sıcaklığının, nitrürleme sıcaklığının 30-50 °C üstünde seçilmesine dikkat edilmelidir. Çünkü temperleme sıcaklığı, nitrürleme işleminin uygulandığı sıcaklıktaki yapısal stabiliteyi garanti etmek için yeteri kadar yüksek olmalıdır [2]. İkinci olarak belirgin problem ise, azotun kimyasal potansiyel

değeridir. Azot gazı kontrolünü, azot gazının kimyasal potansiyeli ile (K_N) sağlanmaktadır [4,7]. İstenilen özellikler buna bağlı olarak tabaka kalınlıkları tahmini olarak bilinmelidir. Azot gazı ne kadar fazla gönderilirse o kadar kalın beyaz tabaka ve istenilmeyen fazlar (ζ) oluşur [7]. Bunlar altlık malzemeyi gevrek hale getirerek istenilmeyen özellikler oluşmasını sağlar. Azot gazının kimyasal potansiyelinin dışında nitrasyon uygulanan süre de önemlidir. Süre arttıkça difüzyon tabakası da artar. Bu durum, korozyon ve aşınma direncini artırmaya yönelik çalışmalarda istenilmeyen bir durumdur. Bu sebeple zamanın optimum sürede ayarlanması gerekmektedir. Diğer bir problem yaratan durum ise altlık malzemenin geometrik şeklindedir. Altlık malzemenin şekli, yüzeyde eşit olarak azot difüzyonunu gerçekleştirmesini sağlamaktadır. Düz bir numunede yüzey çok iyi temizlendiği takdirde eşit olarak azot difüzyonu sağlamak mümkündür. Ancak geometrik şekillerde bu oldukça zordur. Bu geometrik şekilli alanlarda azot difüzyonu sağlanamaması ya da azot birikimi meydana gelmektedir. Bunu önlemek için nitrasyon sertliğini oluşturabilecek kaplamalar yapılması önerilmektedir. Aynı zamanda kaplamalar nitrülenmesini istenilmeyen alanlara uygulanarak da nitrasyondan engellenebilmektedir [2].

Bu çalışmada da problem parçanın geometrik şeklinden dolayı bazı bölgelerinde azot birikimi meydana gelmiştir. Azot birikimi malzemeyi daha gevrek ve kırılgan yaptığı için bu alanda montaj sırasında çatlaklar meydana gelmiştir. Bu problemin çözümü olarak kaplama yöntemlerinden akımsız nikel kaplama görülmüştür.

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Akımsız nikel kaplama, elektrik akımı kullanmadan altlık yüzeyinde indirgeyici ajanların yükseltgendiği ve Ni^{+2} iyonlarının otokatalitik kimyasal indirgeme (birikme) yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama yöntemidir [21-22]. Akımsız nikel kaplamaların özellikleri elektrolizle kaplamalardan oldukça farklıdır. Bunun sebeplerinden biri tanıtımda da belirtildiği gibi kaplama mekanizmasında elektrik kullanılmaması diğeri ise nikelin yanında fosfor, bor gibi başka bir elementin bulunmasıdır [22]. Kaplama çeşidine uygun olan bileşikler (nikel fosfor kaplama için hipofosfit, nikel bor kaplama için aminobor veya bor hidrat) vasıtasıyla nikelin oto katalitik kimyasal indirgenmesi gerçekleşir [23]. Akımsız Nikel kaplama süreci sadece katalitik yüzeyde başlar ve yüzeyden altlık malzemesi uzaklaşırken bileşiklerin difüzyonu ile kaplama malzemesi birikir. Nikelin ilk tabakası biriktiğinde nikel süreç için katalizör gibi davranır. Elektrokimyasal reaksiyonu katalizleyen metal yani nikel için, kaplama kalınlığı ve zaman arasında lineer bir ilişki vardır [24]. Bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel % 88-% 95 (ağırlıkça) oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar [25]. Diğer elektronik yöntemle kaplanmış kaplamalar gibi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdaki tam olarak izole eden bariyer bir kaplamadır [21]. Kaplamanın özelliklerini belirlemede bazı önemli noktalar şunlardır:

- Akımsız nikel kaplamaların özellikleri kaplama koşullarına, atomik yapıya ve mikro yapıya bağlıdır.
- Akımsız nikel kaplamaların özellik sayısı oldukça fazladır; ısıtılardan sonra daha da fazlalaşır.
- Kaplama sonucu oluşan yapı aslında ana malzemeden ve kaplamadan oluşan kompozit bir yapıdır. Kaplamaya adanan pek çok özellik aslında ana malzeme ve kaplamanın bileşiminden oluşur [26].

Nikel iyonları ve birlikte sürüklenen fosfor, bor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken “metal cam” adı verilen amorf tabaka oluşturur. Mikro yapı incelendiğinde tüm metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermez [25]. Amorf dokusundan ve pasifliğinden dolayı saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında süper korozyon direncine sahiptir [21]. Bir mühendislik işlemi olan akımsız nikel kaplama, mükemmel korozyon ve aşınma direncinden dolayı kullanılır [23]. Akımsız kaplamanın diğer göze çarpan karakteristik özelliği karışık geometrik parçalar üzerinde düzgün olarak kaplama yapabilir ve çeşitli altlık malzemelere uygulanabilir [27].

Akımsız nikel kaplama birçok uygulama alanına sahiptir. Petrol, kimyasallar, plastikler, optik, baskı, madencilik, uzay ve havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kâğıt ve gıda alanları sayılabilir [28]

3.1. Akımsız Nikel Kaplama Çeşitleri

Akımsız nikel kaplama metal olmayan elementlerle birleşimi ile sınıflandırılır. Bunlar; Nikel Fosfor, Nikel Bor, Çoklu Alaşımlar ve Nikel Kompozitlerdir.

Asidik Nikel – Fosfor (Ni-P): Akımsız kaplama uygulamalarında en yoğun olarak kullanılan sistemlerdir. Kaplama yapısında değişiklik gösteren fosfor miktarına göre kaplama özellikleri de farklılık gösterir. Nikel fosfor kaplamalar kendi içlerinde düşük (%1-4), orta (%4-10) ve yüksek (%11-13) fosforlu kaplamalar olarak sınıflandırılabilirler ve kaplama özelliklerinin çoğu yapıdaki fosfor miktarı ile doğrudan bağlantılıdır. Kaplama yapısındaki fosfor miktarı ise kaplama çözeltisinin kimyasal formülü ve kaplama proses parametreleri ile belirlenir. Akımsız Ni-P kaplama tekniği yüksek korozyon direnci, aşınma direnci, iyi yağlanabilirlik, yüksek sertlik ve kabuledilebilir süneklik gibi mükemmel kaplama özelliklere sahip olduğu için birçok alanda kullanılır [29-33]. Düşük fosfor içerikli (1 to 3 % P) kaplama kristaldir ve iyi bir aşınma direnci fakat klorürlü ortamda düşük korozyon direnci sağlar. Orta derecede fosfor içeren kaplama (4 to 10 % P) daha küçük kristal boyutlara sahiptir ve yarı amorf olma eğilimi gösterir, halbuki yüksek fosfor içeren (% 11’den daha fazla) kaplamalar metalik cam gibi davranırlar. Orta fosfor içerikli

kaplama düşük ve yüksek fosfor içerikli kaplamalar arasında yer alan özelliklere sahiptir. Yüksek P içeren kaplama en iyi korozyon direncini gösterir, fakat kaplama oranı oldukça yavaştır [34].

Akımsız Ni-P kaplamalar düşük sürtünme katsayısına sahiptir ve yapışma göstermezler. Kaplamaların sertlik değerleri oldukça yüksektir ve ısıtılma işlemi ile bu değerlerin artış olasılığı da mevcuttur. Ni-P sistemlerinin en önemli özelliklerinden biri de çok çeşitli ortamlarda mükemele yakın korozyon dayanımı sağlamalarıdır [35,36].

Alkalın Nikel Fosfor: Düşük sıcaklıklarda (24-60°C) kaplamayı gerçekleştiren bu banyolar plastikler ve diğer yalıtkan malzemeler için uygundur. için uygundur. Bunu yanı sıra, düşük fosfor içeriği yüzünden (3-4%), özellikle elektronik uygulamalarda bağlanılabilirliği ve lehimlenebilirliği için tercih edilir [35].

Nikel – Bor (Ni-B): Ni-P kaplamalar kadar yoğun kullanımı mevcut değildir. Bu kaplamaların elde edilmesi sırasında redükleyici madde olarak bor hidrür ya da DMAB (p- dimetilaminobenzaldehit) kullanılır. Kullanılan redükleyici türüne göre elde edilen kaplama içeriğindeki bor miktarı farklılık gösterir. Kaplamanın kolonsol yapısı, adhesiv aşınma koşulları altında yağlayıcı özelliğini koruyabilmektedir. Ni-B kaplamaların en önemli özelliklerinin başında yüksek elektrik iletkenliği, düşük kontakt direnci, yüksek sertlik, geniş ergime aralığı ve mükemmel aşınma direnci gelmektedir. Ni-B kaplama uygulamasını kısıtlayan en önemli faktör Ni-P kaplamalara kıyasla daha zayıf korozyon direncine sahip olmalarıdır. Bu yüzden korozyon dayanımı öncelikli olan kaplamalarda üst katman genellikle Ni-P olarak tercih edilirken, aşınma dayanımı yüksek kaplama gerektiren uygulamalarda Ni-B bazlı akımsız kaplamalar daha fazla tercih edilir. Zamanla bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların artış göstermesi ile Ni-P ve Ni-B alaşımlarının içerisine üçüncü bir element katılabileceği görülmüştür [35,36].

Çoklu Alaşımlar: Alaşım kaplamalar adı verilen bu kaplamaların genel formülü Ni-M-P ve Ni-M-B şeklindedir. Buradaki M metali genellikle üstün spesifik özelliklere sahip olan W, Co, Mn, Re ve Mo gibi geçiş elementlerinden seçilir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucunda bunun çok doğru bir yaklaşım olduğu görülmüş ve üçlü alaşım kaplamalar ile Ni-P ve Ni-B kaplamalara oranla çok daha üstün spesifik

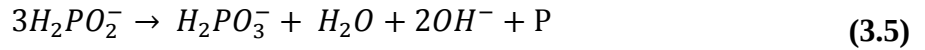
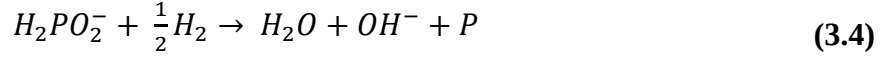
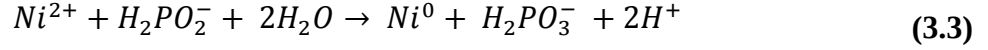
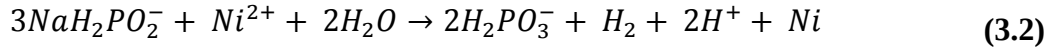
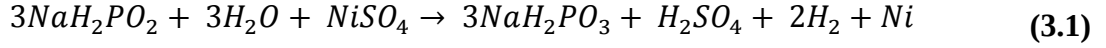
özellikler (korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık direnci, elektrik ve magnetik özellikleri) elde edilebileceği birçok deney sonucunda gösterilmiştir [35,36].

Nikel Kompozitler: Akımsız nikel kaplamaların içine tanecikli maddenin eklenmesi, kaplamanın doğal özelliklerinin güçlendirilmesini sağlar ve pek çok örnekte nikel tabakasına tamamen yeni özellikler katar. Sertlik, aşınma direnci, uniformluk, termal transfer, çevresel kaygılar ve ekonomik bakımından diğer kaplamalara üstünlük sağlamak açısından akımsız nikel içinde kullanılan aşınma direnci yüksek parçalardır. Kompozit akımsız nikel kaplama kullanılan tanecikli made, tanecik boytu, tancik yoğunluğu, kaplama kalınlığı,sürütme aşınma direci gibi parametrelere bağlıdır. Partiküller küçüldükçe kaplama da o kadar pürüzsüzleşir [37]. PTFE,silis karbür, elmas ve diğer alaşım materyalleri ile birlikte kaplanabilme özelliği bulunur [38]. Örneğin PTFE(Teflon) gibi kayganlaştırıcı partiküllü kompozit akımsız nikel kaplamaları da yaygın olarak kullanılmaktadır. Silikon karbür,elmas, ve diğer alaşım materyalleri içerdiğinde akımsız nikel kaplama diğer bütün koruyucu özellikteki konvansiyonel elektro-kaplamalardan çok daha üstün özelliklere sahiptir [35-36,39-40].

Bu çalışmada kullanılan kaplama çeşidi, asidik akımsız nikel fosfor kaplamadır ve ağırlıkça orta fosfor içermektedir.

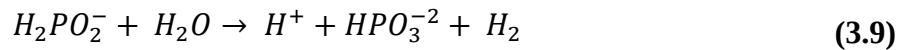
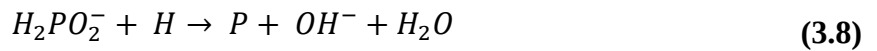
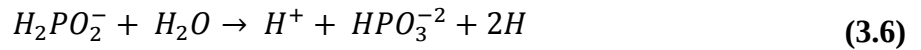
3.1.1. Akımsız nikel fosfor kaplama ve çalışma prensibi

Son yıllarda yüzey modifikasyonlarını teknik araştırmacıları malzemenin yüzey özelliklerini geliştirmeye odaklıdır. Kaplamaların çeşitlerinden, nikel fosfor (Ni-P) filmler koruyucu kaplamalar olarak bilinir [41,42]. Ticari olarak akımsız nikel fosfor kaplamanın en genel ve tipik kullanımı hiofosfit banyolarıdır. Hipofosfit banyolarında yer alan akımsız nikel fosfor kaplamaların mekanizmaları altlık malzemenin anodik ve katodik reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir [43-44]. Hidrojen ve nikelin indirgendiği katalitik yüzeyde hipofosfit elektronlarının katalitik yükseltgenmenin olduğu elektrokimyasal mekanizmalar aşağıda gösterilmiştir [46]. Eşitlik 3.5 (eşitlik 3.4'ün sadeleştirilmiş hali) fosfor indirgenmesiyle ilgiliyen Eşitlik 3.3 (Eşitlik 3.1 ve 3.2'ninn sadeleştirilmiş hali) nikel indirgenmesiyle ilgilidir.



Eşitlik 3.6 ve 3.8 Ni-P alaşımlı kaplamanın oluşumundan sorumludur. Eşitlik 3.7 ve 3.8'de, hidrojen molekül oluşumundan önce atomların yüzeyinde toplanan hidrojenler harcanır, Ni ve P birikir. Eşitlik 3.9 ve 3.10 kaplama zararlı hali gelir. Eşitlik 3.9'da hipofosfit indirgeyici gücü azalan hidrojen atomlarının yerine moleküller oluşur. Sonuç olarak eşitlik 3.10'da nikel, nikel ortofosfit olarak çöker. Buda banyo içerisinde nikel iyonlarının indirgenmesine neden olur. Kaplamanın yüzeyinde oluşan nikel ortofosfit çökeltiler pürüzlü ve kusurlu yüzeye neden olur [47]. İstenilmeyen Eşitlik 3.9 ve 3.10 akımsız nikel kaplama prosesinin verimliliğini azalmasına neden olur [27,46].

Yukarıda bahsedilen eşitliklerin ayrı ayrı ele alınarak tanımlanabilir [47]:



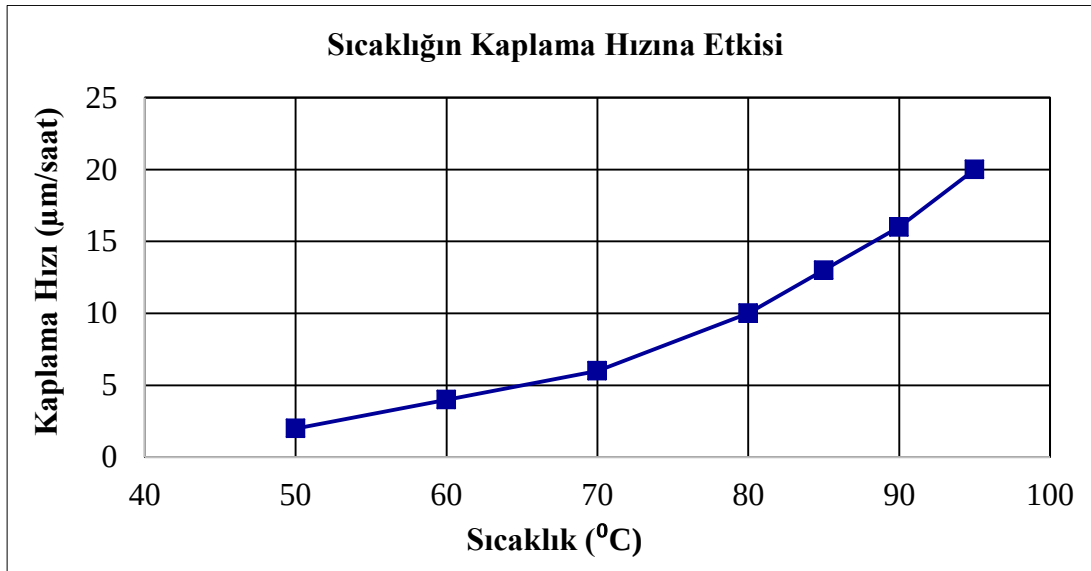
Akımsız kaplama sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2) ile nikel iyonlarının katalitik indirgenmesiyle kaplanır [24,48]. Katalitik olarak davranan yüzeyde nikel iyonları hipofosfit tarafından indirgenir ve bu akımsız nikel prosesinin oluşması için temel güçtür. Kaplamanın başlangıcında nikel gibi metaller hazır bulunur. İlk nikel tabakası katalitik yüzeyde oluşur oluşmaz, birikmenin ve sürecin devam etmesi için

katalitik gibi davranan tabaka devam eder. Bu tür birikme reaksiyonları oto katalitik olarak adlandırılır [24].

Akımsız fosfor kaplamanın iyi anlaşılması için en önemli adımlarından biri sıcaklık, pH ve banyo kimyasalı gibi parametreleri incelemektir [27].

Sıcaklık:

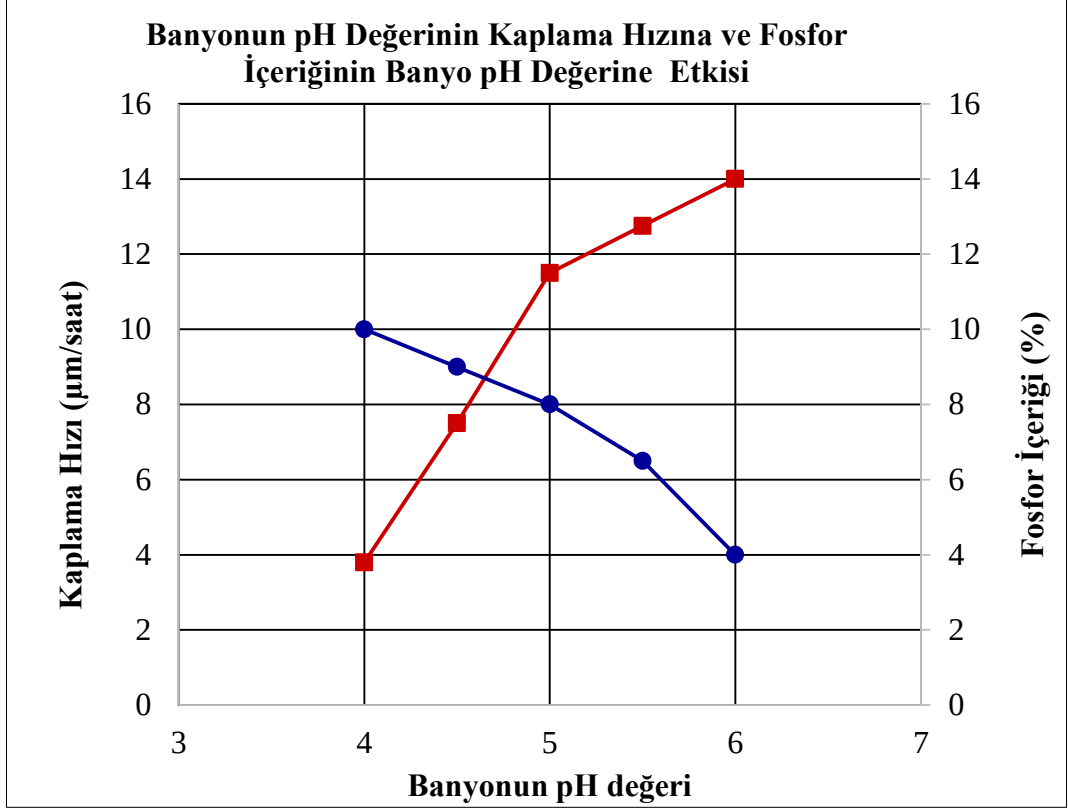
Sıcaklık akımsız nikel fosfor kaplamalar için önemli bir parametredir. Kaplamadaki reaksiyonların çoğu endotermiktir. Sonuç olarak sıcaklığın artmasıyla kaplama hızı da artmaktadır (Şekil 3.1). Alkali banyolar düşük sıcaklıklarda aktif oluyorken asidik banyolar yüksek sıcaklıkta aktif olurlar. Grafikten de anlaşılacağı gibi yüksek sıcaklıklarda (80-90 °C) kaplama hızı hızla artmaktadır [49].



Şekil 3.1 : Sıcaklığın kaplama hızına etkisi [27].

pH:

Akımsız kaplamaya dahil olan birçok reaksiyon banyonun pH değerleriyle değişir. pH değeri arttıkça nikel indirgenme eşitlik (2.3) hızlanır. Buna karşılık olarak, banyonun pH değeri arttıkça fosfor indirgenme reaksiyonu yavaşlar. Fosfor indirgeme reaksiyonu sonucu olarak hidroksil iyonlarının oluşumundan dolayıdır. Sonuç olarak, banyonun pH arttıkça kaplamadaki fosfor oranı artar. Kaplamanın hızı da banyonun pH değeri artmasıyla artan kaplama hızını da nikel indirgeyici reaksiyon kontrol eder. Şekil 3.2’de banyo pH değerinin kaplama hızına ve fosfor içeriğinin banyo pH’ ına etkisi gösterilmiştir [49].



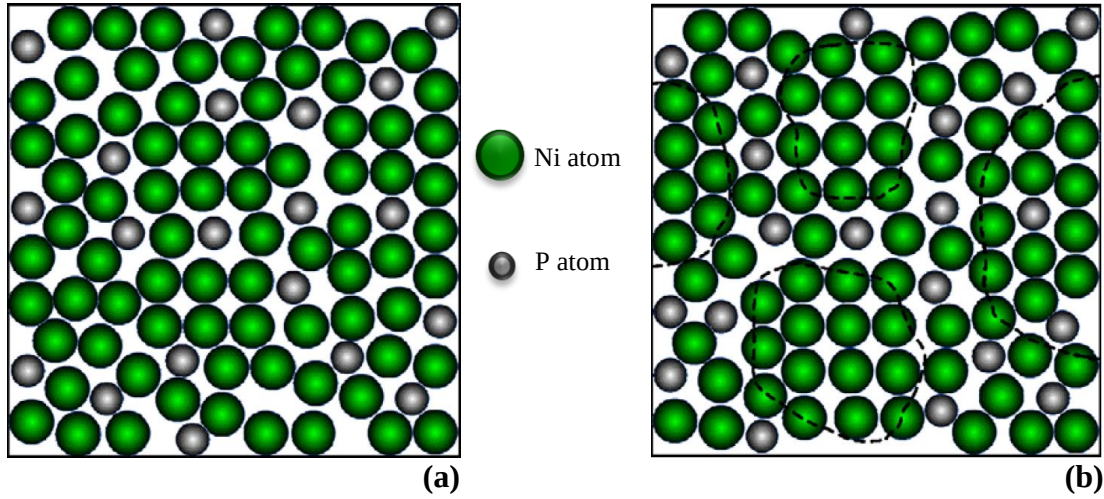
Şekil 3.2 : Kaplama banyosu pH değerinin kaplama hızına ve banyo pH değerinin banyo pH değerine etkisi [27].

Banyo Kimyasalı:

Nikel konsantrasyonunu $\frac{Ni^{++}}{H_2PO_2^-}$ oranının yanı sıra nikel konsantrasyonu da kaplama hızını etkileyen iki parametredir. Optimum $\frac{Ni^{++}}{H_2PO_2^-}$ oranı 0,25 ila 0,6 arasındadır ama tercihen 0,3-0,45 arasında kullanılır. Eğer $\frac{Ni^{++}}{H_2PO_2^-}$ oranı çok düşük olursa, banyodaki Ni azlığı kaplamanın kahverengimsi olmasına neden olur. $\frac{Ni^{++}}{H_2PO_2^-}$ oranının düşük olması, hipofosfit iyonlarını konsantrasyonunu yükseltir ve bozulan banyonu tehlikesini artırır. Diğer yandan, $\frac{Ni^{++}}{H_2PO_2^-}$ oranının çok yüksek olması, kaplamadaki fosfor içeriğin azaltır ve kaplama hızını oldukça yavaşlatır [27].

3.1.2. Asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın kristal yapısı

Akımsız nikel fosfor kaplamada kendi içinde fosfor içeriğine göre 3 gruba ayrıldığı yukarıda belirtilmişti. Değişen fosfor içeriğine göre bazı mekanik ve fiziksel özellikler de değişim göstermektedir. Bunun sebebi, kaplamadaki atomik düzen ve faz değişimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Akımsız Ni-P kaplamalarda fosfor oranı artmasıyla kaplamanın mikro yapısı, P atomları Ni atomlarının düzenli dizilimini bozarak nanokristal yapıdan amorf yapıya dönüşür. Şekil 3.3 (a)'da gösterildiği gibi Ni-P alaşımlarının hepsinde (Ni-Ni ve Ni-P kümeleri gibi) kısa mesafeli düzen vardır [50,51]. Isıl işlem boyunca yapısal gevşemeden sonra, P kısa mesafeli düzene ayrılır; aynı anda Ni atomlarının küme boyutu artar. Bu kümeler kristal embriyolar ya da kristal çekirdekleri gibi davranır. Nikel kristalleri Şekil 3.3.(b)'de görüldüğü gibi oluşur.



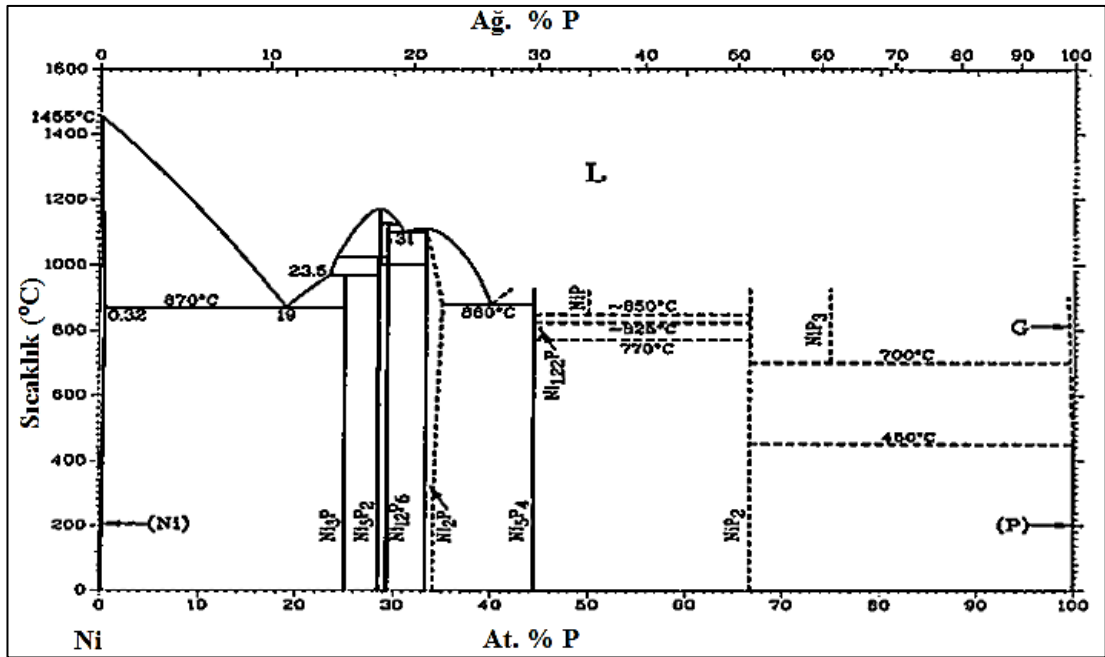
Şekil 3.3 : Ni-P çekirdek büyümesinin iki boyutta şematik diyagramı **(a)** kaplamalı malzemede düzenli tane dizilimi **(b)** P birikiminden sonra Ni-P alaşımındaki kristal çekirdekler

Belirli bir sıcaklığın altında amorf akımsız Ni-P alaşımlarının kristal davranışı onların kompozisyonudur. (ötektikaltı, ötektik ve ötektiküstü, polimorfik kristallenmesi). Kristallenme tamamlandıktan sonra nanoboyuttaki kristaller ve arayer kristalleri gibi iki faz oluşur. Tane boyutları nanometer boyuta indirgendiği zaman arayüzey bileşenlerinin hacmi artar. Arayüzeyin kristallenme fazları ayrı olarak aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 3.11).

Amorf Ni-P alaşımlar $\rightarrow$ Nanokristal Nikel + Bileşik Ni_xP_y + Arayüzeyler[32].

(3.11)

Düşük fosforlu alaşımlar fosforca süper doymun katı çözeltileridir ve Ni-P alaşımların mikroyapısında amorf, mikrokristal ve kristal nikel fazlarının karışımı olduğu bilinmektedir [52-56]. Fakat yüksek fosfor içerikli alaşımlar tamamen amorf yapıdadırlar ve orta içerikliler ise hem amorf hem de nanokristal yapının karışımını içerirler [51,53]. Şekil 3.4.'de Ni-P faz diyagramı görülmektedir. Bazı çalışmalar gösteriyor ki akımsız nikel kaplamaların malzeme özelliği fosfor içeriğine bağlıdır [61-69].



Şekil 3.4 : Ni-P ikili faz diyagramı.

Çalışmalar gösteriyor ki yüksek fosfor içeren kaplamalar amorf, amorf ve mikrokristal nikel karışımı yada kaplamanın P içeriğiyle ilgili Ni_5P_2 , Ni_5P_4 and $Ni_{12}P_5$ gibi çeşitli ara faz karışımından oluşur [69]. Akımsız Ni-P alaşımlar termodinamik olarak kararsızdırlar ve Ni kristalleri kararlı YMK ve (Ni_3P) bileşiği HMT yapı oluştururlar. Bu farklı sonuçlar kaplamadaki mikroyapılarına ve ısıtılardan sonra kararlı fazlarla ilgilidir.. Düşük ve orta fosfor içeren kaplamalar için nikel kristalleri öncelikle çökeler ve daha sonra Ni_3P oluşur, ancak Ni_3P ve/veya $Ni_{12}P$, Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, ve Ni_7P_3 gibi yüksek fosfor içerikli kaplamalarda oluşur [56,70-73]. Isıl işlem boyunca akımsız Ni-P kaplamanın kristalizasyon ve faz dönüşüm

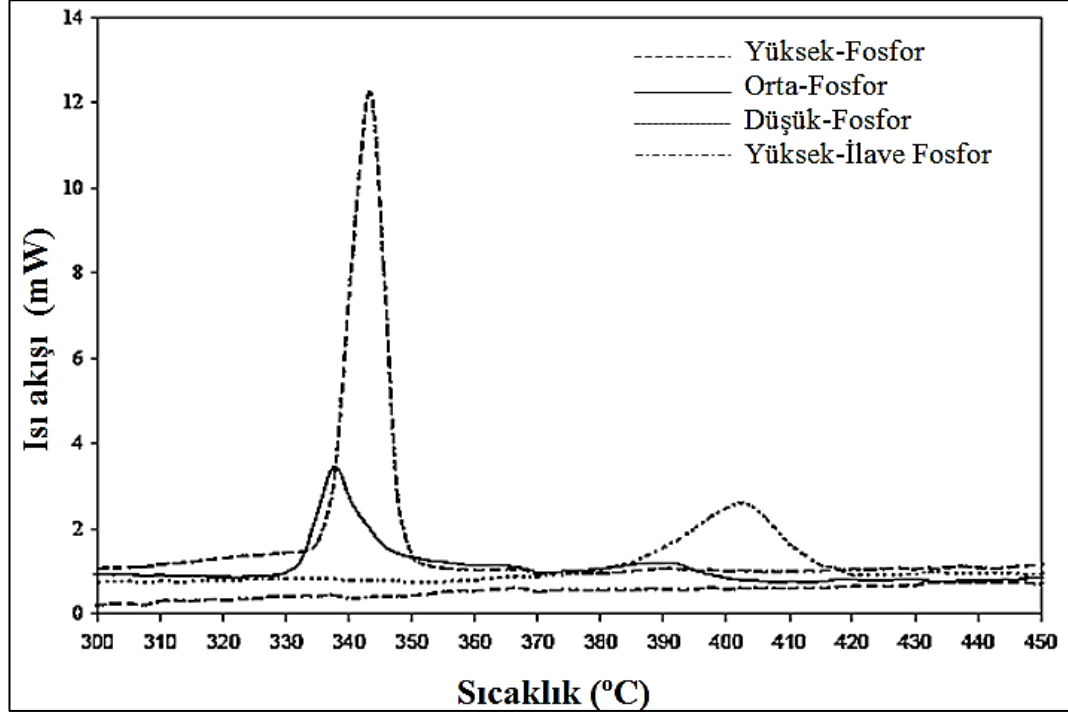
davranışları çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Bazı araştırmalara göre metal yapıda fosfor içeriği arttıkça Ni-P'un kristal yapısı giderek amorf yapıya dönüşmektedir. Nikelde fosfor çözünürlüğü düşük olduğu için kristal nikelde kafes bozukluğuna neden olmaktadır. Sonuç olarak kaplamadaki yüksek fosfor, düzensizliği arttıracak ve yapıyı daha da amorf yapacaktır. Örneğin, atom yüzdesi olarak %20 P'dan fazla içeren kaplamalar saf amorf yapı içerirken, atom yüzdesi olarak %4-12 P içeren kaplamalar zayıf kristal yapı sergilerler. Bu sebeple yüksek fosfor içeren nikel alaşımlar metal camsı yapıdadırlar [85-87]. Bu sebeple farklı kompozisyon mikroyapıyı etkiler ve bu mikroyapılar da kristal davranışlarını ısı etkisiyle kolaylıkla değiştirebilirler [74-77]. Amorf yapıdaki akımsız nikel kaplamaların yapısal değişimleri 300°C'nin üzerinde tavlınmaya başladığında ortaya çıkmaktadır. İlk önce amorf yapı kristalleşmeye başlar, bunun yanında kristalleşmenin ortaya çıkarttığı sıcaklık değişimi de gözlenir [59]. Bu değişim diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleriyle sağlanır. DSC ölçümlerinde, özyayınım için aktivasyon enerjisi saf nikelin kristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisiyle aynıdır. Ancak akımsız kaplamada artan fosfor içeriği Ni kristallerin ve Ni₃P partiküllerin kristalizasyonu için aktivasyon enerjisini düşürür. Başka bir deyişle, artan fosfor oranı akımsız kaplamanın kristalizasyon sıcaklığını düşürür. Bununla ilgili sonuçlar Çizelge 3.1 de verilmiştir [46].

Çizelge 3.1 : DSC ölçümlerindeki pik reaksiyon sıcaklıkları

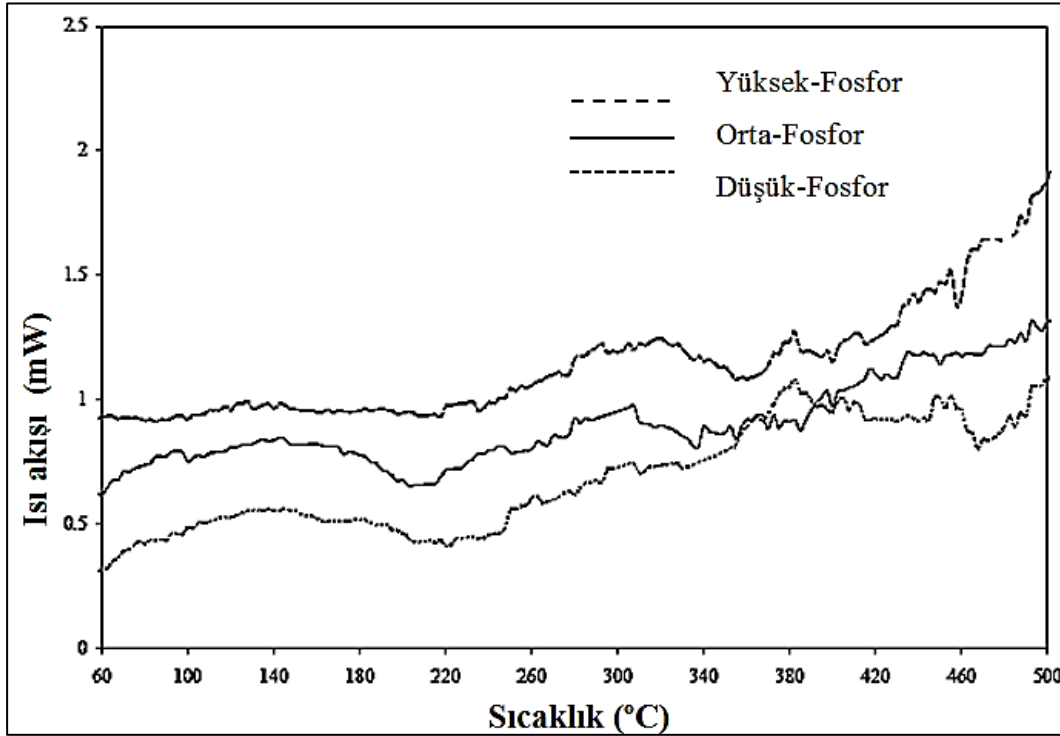
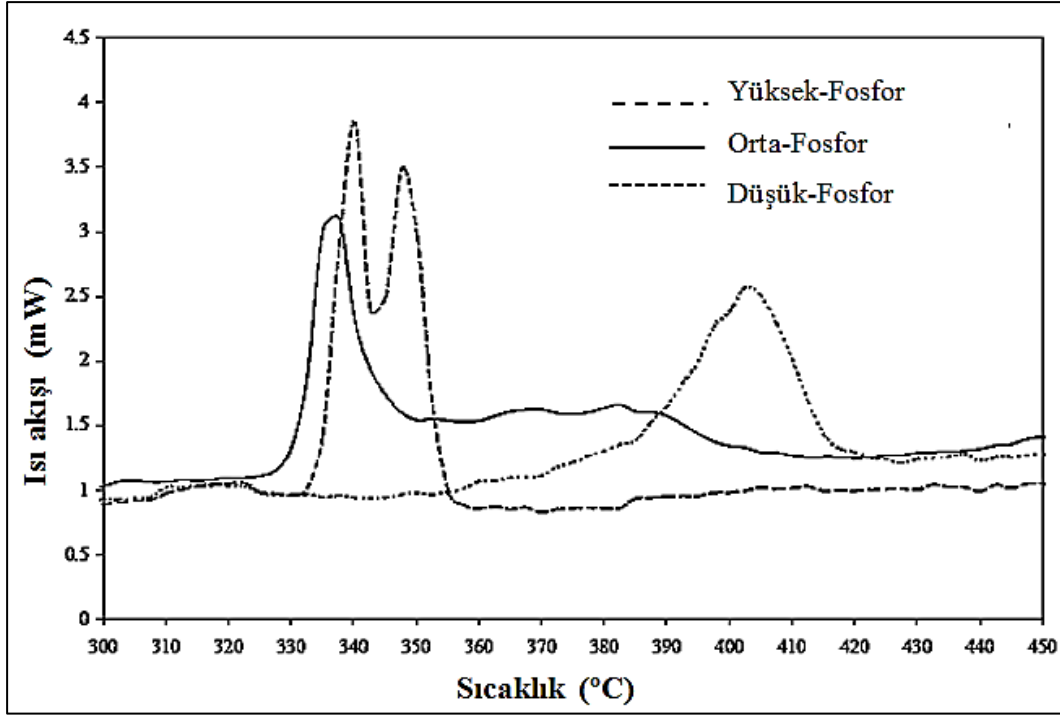
Akımsız Nikel Kaplama	Pik Sıcaklıkları (°C)	
	Kaplanmış	300 °C'de 1 saat Isıl İşlem Uygulanmış
Yüksek Fosfor İçerikli	343	340 (1. Pik); 348 (2. Pik)
Orta Fosfor İçerikli	337	338
Düşük Fosfor İçerikli	403	403

Çizelge 3.1 de gösterilen sonuçların farklı fosfor içeriğine göre grafikler Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7 de bulunmaktadır. Şekil 3.5 teki grafiğe göre kaplamalı numunelerde en yüksek piki düşük içerikli fosfor gösterirken, yüksek ve fosfor ilavesine devam edilen kaplamada ısı akışı en alt seviyede görünmektedir. Şekil 3.6'de kaplamalara 1 saat süre ile 300 °C ısıtıl işlem uygulandığında ise, ekzotermik reaksiyonların başladığı söylenebilir. Farklı içeriklerin farklı sıcaklıklardaki piklerin ortaya çıkması fazların oluştuğunun göstergesidir. Aynı zamanda düşük fosforlu kaplamanın, ısıtıl

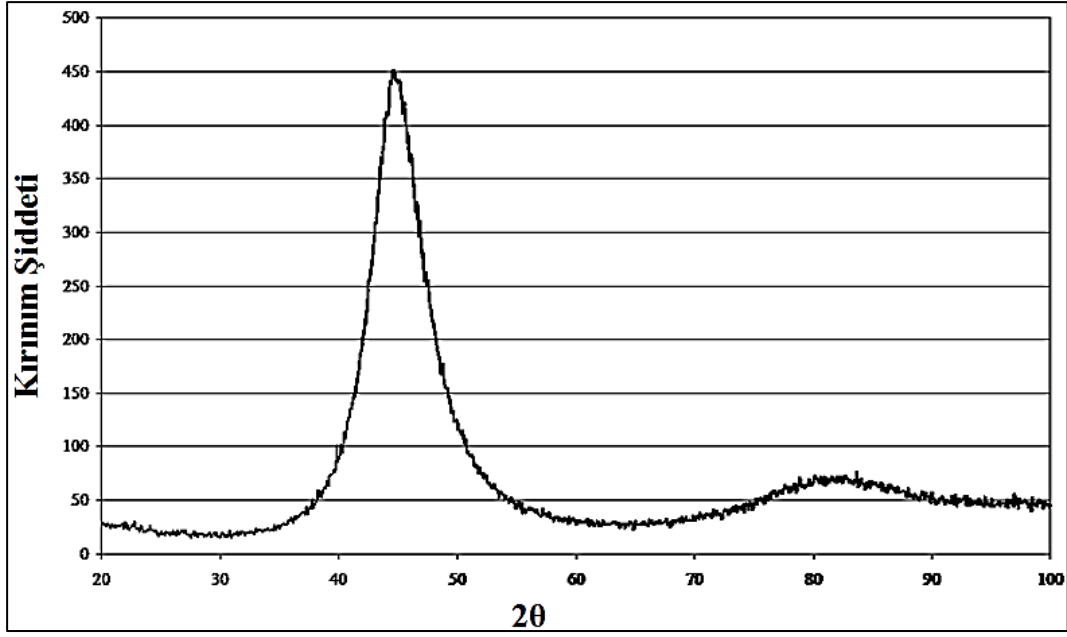
işlem uygulanmamış durumdaki gibi en yüksek sıcaklıkta reaktif olduğunu görülmektedir. Sonuç olarak fosfor içeriği ile reaksiyone girme eğilimi yada aktivasyon enerjisi ters orantılıdır. Şekil 3.7’de ise kaplamalara 1 saat süre ile 400 °C ısıtım işlemi uygulanmıştır. Burada fazlar artık tamamen kristal yapıda olduğu için ve artık reaksiyon gerçekleşmeyeceği için pik görünmemektedir [27].



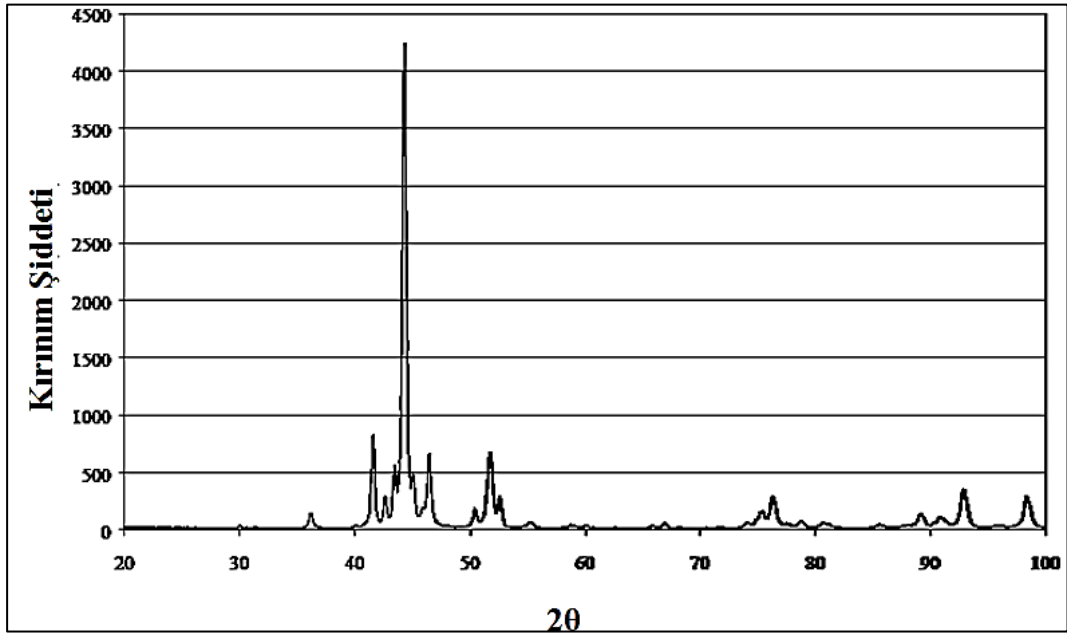
Şekil 3.5 : Akımsız Ni-P kaplamanın DSC termografiği[27].



Akımsız nikel kaplamada ısıtılmanın önemi oldukça önemlidir. Isıtılma sırasında mikroyapı değişikliğinden dolayı sertlik olmak üzere birçok özelliğinde iyileşme görülmektedir. DSC grafiklerinden sonra XRD ile değişen pikleri görmek mümkündür. Ancak bu çalışmada, asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın orta fosfor içerikli kaplaması çalışıldığı için XRD ölçümlerinde sadece bu çalışmalara önem verilmiştir. Kaplamanın XRD spektrumu geniş kırınım piki, yapının tamamen amorf yapıda oluşunu gösteriyor. Teorik olarak, atomların düzensiz dizilimi X-ray kırınımındaki geniş pikler olarak kendini ortaya koyuyor. Akımsız Ni-P kaplamanın gözlemlenen kırınım dokusu bu kaplamalar için oluşum mekanizmasının temeliyle açıklanabilir. Kaplanılan numunenin XRD ölçümleri bir tane büyük pike sahiptir 40 ila 50 ° aralıklarında bütün pikler açıkça (111) düzleminde görülüp $2\theta = 44.5255^\circ$ de nikel aittir. Nikel anafazında amorf ve mikrokristal karışımına sahiptir Daha sonra ısıtılma tabi tutulduğunda nikelin yüksek kristal yapısı (111) düzleminde $2\theta = 43.6453$ sinde belirlemektedir. Burada iyi bir kristale sahip Ni_3P yapısı ve düşük kristalite olan Ni_{12}P_5 yapısı vardır [81]. 350°C'ye ısındıktan sonra, nikel pikleri (200) düzlemde ortaya çıkmakta ve güçlenmektedir, fakat yeni bir faz gözlemlenmemektedir. 400°C'ye ısıtıldığında (111) ve (200) düzlemlerinde güçlü ve keskin nikel pikleri görünmektedir. Ni_3P fazlarından yansımalar gözlemlenmektedir, fakat bunların çoğu güçlü nikel yansımaları üst üste gelmesiyle keskinleşir. Geriye amorf fazlar kalır fakat oldukça azdır. 600°C ısıtıldığında Ni-P kaplama tamamen kristalize oluyor ve yarı kararlı ara fazlar kararlı yapıda yüzey merkezli kübik (YMK) nikel ve hacim merkezli tetragonal (HMT) Ni_3P bileşiğine dönüşür [42]. Nikel ve Ni_3P yansımaları daha da keskinleşir ve güçlenir. Ni_3P yansımaları dar alanda artış gösterir [81]. Şekil 3.8'de orta içerikli kaplamanın XRD analizi, Şekil 3.9'da 1 saat süre ile 400°C'de ısıtılma uygulandıktan sonra kaplamanın XRD analizi bulunmaktadır.



Şekil 3.8 : Akımsız Ni-P kaplamanın XRD analizi[27].



Şekil 3.9 : 1 saat süre ile 400°C ısıtıl işlem uygulanmış akımsız Ni-P kaplamanın XRD analizi [27].

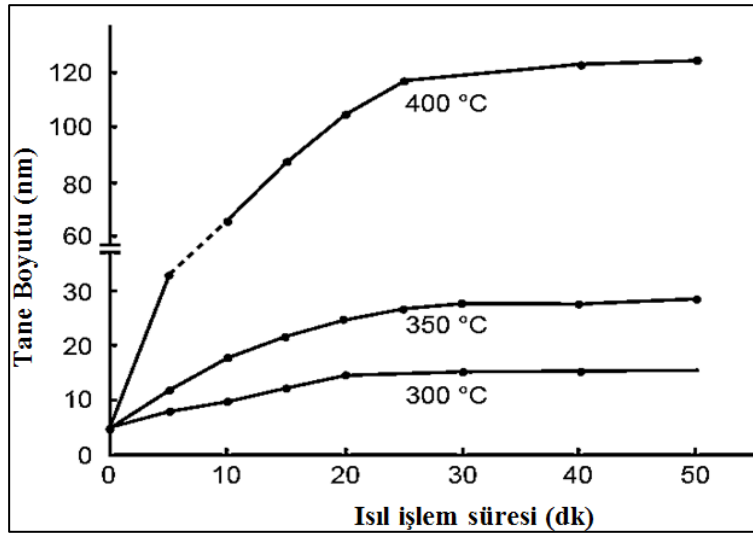
XRD analiz sonuçlarının ayrıntılı olarak kaç adet pik oluştuğu, oluşan piklerin hangi açıda, hangi yoğunlukta ve bu piklerin faz olarak karşılığı Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3. 2 : Isıl işlem (1 saat; 400 °C) uygulanmış kaplamanın XRD sonuçları.

Pik	2θ	d(A)	Şiddet	% Şiddet	Faz
1	36.394	2.4666	86	4.7	Ni ₃ P
2	36.743	5.44	30	1,6	NiP ₂
3	41,161	2,1913	34	1,9	<>
4	41,804	2,1591	448	24,6	Ni ₇ P ₃
5	42,801	2,111	117	6,4	Ni ₃ P
6	42,889	2,1069	127	7	Ni
7	43,717	2,0689	256	14,1	Ni ₃ P
8	44,52	2,0334	1820	100	<>
9	45,24	2,0027	204	11,2	Ni ₃ P
10	45,337	1,9987	156	8,6	<>
11	46,679	1,9443	292	16	Ni ₃ P
12	46,851	1,9375	188	10,3	
13	47,082	1,9286	58	3,2	Ni ₁₂ P ₅
14	50,629	1,8015	118	6,5	Ni ₃ P
15	51,554	1,7713	178	9,8	Ni
16	51,905	1,7601	513	28,2	Ni ₅ P ₄
17	52,064	1,7551	323	17,7	NiP ₂
18	52,8	1,7324	186	10,2	Ni ₃ P
19	55,406	1,6569	44	2,4	<>
20	7433	1,2751	41	2,3	Ni ₇ P ₃
21	75,206	1,2624	47	2,6	Ni ₃ P
22	75,474	1,2586	65	3,6	<>
23	76,427	1,2452	262	14,4	Ni
24	76,954	1,238	42	2,3	<>
25	77,386	1,2322	25	1,4	<>
26	80,835	1,1881	32	1,8	Ni ₂ P
27	89,25	1,0965	77	4,2	Ni ₇ P ₃
28	91,111	1,0789	45	2,5	<>
29	92,49	1,0664	49	2,7	<>
30	92,943	1,0624	313	17,2	Ni
31	93,136	1,0607	193	10,6	<>
32	97,961	1,0209	38	2,1	<>
33	98,112	1,0198	42	2,3	<>
34	98,486	1,0169	181	9,9	Ni
35	98,69	1,0153	79	4,3	<>

Kaplamalar mikro kristal nikel yüzeyinde ve (111) düzleminde çözünen fosforla süper doymuş katı çözeltidir. 1 saat 400°C ve üstünde ısıl işlem HMT Ni₃P çökelmelerini artırır [30]. Kaplamalı numunelerde kristal YMK Ni kristaller (111) düzleminde bulunmaktadır. Burada Ni fosfit yoktur ve tane boyutu yaklaşık 5±6 nm' dir. Sonuç olarak, kaplamalı malzeme eş eksenli nano boyutta kristaller bulunmaktadır. 300°C den sonra nikelin (111) ve (222) yansımaları hesaplanarak, kristal boyutu 400°C' de 10 nm'den 15 nm'ye artarken 500°C'de 45 nm' ye artar. Bu artış çökelen Ni₃P fazları ve mikro kristal nikel fazlarının tane boyutundaki artışı gösterir [42]. 350°C'de 5 dk süre ile ısıtılan numunede tane büyümesi ve Ni₃P fazlarının çökmesi görülür. Ortalama tane boyutu yaklaşık 12 nm' dir. 350°C'de 15 dk ısıtıldıktan sonra Ni kaybolur ve Ni₃P fazları birbirinden ayrılarak taneler

büyümeye ve kabalaşmaya başlar. 350°C’de tavlama süresi arttıkça, taneler yavaşça büyür ve artık ısınma süresinden bağımsızdır. Sonuç olarak 350°C’de ısınmadan sonra Ni kaplama, ortalama 28 nm tane boyutunda Ni ve Ni₃P fazları içerir. 400°C’de ısınmada, Ni kaplamanın taneleri ısınmanın birkaç dakikasında hızlıca büyür. 400°C’de 5 dakika ısıttıktan sonra ortalama tane boyutu 5 nm ile 33 nm arasındadır. Çeşitli sıcaklıklarda ısıtma süresinin işlevselliği olarak tane boyutları gözlemlendi. 400 °C’de Ni kaplamalar çok kararsızdırlar ve tane boyutları ısıtmanın ilk aşamasında hızlıca artar ve 60 dakikalık ısıtmadan sonra serbest yüzeyler tane sınırını sabitlemesiyle dengeye ulaşır. Bu noktada, nikelin yeniden kristallenmesi ve Ni₃P kabalaşması tamamlanır. 350 °C ve 300 °C’de ısıtma, tane boyutunu yavaşça artırır, maksimum nano boyutta kristal taneler (350 °C ‘de 28nm ve 300 °C’de 15 nm) kararlaştırır. Bu durum Ni₃P dağılmış partikülleri tane sınırlarına yerleşmesiyle açıklanabilir[81]. En yüksek sertlik, nano boyutta kristal nikel matrisinde Ni₃P çökeltilerin iyi dağıldığı durumda gerçekleşir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : Akımsız Ni-P kaplamalı numunenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrasında ortalama tane boyutları [84].

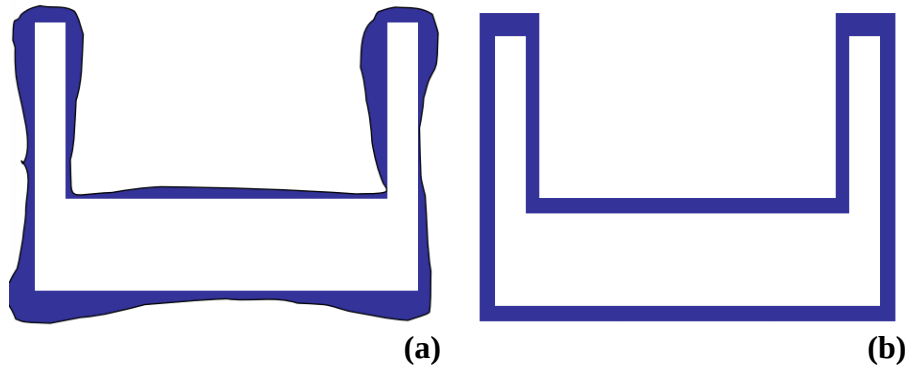
3.1.3. Akımsız nikel fosfor kaplamanın sağladığı özellikler

Uygulamada, nikel fosfor kaplamalar uniform, sert ve aşınma direnci yüksek, nispeten gevrek, ve yüksek korozyon direncine sahip malzemelerdir. Düşük sıcaklıklarda işleme tabi tutularak, yüksek seviyede çökeltme dayanımı kazandırılabilirler ve ticari sert krom kaplamalara eşit derecede aşınma direnci gösterirler. Bu özellikler kombinasyonu, kaplamayı birçok zorlu uygulama için çok

uygun bir malzeme yapmakta ve daha pahalı malzemeler veya daha az hazır halde olan alasımlar yerine kullanılmasını mümkün kılmaktadır [49].

- **Uniformluk**

Akımsız nikel fosfatın, özellikle yararlı bir özelliği, uniform kaplama kalınlığıdır. Elektro kaplama ile yapılan kaplamalarda, parça şekli ve parçanın anoda yakınlığına bağlı olarak, kalınlık önemli ölçüde değişim gösterebilir. Bu değişimler kaplamanın son performansını etkileyebilir ve kaplama sonrası ek bir son işleme gerek duyulabilir. Akımsız nikel ile parçanın yeni kaplama çözeltisi ile temastaki her kesitinde kaplama oranı ve kaplama kalınlığı aynıdır. Bir parçanın dış tarafında yarık ve kör delikler aynı kaplama miktarına sahiptirler. Sekil 3.11’de AN kaplanma ile elektrolitik kaplama kalınlıklarının karşılaştırılması verilmiştir [25].



Şekil 3.11 : Geometrik şekil yüzeyinde elektrolitik (a) ve akımsız (b) nikel kaplamanın şekilsel gösterimi [25].

- **Yapışma (yüzeye bağlanma)**

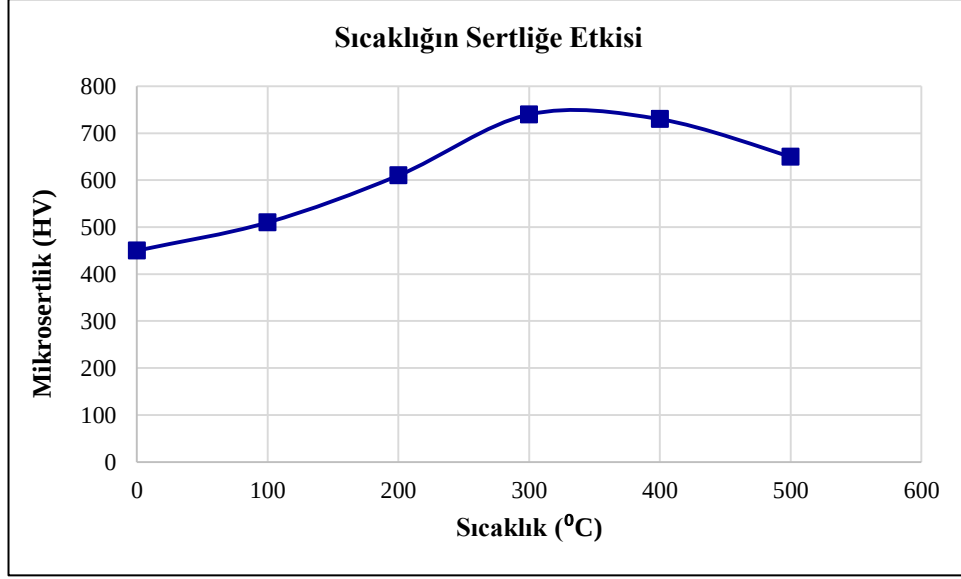
Akımsız nikel kaplamaların birçok metale yapışması mükemmeldir. Katalitik metallerle oluşan ilk yer değiştirme reaksiyonu, banyoların ortak kabiliyeti olan mikroskop altı kirleri giderebilme özelliğiyle birlikte, kaplamanın alt malzemeye mekanik bağlar ile beraber olduğu kadar, metalik bağlarla da bağlanabilmesine olanak sağlar. Düzenli temizlenmekte olan çelik veya alüminyum alt malzemelerine yapılan kaplamanın bağ dayanımının, en az, 300-400MPa olduğu bulunmuştur [25].

- **Mekanik özellikler**

Akımsız nikel kaplamaların mekanik özellikleri diğer cam tabakalarınkine benzer özelliktedir. Yüksek mukavemet, sınırlı süneklik ve yüksek bir elastik modülüne sahiplerdir. Ticari kaplamaların nihai çekme mukavemeti 700MPa'lı asar ve kaplamanın, aşırı kullanım sonunda bile deforme olmadan dayanabilmesini sağlar [66]. Akımsız nikel kaplamaların sünekliği ayrıca bileşim ile de değişim göstermektedir. Yüksek fosfor ve yüksek saflıktaki kaplamalar yaklaşık %1 ile %1.5 (uzama olarak) arası sünekliğe sahiptir. Bu, birçok mühendislik malzemesinden daha az sünek olmasına rağmen, birçok kaplama uygulaması için yeterli düzeydedir. İnce tabaka filmleri, kırılma olmaksızın kendi etraflarında tamamıyla bükülebilirler. Düşük fosforlu kaplamalarda, süneklik yüksek oranda azalır ve sıfıra yaklaşabilir [54,73]. Sertleştirme tipi ısıt işlemler, elektriksiz nikel tabakaların hem mukavemetini hem de sünekliğini azaltırlar. 220°C üzeri sıcaklıklara maruz bırakıldığında, mukavemette %80 ile %90 azalma olurken, süneklik ortadan kalkabilir [85].

- **Sertlik ve aşınma direnci**

Sertlik ve aşınma direnci birçok uygulama için çok önemli özelliklerdir. Kaplamayla beraber, akımsız nikel kaplamaların mikro sertliği yaklaşık 500 ile 600 HV arasındadır. Şekil 3.12'de bununla ilgili bir grafik bulunmaktadır. Isıl işlem bu alaşımların yaslanma sertleşmesine neden olur ve birçok ticari sert krom kaplamaya eşdeğer olan 1100HV'ye kadar yüksek sertlik sağlanabilir [23, 88]. 100 ila 500°C bir saat yapılan ısıt işlem kaplamanın mikro sertliğini etkilemektedir. 100 den 200°C'ye kadar olan ısıt işlem sadece kaplamanın altlığa yapışkanlığı etkiler ve sertlikte çok ufak değişim meydana gelirken özellikle malzemelerde herhangi bir deformasyona veya mukavemet kaybına yol açmaz [25,78]. Fakat 200°C üstündeki ısıt işlem Ni_3P and $Ni_{12}P_5$ fazlarının oluşumundan dolayı 400°C'ye kadar mikro sertliği artırır [83]. Isıl işlem sıcaklığının 500°C'ye kadar artmasıyla sertlik değerleri düşer. Yüksek sertlik özelliğinden dolayı AN kaplamanın aşınmaya ve erozyona karşı direnci, ısıt işlem görmüş ve görmemiş her durumda gayet yüksektir [21].



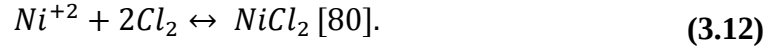
Şekil 3.12 : Akımsız Ni-P kaplamanın farklı sıcaklıklarda ısıtılma sırasında mikro sertlik değerleri [61].

Akımsız kaplamalı malzemelerin sertliği fosfor içeriği azalmasıyla artar. Fosfor içeriğine bağlı olarak sertlik değerleri HV_{0,1}'de 500 ile 700 değerleri arasında değişir [66,69,70]. Düşük fosfor içerikli kaplamalarda yüksek sertlik değerlerinin nedeni iç gerilmelerdir [65]. Çalışmalar sertlik arttıkça kristalizasyon boyunca ara yer Ni₃P kararlı fazların ve ince Ni kristallerin oluştuğunu gösteriyor [88,89]. İnce Ni₃P fazları sertleştirme etkisinden dolayı yüksek mukavemet ve kayma modülüne sahiptir [66,68]. Başka çalışmalar ise çökelen ince tanelerin (Ni ve Ni₃P) ve hataların artan miktarı sertliğe sebep olmaktadır

- **Korozyon direnci**

Akımsız nikel, esas malzemeyi çevreden ayırarak koruyan bariyer bir kaplamadır. Amorf yapısı ve pasifliğinden dolayı, kaplamanın korozyon direnci mükemmeldir ve çoğu ortamda, saf nikel veya krom alaşımlarına üstündür. Amorf alaşımlar, tane veya faz sınırlarından bağımsız olmaları ve üzerlerinde oluşup yüzeylerini pasifize eden camsı filmlerden dolayı eşdeğer polikristalin malzemelere göre daha yüksek aşınma direncine sahiptirler [23,88,89]. Bir akımsız nikel kaplamanın korozyon direnci, bileşiminin de bir fonksiyonudur. Çoğu kaplama doğal olarak pasiftir ve birçok ortamda aşındırmaya karşı çok dirençlidir. Bununla birlikte, pasiflik dereceleri ve

korozyon dirençleri, fosfor kapasiteleri ile önemli derecede etkilidir. %10'dan fazla fosforlu alarımalar, daha az fosfor içerenlere göre aşındırmaya karşı daha dirençlidirler Bu kaplamalar asidik ortamlarda daha etkilidir [25,88,89]. Eşitlik 3.12' de görüldüğü gibi NaCl gibi korozif bir ortamda olduğunda Cl kolaylıkla Ni-P kaplamalı yüzeye adsorbe olmayı tercih ederek su moleküllerindeki oksijenle yerdeğıştirir ve NiCl₂ oluşturur.



Akımsız Ni-P kaplama bazı boşluklara sahip olur. Klorür iyonları çukurcuk korozyonuna neden olan bu boşluklara doğru penetrasyon gerçekleşir. Sonuç olarak NiP kaplama daha sıkı ve kusursuz olması beklenir[90].

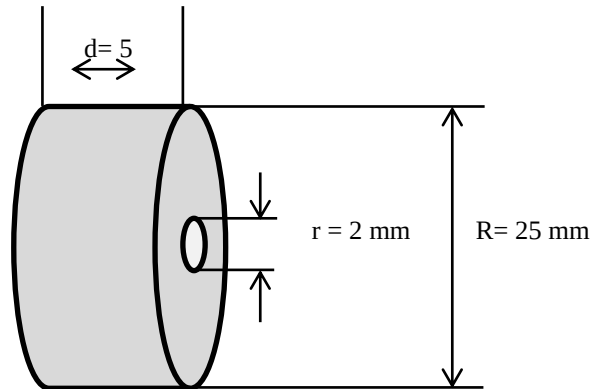
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde süreç boyunca yapılan çalışmaların detaylarıyla ilgili bilgiler verilmektedir. Bu detaylar, çalışmaları hangi koşullarda ve ne amaçla yapıldığını, deneylerde hangi cihazlar, kimyasallar kullanıldığı gibi teknik bilgiler yer almaktadır. Çalışmanın amacı asidik akımsız nikel kaplama olduğu için öncelikle kaplama için ön hazırlıklar ve sonraki işlemlerle ilgili konulara değinilmiştir. Kaplama için ön işlemler ve banyonun hazırlanması kaplamanın ilk adımlarıdır. Daha sonra bu çalışmanın amacı doğrultusunda azot difüzyonunu önleyebilecek kaplama kalınlığının belirlenmesi, bu kaplama kalınlığı için süre, kullanılan kimyasal miktarı, pH, sıcaklık ve yüzey pürüzlülüğü gibi kaplamanın kalitesini artırıcı parametrelerden bahsedilmiştir. Kaplamadan sonraki süreç azot difüzyonudur. Bununla ilgili grafikler ver bilgileri verilmiştir. Son olarak, kaplamalı numune üzerine uygulanan nitrasyonun numune üzerinde etkilerini incelemek için yapısal karakterizasyonu (optik ve elektron mikroskop, XRD), mekanik testleri (sertlik, çizik testi) ve korozyon testi yapılmıştır.

4.1. Asidik Akımsız Nikel Fosfor Kaplama İşlemi

4.1.1. Asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın ön işlemleri

Asidik akımsız nikel fosfor kaplama yapılmadan önce kaplanacak olan malzemenin (50CrMo4) kaplanmaya hazırlanması gerekmektedir. Kaplamanın ön işlemlerinde yüzeyle ilgili işlemler esas alınmıştır. Öncelikle kaplanacak olan malzeme taşlama gibi özel mekanik işlemlerden geçmiştir. Numunenin boyutları Şekil 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1 : 50CrMo4 malzemesinden hazırlanan numunenin şekilsel gösterimi.

Ön işlemler ve kaplama sırasında numunenin tüm yüzeylerinin (tamamının) beher içine girmesi gerekir. Bu sebeple ortasındaki delikten misina ipi geçirilerek beherin tam ortasına gelecek şekilde içine daldırılmış ve sabitlenmiştir.

Ön işlemlerin her aşamasında en iyi temizlemeyi sağlamak için ısıtmalı ultrasonik banyo ve her durulama aşamasında iyonize yada saf su kullanılmıştır. Ön işlemler ve parametreleri sırasıyla şu şekildedir:

- i. **Yüzey Temizleme ve Durulama:** Yüzey temizleme işlemi ilk ve en önemli adımdır. Kaplama içi gerekli ön işlemlerde öncelikle malzemenin temizlenmesi gelmektedir. Malzemenin yüzeyi temiz olmaması demek hem iyi bir yüzey aktifliğinin hem de iyi bir kaplamanın olmayacağını göstergesidir. Yüzey temizleme işlemi yada yağ alma işlemi olarak da adlandırılabilir. Aseton numune yüzeyinin temizlemek için güçlü bir organik çözüldür. Bu işlem 5 dakika süre ile asetona daldırılarak yapılmıştır. Ardından 1 dakika süre ile saf suda durulanmıştır. Durulamadan sonra numunenin üzerinden süzölen suyun kesik kesik olması numunenin yeterince temizlenmemiş olduğunu göstermektedir. Yeterli olmayan numunelerde daha sonra leke, pürüzlülük problemleri yasanabilir ve sonraki adımları da etkileyebilir. Bu sebeple yıkama esnasında tüm numuneler kontrol edilmiştir.
- ii. **Yüzey Aktifleştirme ve Durulama:** Malzemenin yüzeyi temizlendikten sonra asitleme yani yüzey aktifleştirme işlemi yapılır. Yüzey aktifleştirmenin amacı yüzeyde aktif hidrojen atomlarının bulunmasıyla kaplamanın daha hızlı ve etkili bir sonuç vermesini sağlamaktır. %37,5 HCl asit çözeltisinden %15 HCl asit çözeltisi hazırlanarak 30 s ile yüzey aktifleşme işlemi uygulanmıştır. Ancak bu işlem hem 50-60 °C sıcaklıkta hem de ultrasonik olarak yapılarak kaplamanın verimliliği artırılmıştır. Yüzey temizleme işleminden sonra aynı ultrasonik cihazda 50-60 °C ye kadar ısıtılmış saf su kullanılarak 1 dakika süre ile durulama işlemi yapılmıştır.

4.1.2. Akımsız nikel fosfor kaplama banyosunun hazırlanması

Asidik akımsız nikel fosfor kaplamanın banyosu için iki temel kimyasal mevcuttur. Bunlardan biri nikel kaynağı, diğeri ise fosfor kaynağı kimyasallardır. Bu çalışmada Elnico 571 ticari kimyasalları kullanılmıştır. Ortalama %5-9 fosfor içeren, yüksek kaplama hızına sahip, oldukça parlak ve çalışması esnasında yüksek performans

sergileyen Elnico 571 akimsiz nikel, yüksek sıcaklıkta dengesini koruyabilen, metal ve metal olmayan malzemeler üzerinde homojen kaplanabilen özellikte kimyasal kaplama prosesini gerçekleştirir. Kaplama banyosunda kullanılan Elnico 571A, nikel kaynağı olup sıvı ve yeşil renktedir, Elnico 571B ise fosfor kaynağı olup sıvı ve beyaz renktedir. Çizelge 4.1’de kuruluştaki kullanılan kimyasalların ismi, amacı ve önerilen miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1 : Kullanılan kimyasalların kullanım amacı ve miktarı [91].

Kimyasallar	Amaç	Önerilen Miktar
Elnico 571 A	Nikel Kaynağı	80 ml/L
Elnica 571 B	Fosfor Kaynağı	80ml/L
Saf Su	Seyreltici	840ml/L
Amonyak	pH Düzenleyici	-

Asidik akımsız nikel kaplamadan başarılı sonuç alabilmek için kaplama çalışma şartlarının düzenli olarak kontrol altında tutulması gerekir. Kontrol parametreleri;

- pH
- Sıcaklık
- Karıştırma
- Kimyasal ilaveleri

Banyonun çalışma prensiplerini etkileyen bu kontrol parametreleri pH 4.5-5.5 (optimum 4.8-5.3), sıcaklık 82-92°C (optimum 85-95°C), karıştırma mekanik-orta derecede ve kimyasal ilaveler önerilen miktarlarda olmalıdır.

Kaplama banyo solüsyonun hazırlanması için Çizelge 4.1’deki kuruluş miktarları banyo hacmine göre hesaplanılmıştır. Beher ilk önce yarısı iyonize yada saf su ile doldurulmuştur. Yüksek verim alınması için iyonize yada saf su kullanılmıştır. Daha sonra sırasıyla Elnico 571A ve 571B hesaplanan miktarlara göre behere ilave edilmiş, karıştırılmıştır. Kalan kısım tekrar iyonize yada saf su ile doldurulmuş ve tekrar karıştırılmıştır. Banyonun karıştırılmasını ve ısıtılmasını sağlamak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, pH kontrolü için de pH metre kullanılmıştır. Banyo hazır halde geldikten sonra optimum çalışma sıcaklığın ulaşıncaya kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıyla ısıtılmış ve ısınma sürecinde banyo hacminin homojen ısınabilmesi için arada karıştırılmıştır. Karıştırmanın ortalama hızı 200rpm yeterli görülmüştür. Aynı

zamanda banyonun optimum sıcaklığa yaklaştığında kalibrasyonlu pH metre ile banyonun pH değerleri kontrol edilmiştir. Banyonun ilk kuruluşunda pH değeri düşüktür. Yükseltmek için hacimce %50 civarında sulu amonyak hazırlanılmıştır. pH değerini kontrollü ayarlamak çok dikkat gerektiren bir iştir. Bu sebeple yavaş yavaş ve kontrollü olarak pH değeri optimum duruma gelinceye kadar sulu amonyak ilave edilmiştir. Şekil 4.2’de banyonun kurulumu gösterilmektedir.



Şekil 4. 2 : Akımsız nikel fosfor kaplamanın hazır banyo kurulumu.

4.1.3. Kaplama kalınlığının belirlenmesi

Kaplama kalınlığının belirlenmesi, azot difüzyonunu önlemek için ilk adımdır. Bu arada amaç nitrasyonu önlemek için belirlenilen ortam konsantrasyonun en yüksek olanı yani $K_N=2$ nitrasyon kullanılarak en derine difüze olabilecek azotu engelleyen optimum kaplama kalınlığını belirlemektir. Azot difüzyonunu engelleyebilecek optimum kaplama kalınlığının, nitrasyon parametrelerine göre ne olması gerektiği ile ilgili literatür araştırmalarında herhangi bir bilgiye rastlanılmamaktadır. Bu sebeple kaplama kalınlığının belirlenmesi için bir ön çalışma yapılmıştır. Öncelikle 5, 10, 15 ve 20 dakika farklı sürelerde uygulaması kaplama yapılmıştır. Ancak kaplamayı sağlayan kimyasallar, bu çalışmada kullanılan ticari kaplama kimyasallarıyla aynı değildir. İçinde yine nikel ve fosfor içerikli toz kimyasallar kullanılarak kaplama kalınlığı elde edilmeye çalışılmıştır. Kaplama sonrasında ortam konsantrasyonu $K_N=2$ nitrasyonu uygulanmıştır. Kaplamalı ve nitrasyonlu

numunelerde azot difüzyonunun olup olmadığını anlamak için optik görüntülerine bakılmış, daha sonra nitrasyon öncesi ve sonrası olmak üzere sertlik değerleri karşılaştırılmıştır. Numunenin mikroyapı görüntüleri LEICA DM 4000M model düz tip mikroskoba bağlı çalışan LASV4.2 yazılımı yardımıyla alınmıştır. Optik görüntüde hem nitrasyonun oluşturabileceği beyaz tabaka ve difüzyon tabaka görüntülerine bakılmıştır. Ancak öncesinde beyaz ve difüzyon tabakayı görmek için dağlama işlemleri farklı kimyasallarla yapılmaktadır. Beyaz tabaka için %2 nital (nitrik asit ve alkol karışımı çözelti) ile difüzyon tabaka için adler solüsyonu ile dağlanılmıştır. Adler solüsyonun içinde bakır amonyum klorür, hidroklorik asit, sulu demir klorür ve saf su bulunmaktadır. Sertlik testinde ise Schimadzu marka cihaz kullanılmış, nitrasyon öncesinde ve sonrasında sertlik değerleri karşılaştırılmıştır.

4.1.4.Süre ve kimyasal parametrelerinin belirlenmesi

Uygun kaplama kalınlığının olması için kimyasalların en uygun miktarı ve numunenin banyo içinde kalma süresi ikinci önemli parametredir. Bunu belirlemek için nikel ve fosfor bazlı kimyasalların, önerilenin alt ve üst sınırları 60'sar ml/L, 80'er ml/L ve 100'er ml/L kullanılarak miktarsal olarak 3 tip solüsyon hazırlanmıştır. Her tip solüsyon için kaplama süreleri 10, 15, 20 ve 25 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplama süresince sıcaklık ve pH değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : Çizelge 4.2 : Kaplama için 60’şar ml/L, 80’er ml/L ve 100’er ml/L hazırlanan solüsyonlarının 10, 15, 20 ve 25 dakika kaplama süresi boyunca pH ve sıcaklık değerleri.

Kimyasal Miktarı	Nikel Bazlı Kimyasal==> 60 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 60 mL/L								Nikel Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L								Nikel Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L								
Süre (t)	10		15		20		25		10		15		20		25		10		15		20		25		
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	
Kaplama Süresi (dakika)	1	5,6	91	5,5	91	6	93	5,7	90	5,5	94,9	5,2	92,1	5,2	97	4,8	92	5,0	85	4,9	97	5,2	85	5,8	90
	5	5,6	86	5,5	86	5,9	89	5,6	90	5,3	90,3	4,9	92,5	5,1	97	4,8	91	4,9	91	4,8	95	5,2	85	5,8	85
	10	5,5	85	5,4	86	5,9	87	5,5	88	5,3	91,3	4,8	94,9	5,1	89	4,7	94,3	4,9	94	4,8	95	4,9	86	5,6	88
	15	-	-	5,4	91	5,5	93,4	5,3	93	-	-	4,8	95,3	4,9	87	5,5	90,5	-	-	4,6	89	4,9	91	5,4	92
	20	-	-	-	-	5,2	94	4,9	93	-	-	-	-	4,8	88	5,1	90	-	-	-	-	4,8	90	5,3	94
25	-	-	-	-	-	-	4,8	93	-	-	-	-	-	-	5,1	90	-	-	-	-	-	-	5,1	89,7	

4.1.5. Kimyasal miktarı, kaplama süresi, sıcaklık ve pH parametrelerinin değerlendirilmesi

Kimyasal miktarın, kaplama süresinin, pH ve sıcaklık parametrelerinin doğru bir şekilde uygulanması, kaplama kalitesini belirler. Kimyasal miktarı ve kaplamanın süresi kaplama kalınlığına göre ayarlanırken, pH değerinin asidik ve sıcaklık değerlerinin de yüksek olması gerekmektedir. Bölüm 4.1.4’de kimyasal miktarı ve süre parametreleri incelenmiştir. Belirlenen parametreleri kullanarak kimyasal miktarı 80ml/L ve 100ml/L kullanılmaya devam edilmiştir. Ancak süre, 10 dakika yeterli görülmesine rağmen daha kısa sürede belirlenen kaplama kalınlığına ulaşıp ulaşılmayacağı incelenmek için 5 dakika ve 10 dakika kaplama süresi denenmiştir. Kimyasal banyo hızının en verimli olduğu pH değeri 4-6 ve sıcaklık da 82-92 °C arasındadır. Ancak bu değerleri kullanmak için öncelikle pH ve sıcaklık değerlerinin alt ve üst sınırları denenmiştir. pH değeri için 2-4, 4-6 ve 6-7 olarak belirlenirken sıcaklık değeri için 72-82°C, 82-92°C ve 92-102°C aralıklarında denemeler yapılmıştır. pH değerlerine göre kimyasal miktarı, sıcaklık ve kaplama süreleri Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.3 : 5 dakika süre ve 80ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.

Nikel Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L																		
Süre (dakika)	5 dakika																	
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
	2-4	72-82	2-4	82-92	2-4	92-102	4-6	72-82	4-6	82-92	4-6	92-102	6-7	72-82	6-7	82-92	6-7	92-102
Parametre	3,04	78,4	2,71	85,3	3,41	96,3	4,72	81,2	4,91	89,1	4,67	96,3	6,34	81,5	6,39	90,3	6,71	92,9
Değerleri	3,05	77,4	2,83	83,0	3,43	97,8	4,74	79,3	4,88	84,5	4,83	96,2	6,36	80,9	6,45	88,1	6,78	96,5
	3,05	77,4	2,85	87,6	3,42	95,8	4,75	78,3	4,93	85,5	4,85	96,4	6,35	81,4	6,43	87,6	6,66	98,2
	3,05	78,1	2,84	88,5	3,44	95,2	4,75	77,6	4,75	86,2	4,75	96,9	6,37	79,3	6,48	86,8	6,62	97,8

Çizelge 4.4 : 10 dakika süre ve 80ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.

Nikel Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 80 mL/L																		
Süre (dakika)	10 dakika																	
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
	2-4	72-82	2-4	82-92	2-4	92-102	4-6	72-82	4-6	82-92	4-6	92-102	6-7	72-82	6-7	82-92	6-7	92-102
Parametre	3,09	76,1	3,23	85,8	3,21	96,5	5,27	75,6	4,79	85,2	5,33	95,6	6,62	75,3	6,40	91,5	6,54	93,5
Değerleri	3,12	77,5	3,17	84,5	3,28	94,6	5,22	73,5	4,65	89,8	5,16	97,4	6,59	76,2	6,49	85,8	6,42	95,4
	3,13	78,8	3,25	83,7	3,25	94,7	5,17	78,8	4,69	90,7	5,28	96,3	6,58	80,2	6,45	85,2	6,38	96,2
	3,17	76,6	3,22	85,6	3,21	95,8	5,12	82,1	4,72	80,4	5,31	92,4	6,52	81,8	6,46	85,6	6,45	97,9

Çizelge 4.5 : 5 dakika süre ve 100ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.

Nikel Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L																		
Süre (dakika)	5 dakika																	
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
	2-4	72-82	2-4	82-92	2-4	92-102	4-6	72-82	4-6	82-92	4-6	92-102	6-7	72-82	6-7	82-92	6-7	92-102
Parametre	3,37	75,5	3,23	88,3	3,12	943	4,71	83,1	4,75	85,5	4,76	95,2	6,29	80,8	6,12	86,4	6,32	96,4
Değerleri	3,12	75,8	3,28	83,5	3,02	96,7	4,61	82,5	4,75	86,4	4,79	95,8	6,34	79,6	6,29	85,1	6,30	98,3
	3,23	77,4	3,24	82,7	3,02	98,1	4,82	79,7	4,70	88,9	4,87	95,6	6,33	78,4	6,28	86,4	6,31	98,34
	3,17	78,6	3,21	82,5	3,01	98,4	4,80	79,5	4,75	90,6	4,81	95,3	6,31	76,1	6,56	87,2	6,38	98,53

Çizelge 4.6 : 10 dakika süre ve 100ml/L kimyasal kullanılarak kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama süreleri boyunca pH ve sıcaklık değerleri.

Nikel Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal ==> 100 mL/L																		
Süre (dakika)	10 dakika																	
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
	2-4	72-82	2-4	82-92	2-4	92-102	4-6	72-82	4-6	82-92	4-6	92-102	6-7	72-82	6-7	82-92	6-7	92-102
Parametre	3,16	76	3,31	82,9	2,98	95,7	4,61	80,1	4,62	86,3	4,46	93,8	6,74	83,5	6,63	88,4	6,64	92,1
Değerleri	3,25	77,4	3,28	85,6	3,03	95,4	4,65	79,3	4,59	86,9	4,67	97,4	6,24	79,9	6,62	85,4	6,63	92,3
	3,26	73,7	3,34	87,1	3,01	95,3	4,66	80,5	4,51	87,3	4,59	95,4	6,33	78,5	6,61	88,5	6,59	96,2
	3,28	77	3,35	87,7	3,02	95,6	4,67	79,8	4,55	89,1	4,66	95,5	6,36	76,4	6,57	88,8	6,58	97,8

4.1.6. Pürüzlülüğün kaplama hızına etkisi

Kaplama için kimyasal miktarı, kaplama süresi, uygun pH ve sıcaklık parametrelerinin dışında kaplamayı etkileyen diğer bir parametre ise yüzey pürüzlülüğüdür. Çizelge 4.7’de belirlenen parametrelerde yüzey kalitesinin önemi incelenmiştir. Numuneler genel bir taşlama işleminden sonra iki gruba ayrılarak biri hiçbir parlatma işlemi yapılmadan diğeri ise 120, 240, 320, 400,600, 800, 1000, 1200 ve 2500 gridlik SiC zımparalama kağıtlarıyla zımparalama ve parlatma işlemleri yapılarak 80ml/L ve 100ml/L de 10 dakika süre ile kaplama yapılmıştır. Kaplama yapıldıktan sonra Veeco Dektak 6M model pürüzlülük cihazı ile yüzey pürüzlülüğünün R_a , aritmetik ortalama pürüzlülük değerleri, ölçülmüştür.

Çizelge 4.7 : Numune yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalınlığına etkisi ve sonuçları.

Kimyasal Miktarı	Nikel Bazlı Kimyasal → 80 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal →80 mL/L				Nikel Bazlı Kimyasal → 100 mL/L; Fosfor Bazlı Kimyasal →100 mL/L			
	10 dakika				10 dakika			
Süre								
Pürüzlülük	0,502		0,082		0,528		0,086	
Parametre	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)
Parametre Değerleri	4,92	91	4,8	91	4,8	85	4,6	91,1

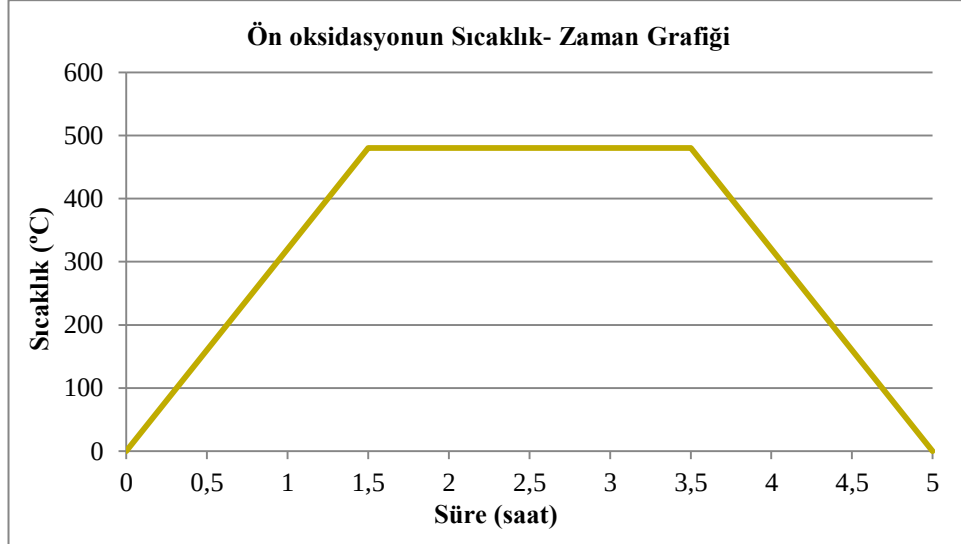
4.2. Kaplama Sonrası İşlemler

Kaplamadan sonra 4 grupta incelenen nitrasyon işlemlerinin alt ve üst ortam konsantrasyon sınırı belirlenmiştir. Nitrasyon yüzey işlem prosesi olduğu için yüzeyin olabildiğince temiz olması mutlak şartlarından biridir. Bu sebeple tüm numuneler kimyasal yolla temizlenmiş ve temizleme işleminden sonra numuneler nitrasyon için fırına sokulmuştur. Bu işlem belirlenen 2 gruba yapılırken, diğer 2 gruba da kaplamaya daha fazla azot difüze etmek ve yüzeyi temizlemek amacıyla ön oksidasyon yapılmış, sonra belirlenen ortam konsantrasyonlarında nitrasyon yapılmıştır.

4.2.1. Ön oksidasyon

Nitrasyondan önce daha fazla azot difüzyonunu yapacak olan ön işlemin grafiksel gösterimi Şekil 4.3’te gösterilmiştir. Temizleme işleminden sonra ısıtma işlemi ön oksidasyon işlemi yapılmıştır. Ön oksidasyon, yüksek sıcaklıkta (480°C) ortama hava gönderilerek metal yüzeyinde nitrasyonu engelleyebilecek yağları, organik kalıntı

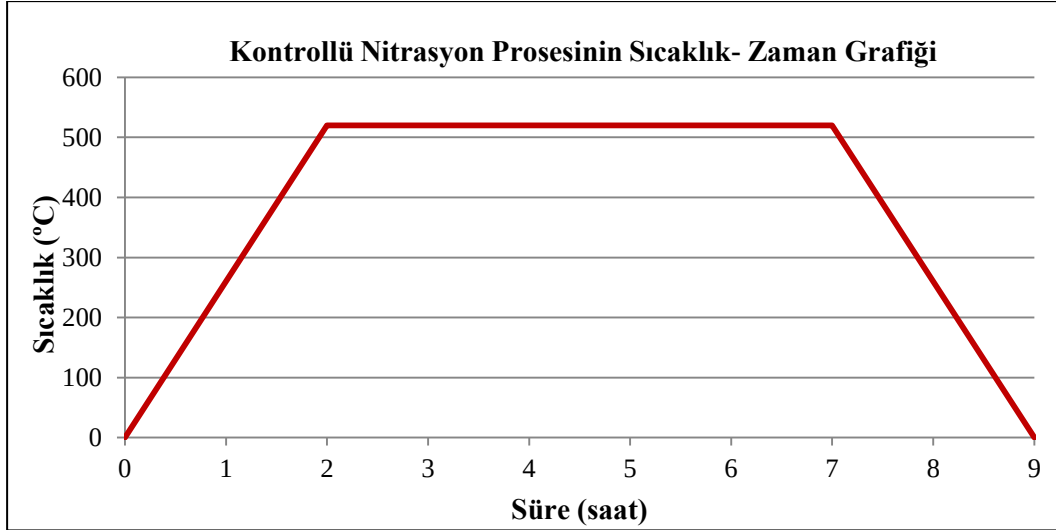
maddeleri vs. yakarak yüzeyi temizlemektedir. Temiz olan yüzey, azot gazının metal yüzeyinden daha derine difüze olmasını sağlar. Sıcaklık 1,5 saatte 480°C'ye kadar çıkıp 2 saat boyunca bu sıcaklıkta kalmıştır. Soğuma işlemi de 1,5 saat sürmektedir. Toplamda 5 saatlik bir prosestir.



Şekil 4. 3 : Ön oksidasyonun ısınma, bekleme ve soğuma aşamalarının grafiksel gösterimi.

4.2.2. Nitrasyon

Nitrasyon işlemi ortam konsantrasyonuna göre alt ve üst sınır belirlenmiştir. Kaplamasız ve kaplamalı numunelere, ortam konsantrasyonu 0,4 ve 2 olan kontrollü nitrasyon işlemleri yapılmıştır. Nitrasyon boyunca amonyak kullanılmış ve amonyak ayrışarak H_2 gazı ortamdan çıkarken azot ortamda kalarak numunelere difüze olmuştur. Ortam konsantrasyonu 0,4 ve 2 olan kontrollü nitrasyon prosesi boyunca 2 saat ısınma, 5 saat nitrasyon ve 2 saat soğuma olmak üzere toplamda 9 saatlik bir prosestir. Kontrollü nitrasyon için ısınma, yüzeye difüze olma ve soğuma aşamalarının grafik gösterimi Şekil 4.4'teki gibidir.



Şekil 4.4 : Kontrollü nitrasyonun ısınma, bekleme ve soğuma aşamalarının grafiksel gösterimi

4.2.3. Isıl işlem

Isıl işlem sadece kaplamalı numunelere uygulanmıştır. Nitrasyonla aynı koşullar olması için ısıtma işlemi 2 saat ısınma, 5 saat bekleme ve 2 saat soğuma olarak ayarlanmıştır. Amaç, azotlu ve azotsuz ısıtma boyunca sertlik değerlerindeki değişimi gözlemlemektir. Isıl işlem için Nabertherm fırın kullanılmıştır.

4.3. Yapısal Karakterizasyon

Tüm bu çalışmalar sonucunda 9 farklı grup numune elde edilmiştir. Bu numuneleri karşılaştırma yapmak için temel yapısal karakterizasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Kaplamalı numunelerde, TESCAN marka VEGA XMH model REM cihazı yardımıyla SEM yüzey görüntüleri alınıp EDX analizleri yapılmıştır. EDX analizlerinde istenilen nikel ve fosfor oranı sağlandığı belirlendikten sonra numuneler %2 nital ile dağlanarak LEICA DM 4000M optik cihaz yardımıyla kaplama kalınlıklarının belirlenen aralıklarda olup olmadığı incelenmiştir. Yine aynı optik cihazla kaplamasız ve kaplamalı tüm nitrasyonlu numunelere azotun difüze olup olmadığını incelemek için beyaz ve difüzyon tabakalarına bakılmıştır. Beyaz tabakalara bakarken %2 nital ile dağlanırken, difüzyon tabakasına bakılırken adler solüsyonu ile dağlanmıştır. Kaplamalı ve nitrasyon yapılmış numunelerin optik cihazdaki görüntülerini teyit etmek için TESCAN marka VEGA XMH model REM cihazı yardımıyla yanal yüzeyden elemental haritalanma yapılarak nikel (Ni), fosfor (P) ve azot (N) elementlerinin varlığına bakılmıştır.

4.4. Mekanik Testler

4.4.1. Sertlik ölçümleri

Sertlik ölçümleri, optik ve SEM görüntülerinden sonra azot difüzyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini gösteren mekanik testtir. Sertlik ölçümlerinde Shimadzu marka sertlik cihazı kullanılmıştır. Kaplamalı ve kaplamasız tüm numunelerin sertlik ölçümleri iki durumda yapılarak sonuçları karşılaştırılmıştır. İlk olarak yüzeyden 50 gram ile 2000 gram arasında değişen farklı yüklerle 10 saniye sertlik uygulanılmıştır, daha sonra aynı numunelerin yanal yüzeyinden 50'şer μm uzaklaşarak sertlik ölçümlerine bakılmıştır.

4.4.2. Çizik testi

Çizik testinde CSM Intstruments marka cihaz kullanılmıştır. Testten önce, malzemenin yüzeyine yapılacak olan aşınmanın kuvvetin ve uygulanacak kuvvetin ne kadar mesafe devam edeceğinin belirlemek önemlidir. Daha sonra malzeme yüzeyinde en pürüzsüz, en az deforme olan kısmını bularak cihaza yerleştirilir. İşlem başlatılarak test tamamlanır. Bu işlem beş kez tekrarlanarak ortalama bir değer alınır. Çizilege 4.8'de çizik testinin çalışma koşulları bulunmaktadır.

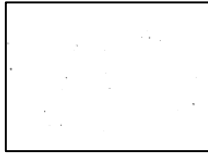
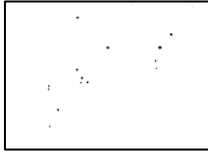
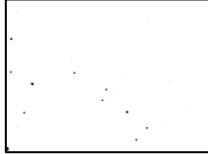
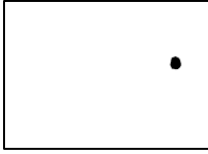
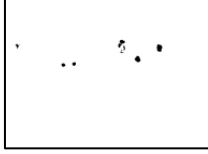
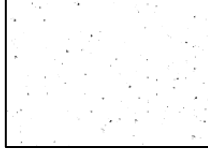
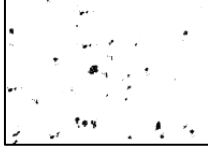
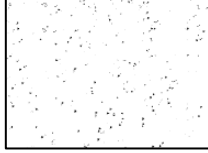
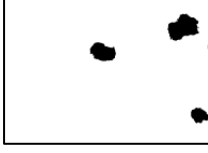
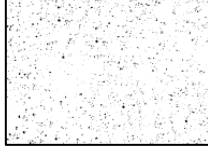
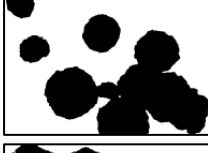
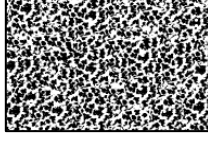
Çizilege 4.8 : Çizik testinin çalışma koşulları.

Çizik Testi Koşulları	
Başlanılan Yük (N)	0,03
Sonlanan Yük (N)	30
Yüklem Hızı (N/dk)	29,97
Hız (mm/dk)	5
Uzunluk (mm)	5
Akustik Emisyon Duyarlılığı	7
İzaçar Türü	Rockwell
İzaçar Seri Numarası	Q-254
İzaçar Malzemesi	Elmas
İzaçar Yarıçapı (μm)	200

4.5. Korozyon Testi (Tuz Püskürtme Deneyi)

Korozyon testi, sadece kaplamalı numunelere uygulanmıştır. Kaplamalı numuneler farklı uygulamalardan sonra korozyon dirençleri ölçülmek amaçlanılmıştır. Ericson Marka tuz püskürtme cihazı kullanılarak ağırlıkça %5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Tuzlu suyun pH değeri 6-7 arasındadır ve iletkenliği de 75 ± 10 $\mu\text{s/cm}$ 'dir. Tuzlu suyun bu değerler arasında olması gerekmektedir. Tankın içinde sekiz farklı bölgeden basınçla tuzlu su püskürtülür ve zamanla tuzlu su buharı oluşturulur. Numuneler tankın içine eğimli olarak yerleştirilerek her açıdan tuzlu buharına maruz bırakılmıştır. Deney 35°C sıcaklıkta ve 30 psi (1,77 bar) basınçla 10 saat boyunca devam etmiştir. Korozyon testinin değerlendirilmesi ASTM D610-08 standartlarına göre yapılmıştır. Çizelge 4.9'da bu standartla ilgili koşullar yer almaktadır.

Çizelge 4.9 : ASTM D10-08 standartına göre paslanma çeşitlerine göre derecesi, paslanma alan yüzdesi ve şekilsel gösterimi [92-93].

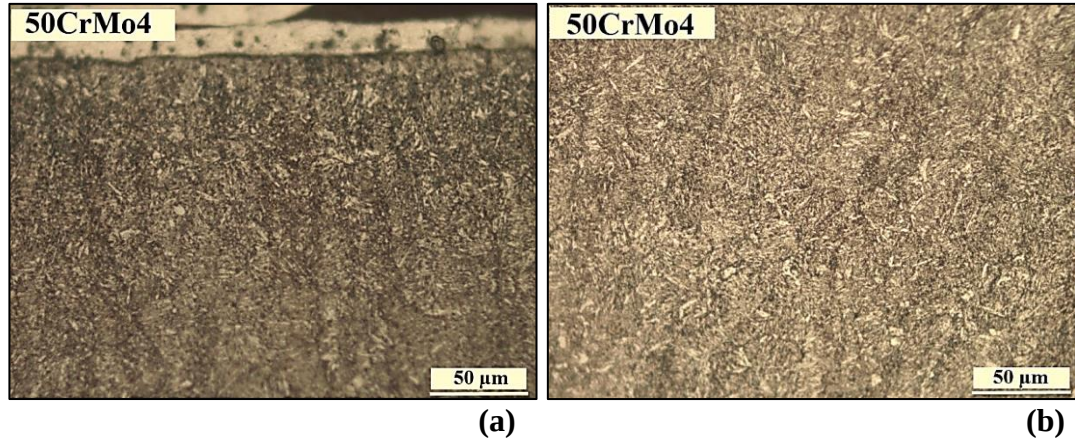
ASTM No: D610 – 08: Kaplamalı Çelik Yüzeylerde Paslanma Dereceleri İçin Standart Metot				
Paslanma Derecesi	Yüzdece Paslanma Alan Aralıkları	Benek Şeklinde Paslanma	Genel Paslanma	Bölgesel (Nokta) Paslanma
10	< %0,01	-	-	-
9	>%0,01 < %0,03			
8	>%0,03 < %0,1			
7	>%0,1 <%0,3			
6	>%0,3 <%1			
5	>%1 <%3			
4	>%3 <%10			
3	>%10 <%16			
2	>%16 <%33			
1	>%33 <%50			
0	>%50	-	-	-

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu bölümde asidik nikel fosfor kaplamanın parametrelerinin, kaplama sonrası işlemlerin ve mekanik testlerin sağladığı sonuçlar tartışılacaktır. Deneysel Çalışmalar bölüm 4’de sırasıyla sonuçlar verilecektir.

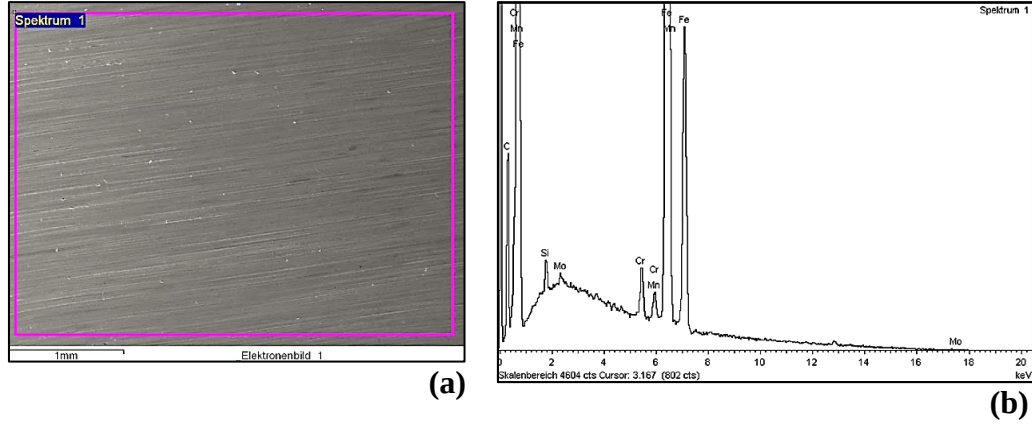
5.1. Altlık Malzeme Özellikleri

Otomotiv sektöründe yüksek basınca dayanıklı ürünün malzemesi 50CrMo4 temperlenmiş çeliktir. Kaplama yapılmadan önce altlık malzemesi olan 50CrMo4’ün yanal kesintisinden ve yüzeyden optik görüntüsü alınmıştır (Şekil 5.1). Optik görüntüler sonucunda altlık malzeme temperlenmiş olduğu için martensit bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.1 : Altlık malzeme olan 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin **(a)** yanal kesittin **(b)** yüzeyin 50µm büyütmedeki optik görüntüsü

Optik görüntülerden sonra malzemenin elemental analizin doğruluğunu tespit etmek için EDX analizi yapılmıştır ve değerler olması gereken değerler aralığındadır (Şekil 5.2 ve Çizelge 5.1).



Şekil 5.2 : Altlık malzeme 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin **(a)** SEM görüntüsü ve **(b)** grafiksel olarak EDX analizi

Çizelge 5.1: Altlık malzeme 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinin EDX analizi

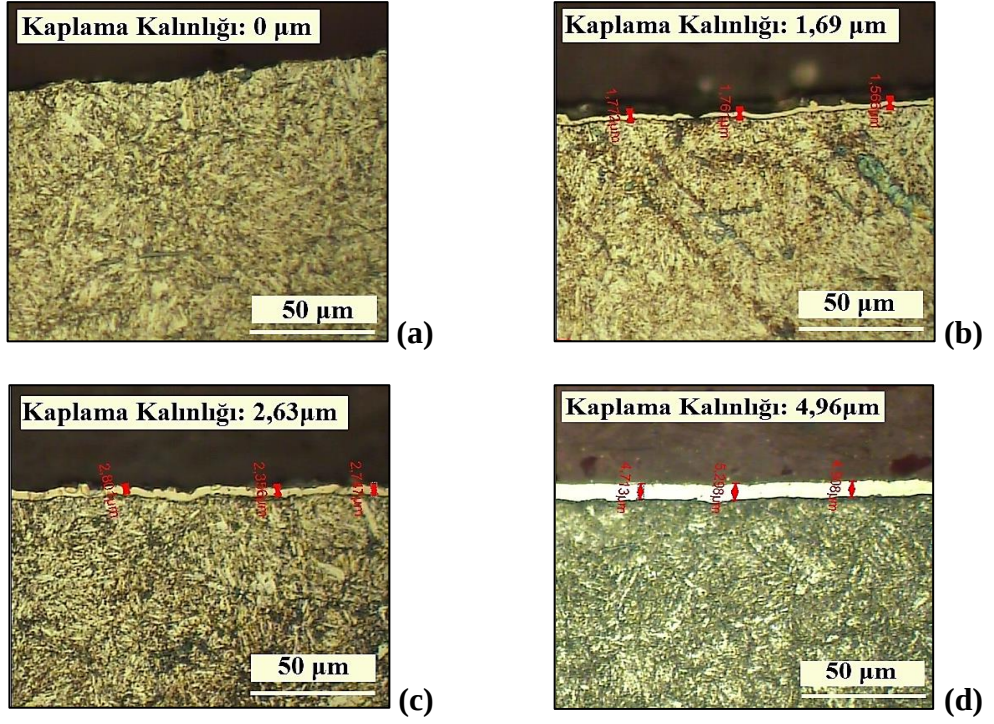
Kaplamasız Numune EDX Analizi							
Element	C	Si	Cr	Mn	Mo	Fe	Total
% Kütle	0,52	0,34	0,97	0,65	0,29	97,23	100,00

Tüm bu doğrulama işlemlerinden sonra yapılacak mekanik özelliklere yol göstermesi için sertlik değerlerine bakılmıştır. Malzemenin sertlik değeri 1000 gram yük uygulandığında 340-360 HV aralığında çıkmıştır.

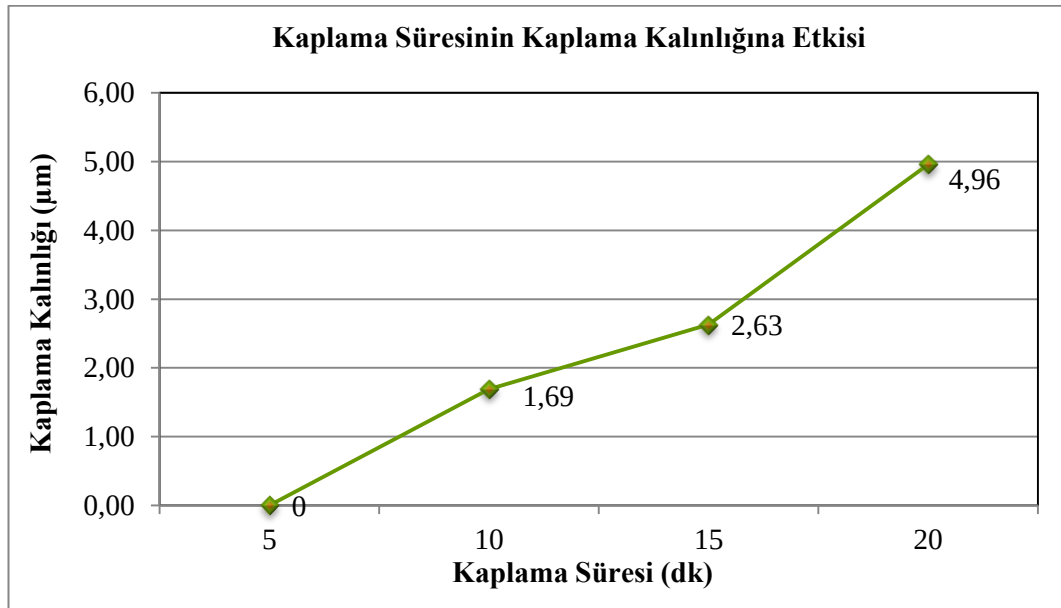
5.2. Optimum Asidik Akımsız Nikel Fosfor Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesinin Sonuçları

5.2.1. Kalınlığın belirlenmesinin sonuçları

Kaplama kalınlığının belirlenmesi için asidik akımsız nikel fosfor kaplama 5, 10, 15 ve 20 dakika süreler ile kaplama yapılmıştır. Kaplama kalınları sırası ile 0 μm , 1,69 μm , 2,63 μm ve 4,96 μm 'dir. Kaplama kalınlıklarını ölçmek için 50 μm büyütmede optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.3). Optik görüntülere bakıldığında artan süre ile kaplama kalınlıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Grafiksel gösterimi Şekil 5.4'teki gibidir.



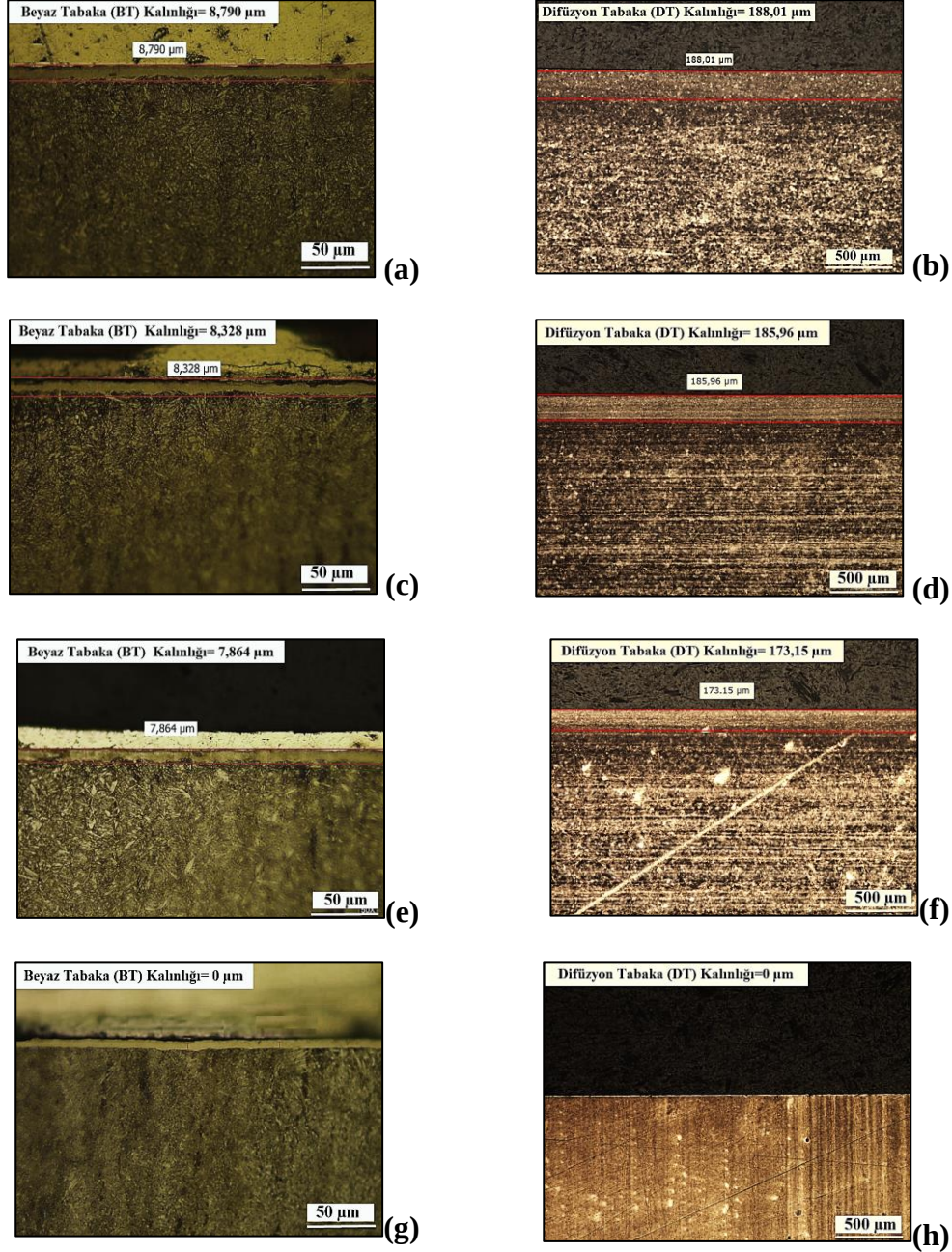
Şekil 5.3 : 50CrMo4 temperlenmiş çelik altlık malzemesinin üzerine (a) 5 dakika (b) 10 dakika (c) 15 dakika ve (d) 20 dakika süre ile yapılan kaplamanın 50 μm büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 5.4 : Kaplama sürelerinin kaplama kalınlığına etkisi

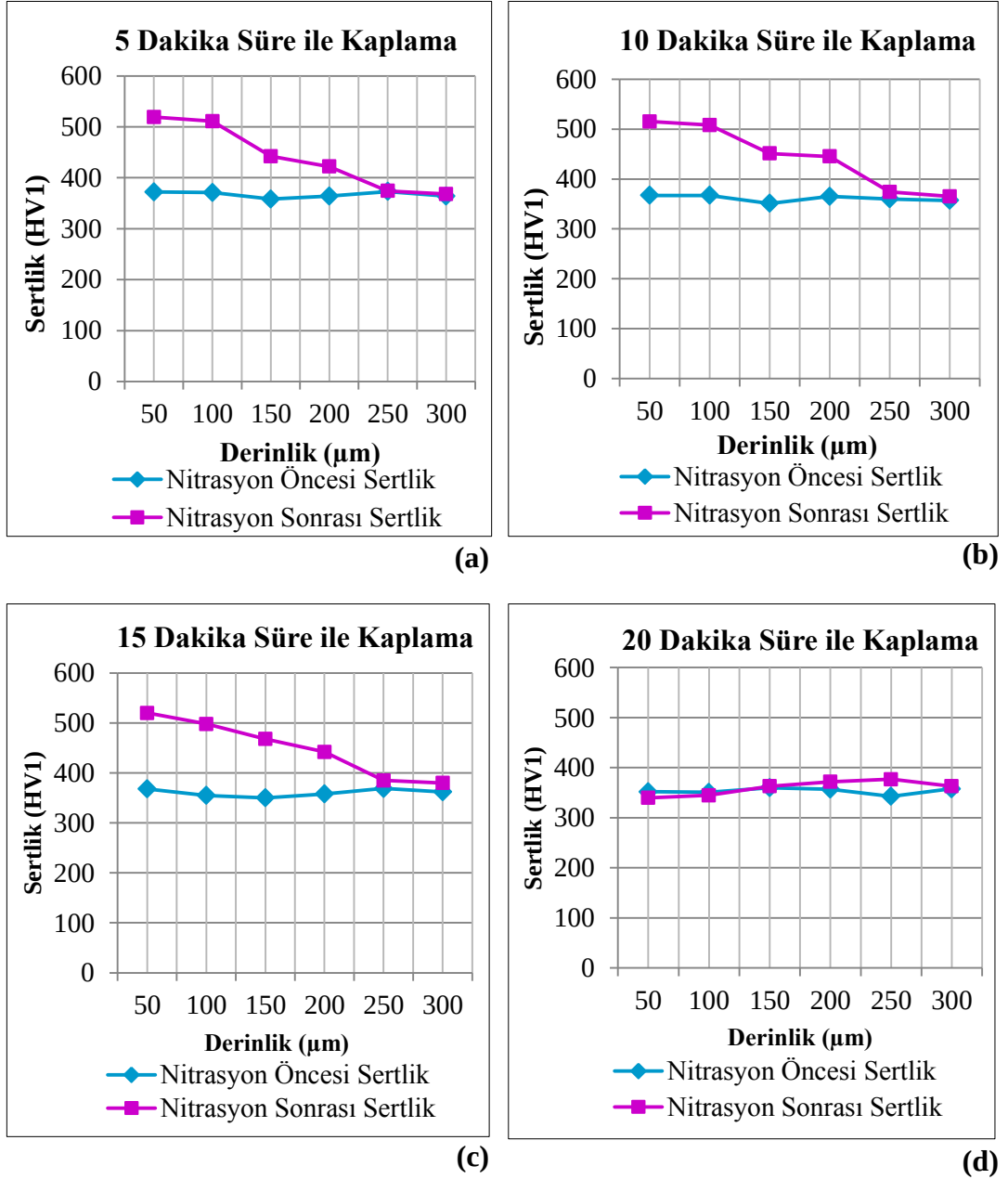
Kaplamadan sonra kaplama kalınlığının belirlenmesinde azot difüzyonu kontrol edilmiştir. Ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyon uygulanarak beyaz ve difüzyon tabakanın oluşup oluşmadığına bakılmıştır (Şekil 5.5). Optik görüntülere göre kaplanan süre ile beyaz ve difüzyon tabakalarında değişim gözlemlenmiştir. 5

dakika süre ile kaplanan numunenin nitrasyondan sonra beyaz tabaka 8,790 μ m ve difüzyon tabakası da 188,01 μ m kalınlıkta çıkmıştır. Ancak 10 ve 15 dakika süre ile kaplanan numunelerde bu kalınlıklar giderek azalmıştır. 20 dakika süre ile kaplanan numunenin kalınlığı ise nitrasyonu engelleyerek beyaz ve difüzyon tabakaya rastlanılmamıştır.



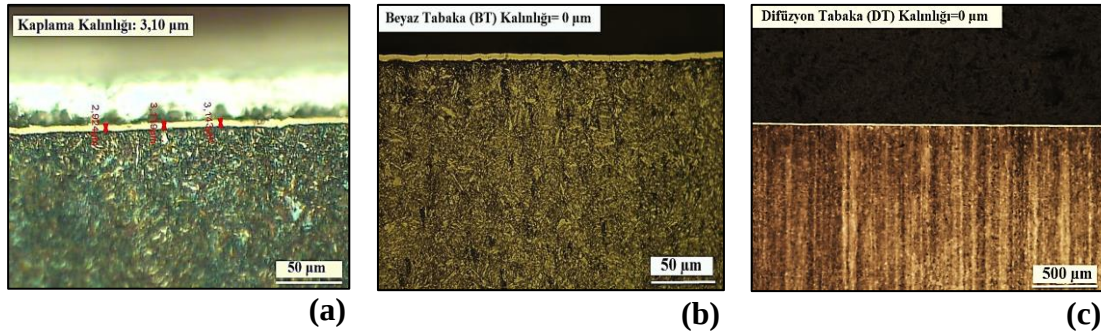
Şekil 5.5 : (a-b) 5 dakika (c-d) 10 dakika (e-f) 15 dakika (g-h) 20 dakika süre ile kaplanan numunenin sırasıyla nitrasyon sonrası 50 μ m büyüklüğünde beyaz ve 500 μ m büyüklüğündeki difüzyon tabaka optik görüntüleri.

Optik görüntülerden elde edilen sonucu desteklemek için 1000 gram yük uygulanarak yanal yüzeyden sertlikler ölçülmüştür. Sertlik sonuçları yanal kesitten 50'şer μm uzaklaşarak yapılmıştır. Çıkan sonuca göre 5, 10 ve 15 dakika süre ile kaplanan numunelerde difüzyon tabakasının bittiği derinlikte sertlik değerleri düşmüştür. Ancak 20 dakika süre ile kaplanan numunede sertlik değişimi gözlemlenmemiş, altlık malzemenin sertlik değerleriyle aynı çıkmıştır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 : (a) 5 dakika (b) 10 dakika (c) 15 dakika ve (d) 20 dakika süre ile kaplanan numunenin nitrasyon sonrası HV1 sertlik sonuçları.

Optik görüntülere ve sertlik sonuçlara göre 2,63 μm kalınlık azot difüzyonunu engelleyemezken 4,96 μm kalınlık azot emilimini engellemektedir. Ancak bu kalınlıklar arasındaki fark yaklaşık 2,5 μm 'dir. Aralık değerini daha kesinleştirmek için 20 dakika süreli kaplama yinelenmiştir. İkinci denemenin kaplanan kalınlığı 3,10 μm ölçülmüştür. Bu kaplama için de aynı işlemler yapılarak azot difüzyonu kontrol edilip optik görüntülerde, beyaz ve difüzyon tabaka gözlemlenmemiştir (Şekil 5.7). Bu sonuçlar dahilinde değerlendirildiğinde nitrasyonun sebep olduğu azot difüzyonunu önleyen kalınlık aralığını 3 ila 5 μm diyebiliriz.



Şekil 5.7 : Yinelenen 20 dakika süre ile kaplamalı numunenin (a) kaplama (b) beyaz tabaka kalınlığının 50 μm büyüklüğündeki (c) difüzyon tabaka kalınlığının 500 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü

5.2.2. Banyo kuruluş parametrelerinin belirlenmesinin sonuçları

5.2.2.1. Süre ve kimyasal parametrelerinin belirlenmesinin sonuçları

Önceki bölümde azot difüzyonunu engelleyen kaplama kalınlığının 3-5 μm olmasının yeterli olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı belirlendikten sonra banyonun kalitesini etkileyen parametrelerle kaplama kalınlığı arasındaki ilişki incelenmiştir. Bunun için farklı kimyasal miktarları ile farklı sürelerde kaplama yapılmıştır. Nikel ve fosfor bazlı kimyasalları 60'şar ml/L, 80'er ml/L ve 100'er ml/L kullanılarak her tip solüsyon için kaplama süreleri ile 10, 15, 20 ve 25 dakika ile kaplanmıştır. Numuneler kaplandıktan sonra EDX analizleri ve tolerans değerleri ile birlikte ortalama kaplama kalınlığı Çizelge 5.2' de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere banyo kimyasallarından 60ml/L kullanılarak belirlenen kalınlık elde edilememiştir. Tolerans değerleri, kullanılan kimyasal miktarı ve süre göz önüne alındığında en uygun kaplama kalınlığını sağlayan kimyasal miktarı ve süre sırasıyla 60ml/L; 20 dk, 80ml/L; 10 dk ve 100ml/L; 10 dk uygulanan kaplamalar olarak görülmüştür. Ancak 60ml/L kullanılarak hazırlanan kaplama banyosu, ne kadar kaplama kalınlığı için uygun olsa da süre bakımından diğerlerinden fazla olduğu için

uygun görülmemiştir. Diğer parametrelerin uygun olmamasının sebebi, uygulanan kaplama süresi fazla olduğu için kaplama kalınlıklarının gerektiğinden fazla olmasıdır. Belirlenen 3-5 µm kaplama kalınlığından daha kalın olan kaplamaların işlevsel olarak bir farkı yoktur. Bu sebeple, bu parametreler hem ekonomik hem de zaman tasarrufu açısından uygun görülmemiştir. Bu çalışma ile ilgili Çizelge 5.2'nin grafiksel gösterimi ve numunelerin kaplama kalınlığının ölçüldüğü 50µm büyüklüğündeki optik görüntüleri Ek A'da verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Nikel ve fosfor bazlı kimyasallardan 60, 80 ve 100 ml/L kullanılarak hazırlanan kaplama banyosunun 10, 15, 20 ve 25 dakika kaplama süresi boyunca EDX analiz ve ortalama kaplama kalınlık sonuçları.

Kaplamalı Numunelerin EDX Analizi ve Ortalama Kaplama Kalınlığı					
Kimyasal	Miktar	Kaplama Süresi	EDX Analizi		Ortalama Kaplama Kalınlığı ve Tolerans Değerleri
			Ni	P	
Nikel Bazlı Kimyasal	60ml/L	10	77,17	3,11	1,84±1,82
		15	80,03	3,19	2,25±1,98
Fosfor Bazlı Kimyasal	60ml/L	20	80,75	6,18	3,83±0,24
		25	83,57	5,81	7,00±0,72
Nikel Bazlı Kimyasal	80ml/L	10	85,69	5,04	3,50±0,81
		15	80,45	7,48	5,24±1,48
Fosfor Bazlı Kimyasal	80ml/L	20	86,83	5,46	5,48±2,40
		25	85,26	7,73	7,59±1,63
Nikel Bazlı Kimyasal	100ml/L	10	80,2	4,06	3,81±0,53
		15	83,64	5,78	5,90±2,20
Fosfor Bazlı Kimyasal	100ml/L	20	85,82	5,18	6,95±2,37
		25	84,1	6,19	7,88±2,39

5.2.2.2. Kimyasal miktarı, kaplama süresi, sıcaklık ve pH parametrelerinin değerlendirilmesinin sonuçları

Kaplamanın temel parametreleri belirlenilmiş ve bundan sonraki denemeler için belirlenen parametreler kullanarak kimyasal miktarı 80ml/L ve 100ml/L kullanılmaya devam edilmiştir. Süre, pH ve sıcaklık değişimine gidilmiştir. 5 dk ve 10 dk süre kaplanmış, kaplama banyosunun pH 2-4,4-6 ve 6-7 ve sıcaklık 72-82°C, 82-92°C ve 92-102°C değerleri arasında kaplamalar yapılmış ve kaplamalar üzerinde etkileri incelenilmiştir. Çizelge 5.3'te her bir parametrenin sonucunda ortalama kaplama kalınlıkları gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 : Kaplama kimyasallarının 80 ve 100ml/L kullanılarak 5 dakika ve 10 dakika süre ile kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama kalınlık değerleri.

Farklı Süre, pH ve Sıcaklıkta Ortalama Kaplama Kalınlıkları					
pH	Sıcaklık (°C)	80 ml/L		100 ml/L	
		5 dakika	10 dakika	5 dakika	10 dakika
2-4	72-82	0,00	0,00	0,00	0,00
	82-92	0,00	0,00	0,00	0,00
	92-102	0,00	0,31±0,44	0,00	0,00
4-6	72-82	0,58±0,00	1,31±0,31	0,66±0,00	1,47±0,27
	82-92	1,07±0,29	3,50±0,79	1,83±0,44	4,01±0,77
	92-102	1,96±0,48	3,84±0,88	2,25±0,42	4,31±1,25
6-7	72-82	0,71±0,07	1,85±0,15	0,92±0,27	1,96±0,57
	82-92	0,91±0,00	2,02±0,77	1,31±0,06	2,01±0,86
	92-102	0,00	1,09±0,66	0,76±0,15	1,42±0,16

Şuana kadarki yapılan çalışmalarda, kaplama banyosu için önerilen pH değeri 4-6 ve sıcaklık da 82-92 °C dir. Kaplama banyosu için öncelikle süre incelenildiğinde 5 dakikanın kaplama için oldukça kısa bir süre olduğu görülmüştür. pH 2-4 değerleri arasında hiçbir sıcaklıkta kaplama kalınlığı oluşturulamamış olup aynı sonuç pH 6-7 değerleri arasında da görülmektedir. Sonuç olarak, uygun pH değerinin 4-6 aralıklarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH değerlerinde sıcaklık aralarına bakıldığında, düşük sıcaklıkta (72-82°C) kaplama banyosunun verimliliği oldukça düşüktür, ancak 82-92 °C ve 92-102 °C sıcaklıklarda kaplama banyosunun azami verimlilikte olup belirlenen kalınlıkta kaplama gerçekleşmiştir. Bununla ilgili grafiksel gösterimler ve 50 µm büyüklüğündeki optik görüntüler ve grafikler Ek A'da gösterilmiştir.

5.2.2.3. Pürüzlülüğün kaplama hızına etkisinin sonuçları

Kaplama banyosu için en verimli çalışma koşulları yukarıda belirtildiği gibidir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre 80 ml/L ve 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dk süre ile kaplama uygun görülmüştür. Son olarak kaplama parametrelerinin belirlenmesinde bu bölümde yüzey pürüzlülüğü ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmanın sonuçları Çizelge 5.4 de gösterilmiştir. 80ml/L ve 100ml/L'de ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Kimyasal miktarı 80ml/L kullanılıp 10 dakika süre ile

kaplanıldığında R_a 'sı düşük olan numunenin ortalama kalınlığı 3,44 μm iken R_a 'sı yüksek olan numunenin ortalama kalınlığı 3,79 μm 'dir. Aynı şekilde kimyasal miktarı 100ml/L kullanılıp 10 dakika süre ile kaplanıldığında R_a 'sı düşük olan numunenin ortalama kalınlığı 3,85 μm iken R_a 'sı yüksek olan numunenin ortalama kalınlığı 4,16 μm 'dir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında % 8 ila %10 arasında iyileştirme eğilimi gözlemlenmektedir.

Çizelge 5.4 : Kaplama kimyasallarının 80 ve 100ml/L kullanılarak 5 ve 10 dakika süre ile kaplanan numunelerin farklı sıcaklık (72-82 °C; 82-92 °C; 92-102°C) ve pH(2-4; 4-6; 6-7) değerlerinde kaplama kalınlık değerleri.

Pürüzlülüğün Kaplama Hızına Etkisi				
Kimyasal Miktarı	80 ml/L		100 ml/L	
Kaplama Süresi	10 dakika		10 dakika	
R_a Değerleri	0,502	0,082	0,528	0,086
Kaplama Kalınlığı (μm)	3,44±0,47	3,79±0,28	3,85±0,50	4,16±0,59
Sonuç	% 10,17		% 8,05	

5.3. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

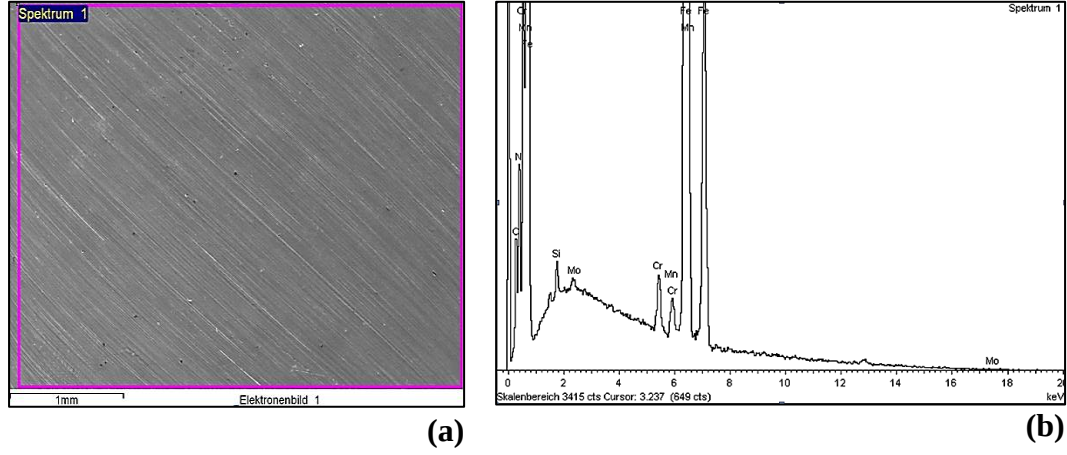
5.3.1. Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop analiz sonuçları

Kaplamalı numunelere uygulanan ısıtma işlem sonrasında azot difüzyonunun olup olmadığını incelemek için kaplamalı ve ısıtma işlemli numunelere yapısal karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Numunelerin hepsine EDX analizi yapıp daha sonra optik görüntülerde beyaz ve difüzyon tabakalara bakılmıştır. Sadece nitrasyonlu ve kaplamalı numunelere de elemental haritalanma yapılarak sonuçlar desteklenmek istenmiştir. Bununla ilgili görüntüler ve sonuçlar aşağıdaki alt başlıklar sırasıyla verilmiştir.

5.3.1.1. Ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri

Ortam konsantrasyonunun 0,4 ($K_N= 0,4$) belirlendiği ve 5 saat süreyle kaplamasız numuneye uygulanan nitrasyonun numune üzerindeki etkilerini, EDX sonuçları ve optik görüntülerle açıklamak mümkündür. EDX sonuçlarına göre numune yüzeyindeki kütlece %12,73 N tespit edilmiştir. Şekil 5.8'de EDX yüzey görüntüsünü ve grafiksel olarak EDX analizi gösterilmiş olup Çizelge 5.5'de EDX analiz sonuçları tablo olarak gösterilmiştir. Tespit edilen bu sonuçlar Şekil 5.9'daki analiz sonuçları desteklemektedir. 50 μm büyüklüğündeki optik görüntüde beyaz

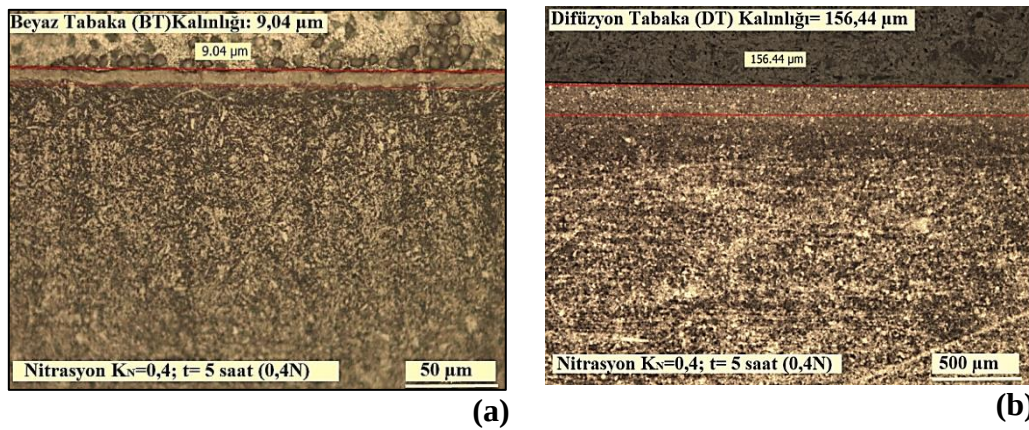
tabaka kalınlığı 9,04µm olup 500µm büyüklüğündeki optik görüntüde difüzyon tabaka kalınlığı 156,44 µm'dir. Sonuç olarak kaplamasız numunede azot difüzyonu kolaylıkla gerçekleşmiştir.



Şekil 5.8 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi

Çizelge 5.5 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi

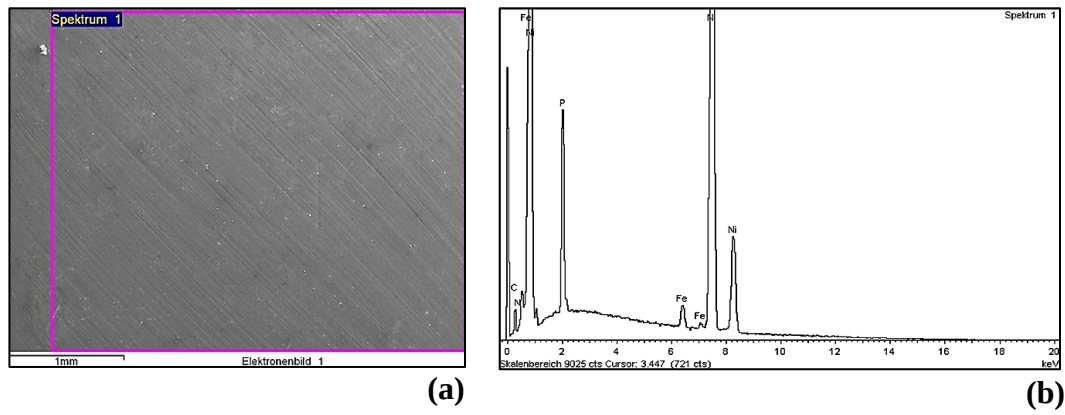
Ortam Konsantrasyonu $K_N = 0,4$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamasız Numunenin EDX Analizi								
Element	C	N	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Toplam
% Kütle	0,53	12,73	0,32	0,87	0,75	84,56	0,24	100,00



Şekil 5.9 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.

5.3.1.2. Ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri

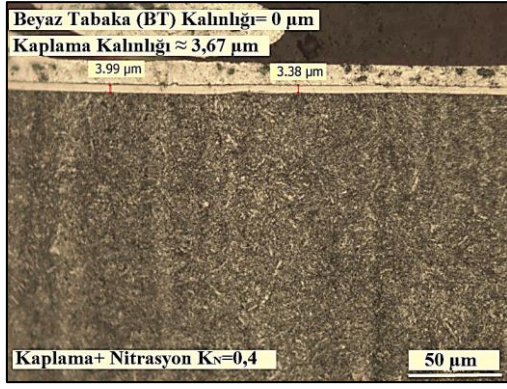
Kaplamasız numuneye uygulanan $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun sonuçları önceki bölümde verilmiştir. Kaplamalı numune üzerine uygulanan nitrasyonun EDX sonucunda kaplamasız numuneye göre düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş oldukça fazla olup N miktarı yok denecek kadar azdır. Bununla ilgili sonuçlar sırasıyla Şekil 5.10, Çizelge 5.6'da ve Şekil 5.11'de verilmiştir. EDX sonuçlarında da optik görüntülerle de dağlama sonucunda beyaz ve difüzyon tabakaya rastlanılmamıştır.



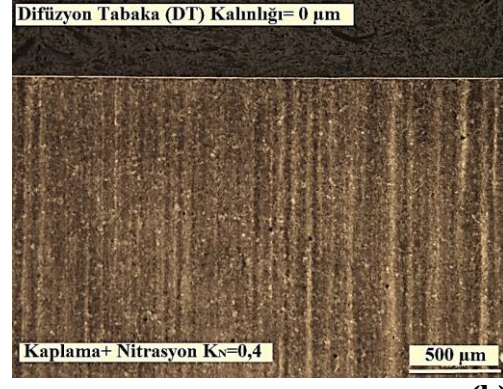
Şekil 5.10 : $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.

Çizelge 5.6 : $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.

Ortam Konsantrasyonu $K_N= 0,4$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamalı Numunenin EDX Analizi						
Element	C	N	P	Fe	Ni	Toplam
% Kütle	0,49	0,05	8,57	5,88	85,01	100,00



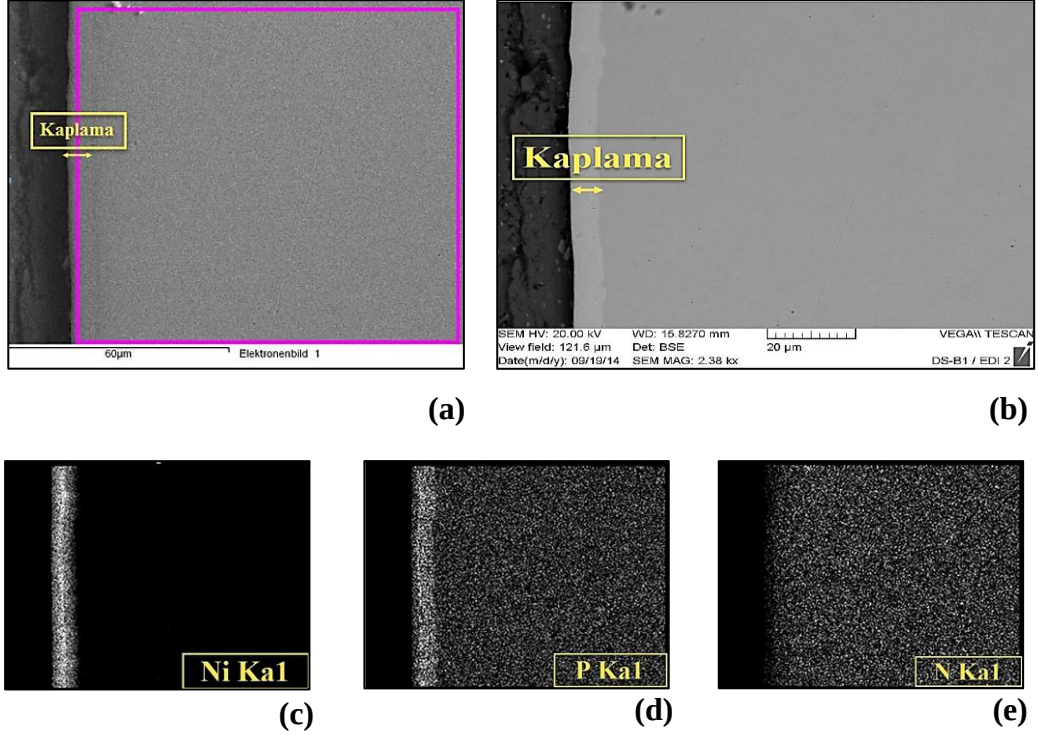
(a)



(b)

Şekil 5.11 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.

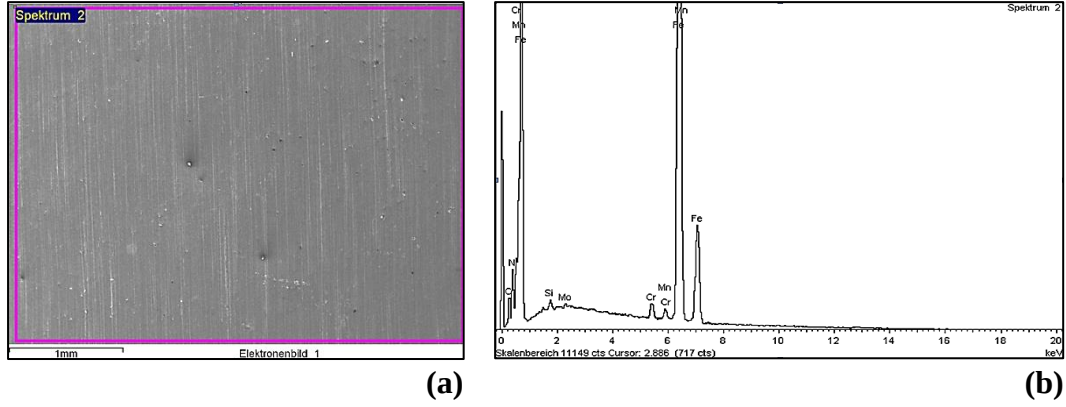
$K_N = 0,4$ nitrasyon uygulanmış kaplamasız numune elemental haritalanma çalışması yapılmıştır. Bu analizde Ni, P ve N elementlerinin olup olmadığı kontrol edilmiş bununla ilgili sonuçlar Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Ni ve P kaplama kalınlığı kadar bölgede görünüyorken N elementi malzeme üzerinde görünmemektedir.



Şekil 5.12 : $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMn04 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan

5.3.1.3. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri

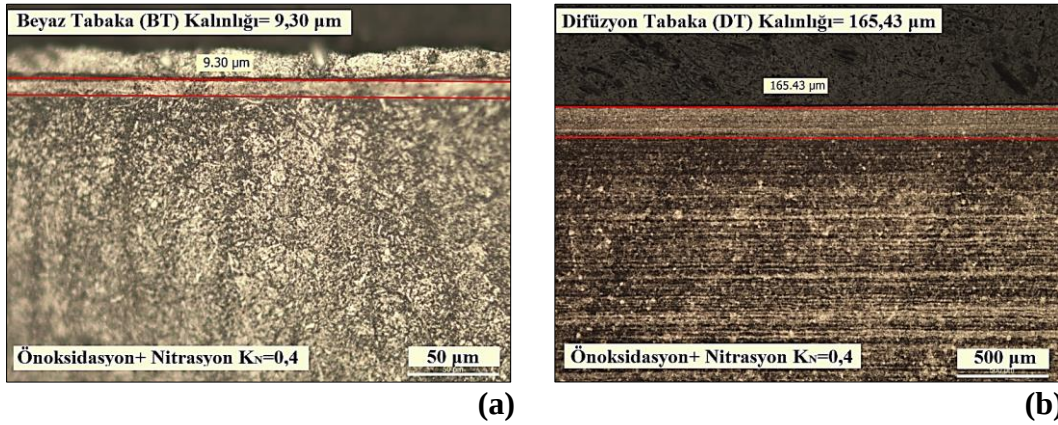
Ön oksidasyonun yapılış amacı azot elementinin yüzeyden daha derine difüze olmasını sağlamaktır. 5 saatlik bir ön oksidasyondan sonra kaplamasız numuneye ortam konsantrasyonun $K_N = 0,4$ uygulanmıştır. Ön oksidasyonsuz ve ön oksidasyonlu nitrasyon arasında büyük bir fark olmadığını yüzeydeki azot miktarlarından anlayabiliriz EDX sonuçlarına göre numune yüzeyindeki kütlece %13,03 N tespit edilmiş olup Çizelge 5.5'te ön oksidasyonsuz yapılan nitrasyonlu numunede azot miktarı % 12,73 çıkmıştır (Şekil 5.13 ve Çizelge 5.7). Bununla birlikte beyaz ve difüzyon tabaka kalınlıkları bakıldığında EDX analizlerinden çıkan sonucu desteklemektedir. Şekil 5.17'de ön oksidasyonlu nitrasyonda beyaz ve difüzyon tabaka kalınlığı sırasıyla 9,30 µm ve 165,43 µm'dir. Şekil 5.14 de ön oksidasyonsuz nitrasyonda ise beyaz tabaka 9,04 µm ve difüzyon tabakası 156,44 µm olduğu tespit edilmiştir. Kalınlıklar arasındaki fark, malzemenin mikro yapısını değiştirecek ya da karakteristik özelliklerini değiştirecek büyüklükte değildir.



Şekil 5.13 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.

Çizelge 5.7 : Önoksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi.

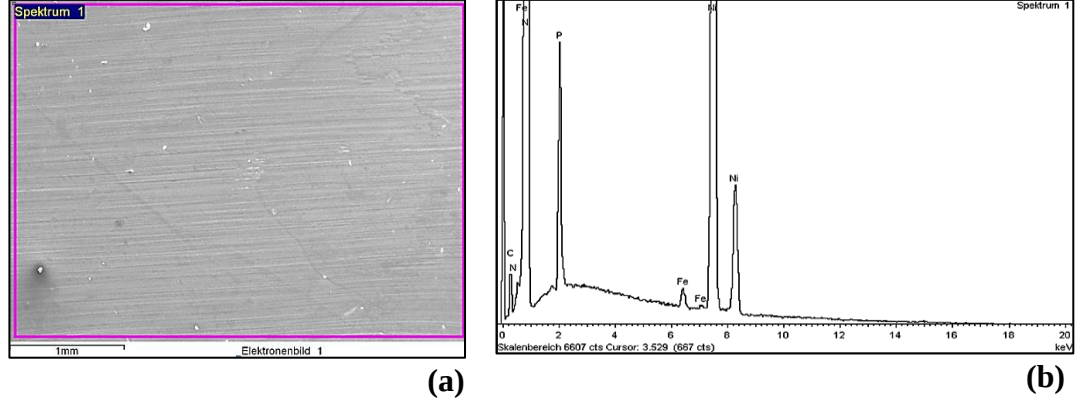
Ön oksidasyon ve Ortam Konsantrasyonu $K_N = 0,4$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamasız Numunenin EDX Analizi								
Element	C	N	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Toplam
% Kütle	0,47	13,03	0,29	0,86	0,72	84,28	0,35	100,00



Şekil 5.14 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.

5.3.1.4. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=0,4$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri

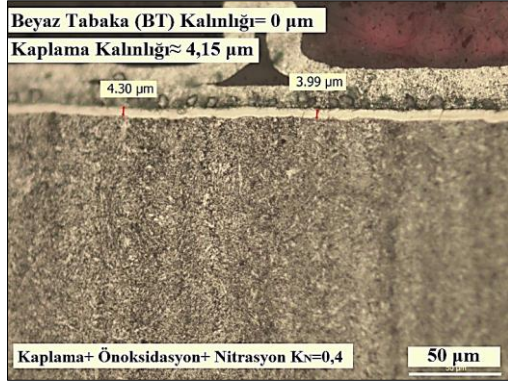
Kaplamasız numune üzerine uygulanan ön oksidasyonlu ve ortam konsantrasyonun $K_N= 0,4$ olan nitrasyonun EDX sonucunda N miktarında ön oksidasyonsuz nitrasyondaki sonuçla benzerdir. Yüzeydeki azot miktarı EDX analizinde oldukça az miktarda çıkmış ve bu oranın etkisiz olduğunu optik görüntülerde bakılan beyaz ve difüzyon tabakası da göstermektedir. (Şekil 5.15, Çizelge 5.8 ve Şekil 5.16)



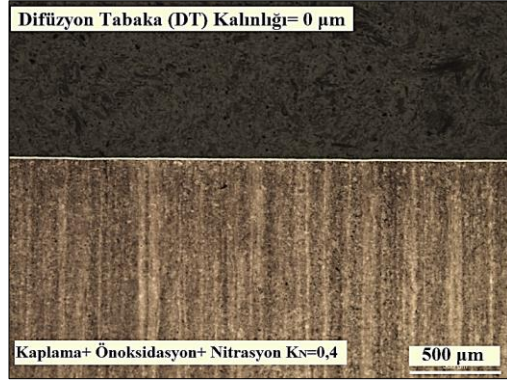
Şekil 5.15 : Ön oksidasyon ve $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi

Çizelge 5.8 : Ön oksidasyon ve $K_N= 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi

Oksidasyon ve Ortam Konsantrasyonu $K_N= 0,4$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamalı Numunenin EDX Analizi						
Element	C	N	P	Fe	Ni	Toplam
% Kütle	0,51	0,07	8,76	5,16	85,50	100,00



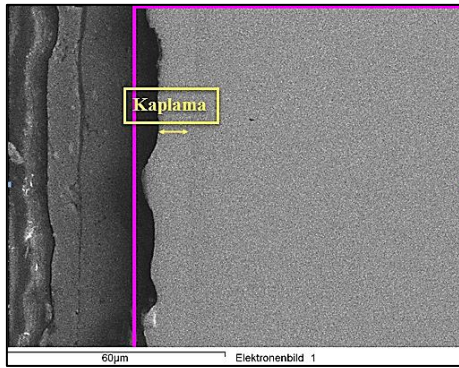
(a)



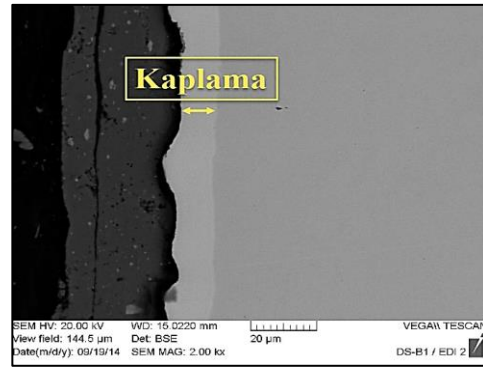
(b)

Şekil 5.16 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.

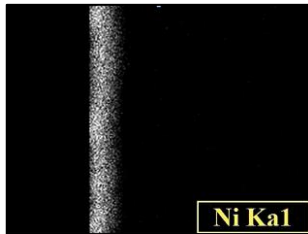
Aynı numune üzerindeki yapılan elemental haritalanma çalışmasında Ni, P ve N elementlerinin olup olmadığı kontrol edilmiş bununla ilgili sonuçlar Şekil 5.17’de verilmiş olup bir önceki kaplamalı çalışmada olduğu gibi benzer sonuçlar çıkmıştır.



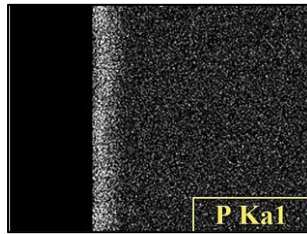
(a)



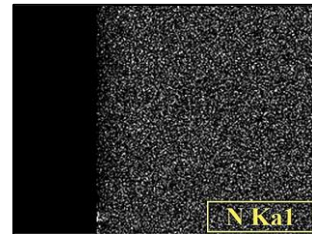
(b)



(c)



(d)

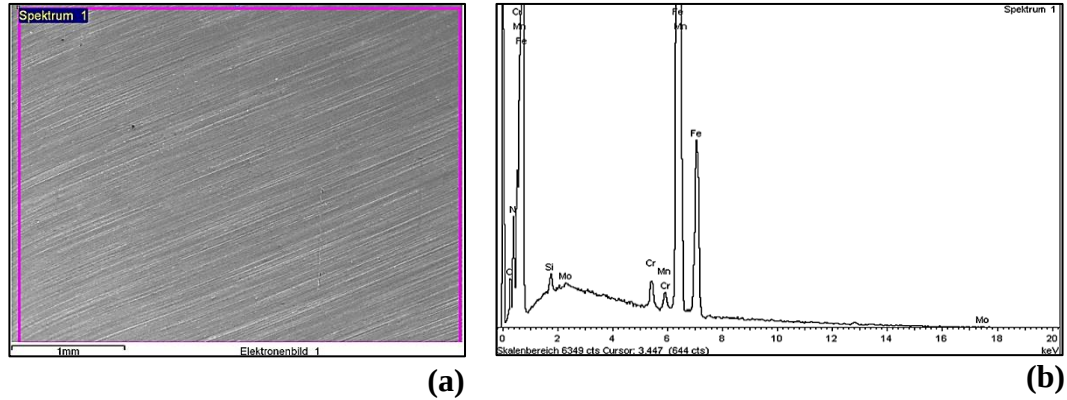


(e)

Şekil 5.17 : Ön oksidasyon ve $K_N = 0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan

5.3.1.5. Ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri

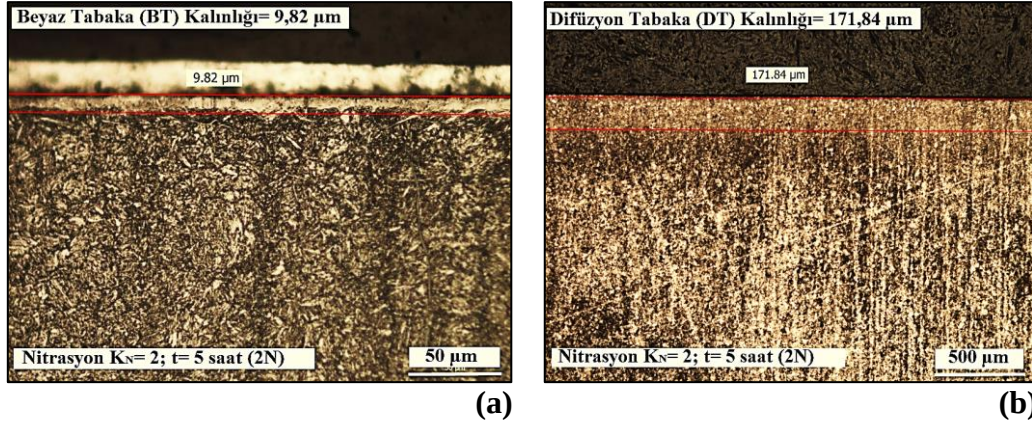
Önceki çalışmalarda ortam konsantrasyonu $K_N=0,4$ denenmiştir. Bu çalışmada ise ortam konsantrasyonun $K_N=2$ denenerek artan azot konsantrasyonunun kaplamasız ve kaplamalı numuneler üzerindeki etkileri incelenilmiştir. EDX sonuçlarına göre numune yüzeyindeki kütlece %14,92 N tespit edilmiştir. Şekil 5.18’de EDX alan görüntüsünü ve grafiksel olarak EDX analizi gösterilmiş olup Çizelge 5.9’da EDX analiz sonuçları tablo olarak gösterilmiştir. Şekil 5.19’daki optik görüntülere göre 50 μm büyüklüğündeki beyaz tabaka kalınlığı 9,82 μm olup 500 μm büyüklüğündeki difüzyon tabaka kalınlığı 171,84 μm ’dir. Bu analiz sonuçlarına göre ortam konsantrasyonu $K_N=0,4$ nitrasyonun sonuçlarıyla karşılaştırıldığında azot konsantrasyonundaki artış sonuçlarda da artışa neden olmaktadır.



Şekil 5.18 : $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi

Çizelge 5.9 : $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 malzemeye ait numunenin EDX analizi.

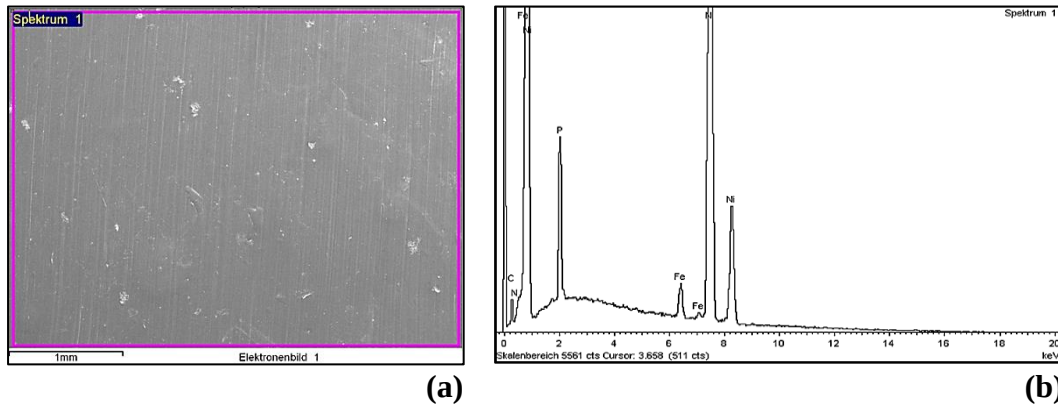
Ortam Konsantrasyonu $K_N= 2$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamasız Numunenin EDX Analizi								
Element	C	N	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Toplam
% Kütle	0,55	14,92	0,30	0,81	0,66	82,60	0,16	100,00



Şekil 5.19 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü

5.3.1.6. Ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri

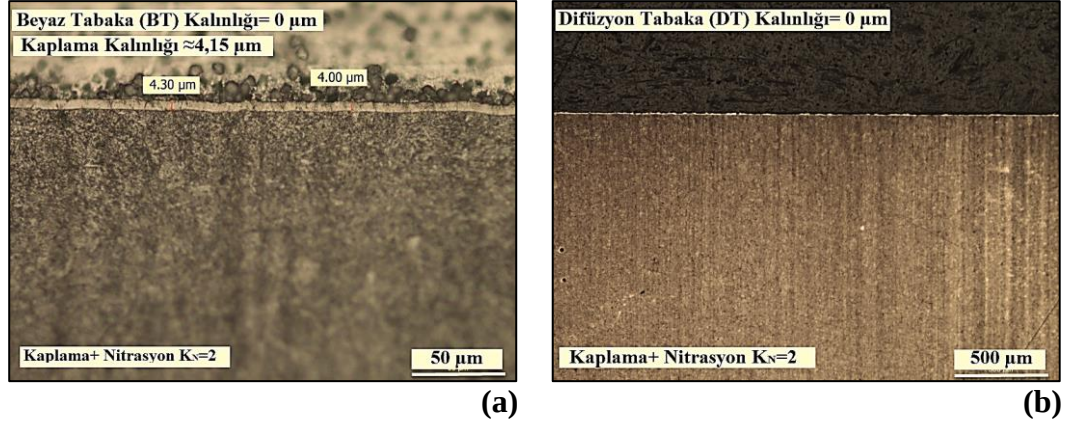
Ortam konsantrasyonun $K_N= 2$ nitrasyon kaplamalı numuneye uygulanılmıştır. Kaplamasız numune üzerine uygulanan nitrasyonun EDX sonucunda N miktarı kütlece %14,92 olmasına rağmen kaplamalı numuneneye uygulanan nitrasyonun EDX sonucunda kütlece %0,02'tir (Şekil 5.20 ve Çizelge 5.10). Bu oran önemsizmeyecek kadar azdır. EDX sonuçlarını optik görüntülerle desteklemek gerekirse optik görüntülerde de dağlama sonucunda beyaz ve difüzyon tabaka görülmemektedir. (Şekil 5.21)



Şekil 5.20 : $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi

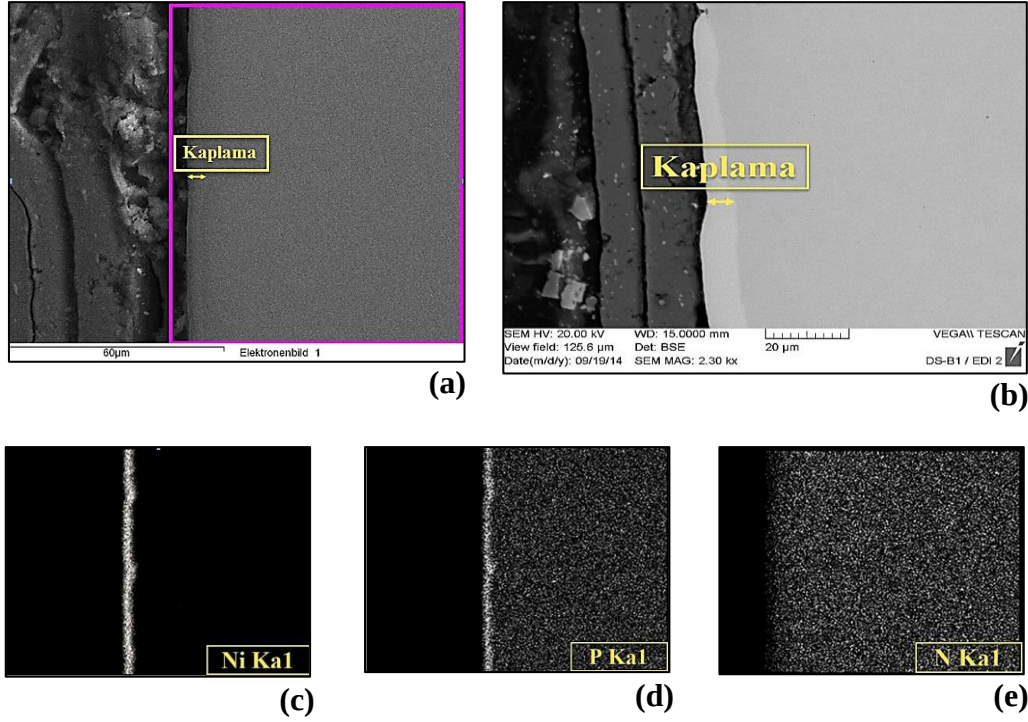
Çizelge 5.10 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.

Ortam Konsantrasyonu $K_N = 2$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamalı Numunenin EDX Analizi						
Element	C	N	P	Fe	Ni	Toplam
% Kütle	0,54	0,02	8,15	4,56	86,73	0,54



Şekil 5.21 : $K_N = 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.

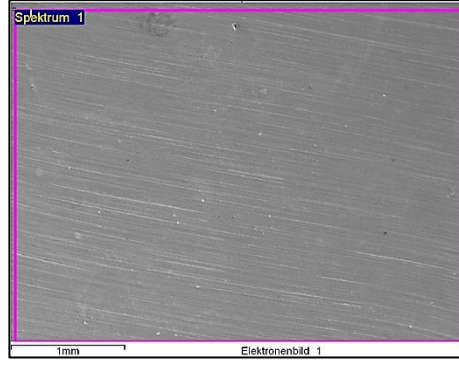
Her kaplamalı numune de uygulanan elemental haritanlanma analizi bu numune için de Şekil 5.22’de verilmiştir.



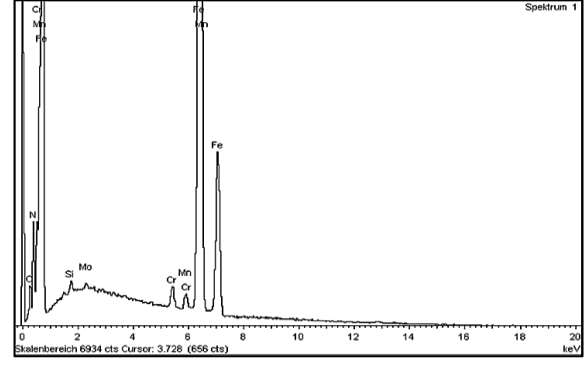
Şekil 5.22 : Ön oksidasyon ve $K_N=0,4$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan

5.3.1.7. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamasız numune üzerindeki etkileri

Ön oksidasyon azotu daha fazla difüze etme özelliğinden daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Şekil 5.23 ve Çizelge 5.11'deki EDX sonuçlarına göre numune yüzeyindeki kütlece %15,15 N bulunmaktadır. Beklenildiği gibi ön oksidasyonsuz nitrasyona göre EDX analizinde bir artış vardır. Aynı şekilde Şekil 5.24' de beyaz ve difüzyon tabakalarındaki kalınlıklarda da bu artış söz konusur. 50 µm büyüklüğündeki optik görüntüde beyaz tabaka kalınlığı 10,30µm olup 500µm büyüklüğündeki optik görüntüde difüzyon tabaka kalınlığı 186,92µm'dir.



(a)

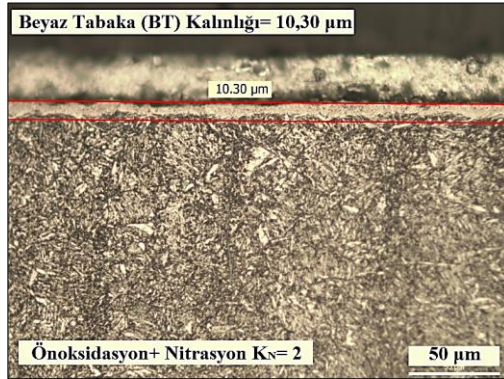


(b)

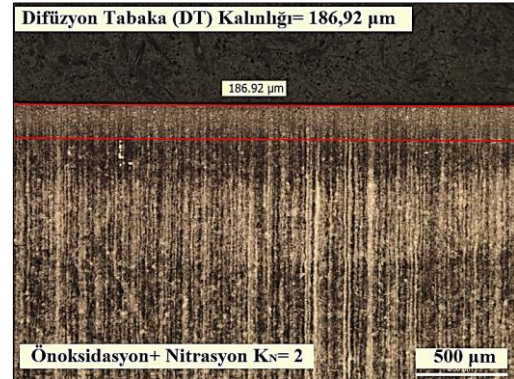
Şekil 5.23 : Ön oksidasyon ve $K_N=2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.

Çizelge 5.11 : Ön oksidasyon ve $K_N=2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin EDX analizi.

Ön oksidasyon ve Ortam Konsantrasyonu $K_N=2$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamasız Numunenin EDX Analizi								
Element	C	N	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Toplam
% Kütle	0,48	15,15	0,22	0,75	0,71	82,40	0,28	100,00



(a)

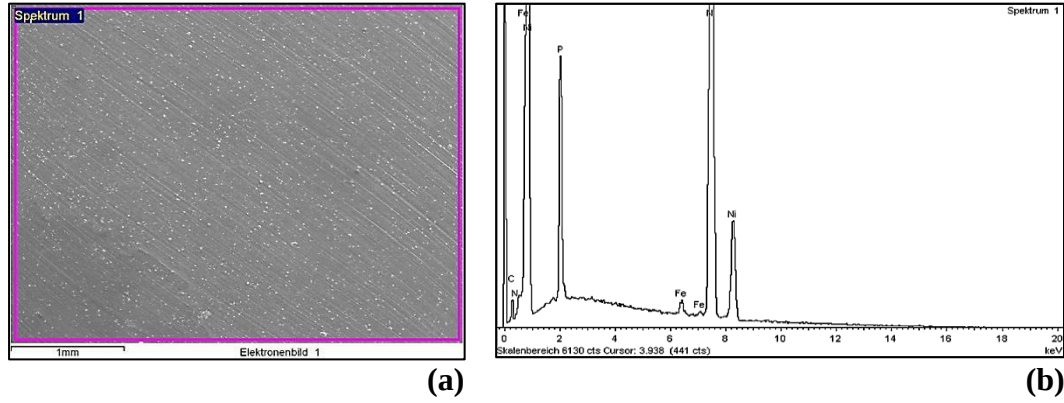


(b)

Şekil 5.24 : Ön oksidasyon ve $K_N=2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye ait kaplamasız numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü

5.3.1.8. Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan kontrollü nitrasyonun ($K_N=2$) kaplamalı numune üzerindeki etkileri

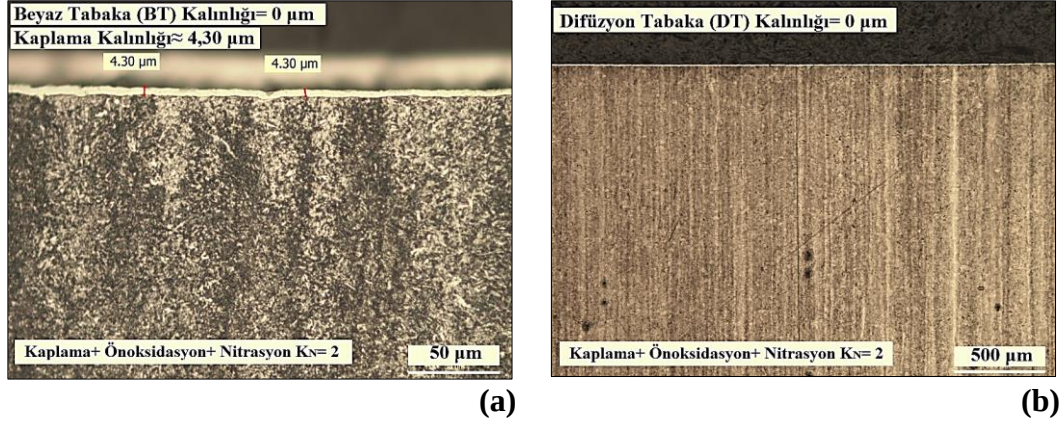
Kaplamalı numunenin ön oksidasyonlu ve ortam konsantrasyonu 2 olan nitrasyonlu ısıtıl işlem sonucunda azot difüzyonunu engellendiği görülmektedir. Bununla ilgili EDX sonuçları Şekil 5.25 ve Çizelge 5.12’de verilirken optik görüntülerde Şekil 5.29’da verilmiştir.



Şekil 5.25 : Ön oksidasyon ve $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi

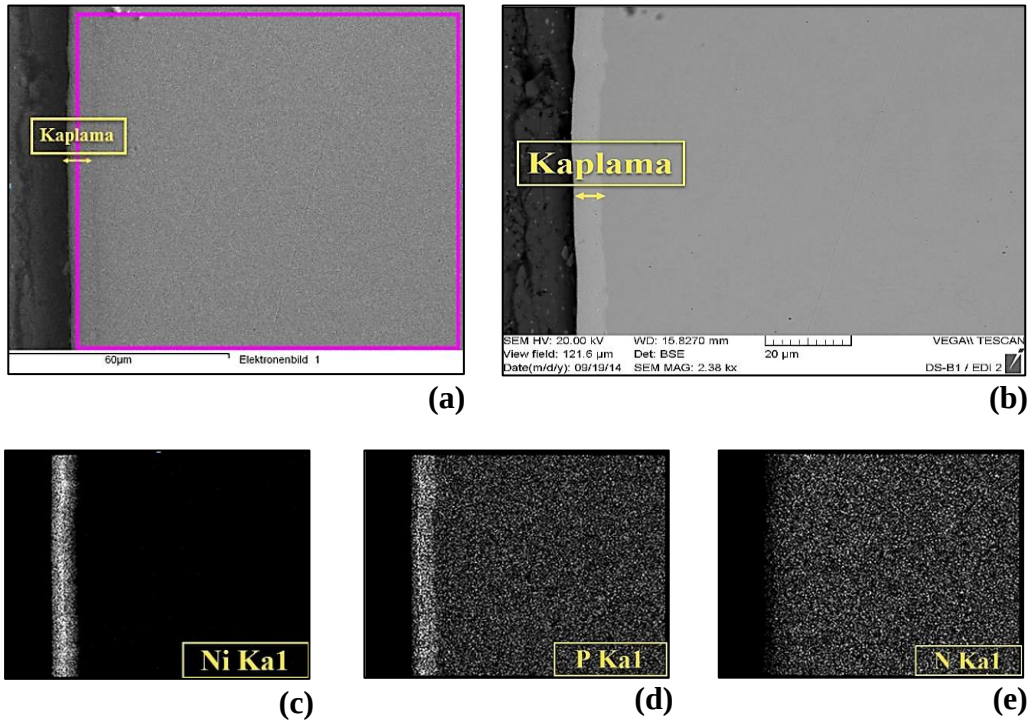
Çizelge 5.12 : Ön oksidasyon ve $K_N= 2$ ortam konsantrasyonlu nitrasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.

Ön oksidasyon ve Ortam Konsantrasyonu $K_N= 2$ olan Nitrasyon Uygulanan Kaplamalı Numunenin EDX Analizi						
Element	C	N	P	Fe	Ni	Toplam
% Kütle	0,49	0,12	8,78	5,53	85,08	100,00



Şekil 5.26 : Ön oksidasyon ve $K_N=2$ ortam konsantrasyonlu nitasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) beyaz tabaka kalınlığının ve kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki ve (b) difüzyon tabaka kalınlığının 500µm büyüklüğündeki optik görüntüsü

Elemental haritalama sonuçları Şekil 5.27’de dir.

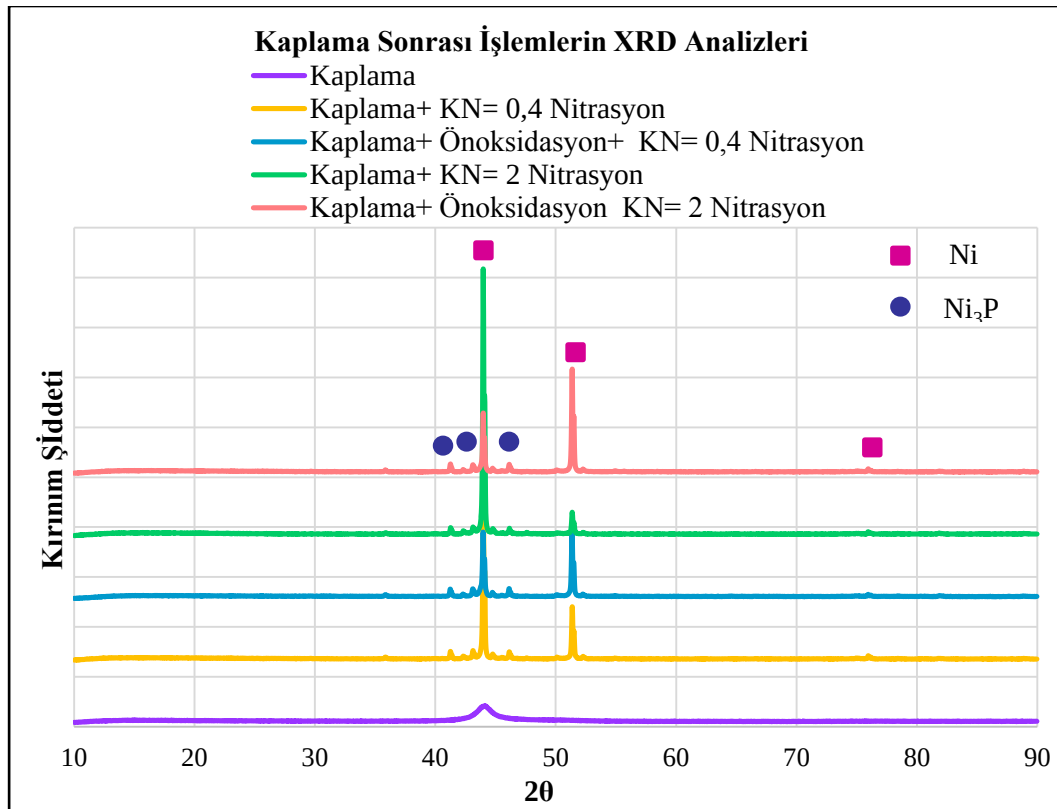


Şekil 5.27 : Ön oksidasyon ve $K_N=2$ ortam konsantrasyonlu nitasyonun uygulandığı 50CrMo4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin (e) N elementinin bulunduğu alan

Isıl işleme ilgili yapısal karakterizasyon sonuçları Ek B’de verilmiştir.

5.3.2. XRD sonuçları

Kaplamadan sonra uygulanan ısıtıl işlemli prosesler malzemenin kristal yapısındaki değişikliklere neden olmaktadır. Kristal yapısındaki ısıdan kaynaklı bu değişim, XRD analizlerinden yararlanılarak anlaşılması amaçlanmıştır. Şekil 5.28’de nitrasyon prosesleri arasında XRD analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Analiz sonucuna göre, kaplama ve hiçbir işlem görmemiş numune amorf yapıda olup sadece Ni piki gözlemlenmektedir. Nitrasyondan önce amorf yapıdaki nikel fazı, nitrasyondan sonra kristalize olarak kırınım şiddetinde artış gözlemlenmiş, 51° ve 78° derecelerinde nikel fazı ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda nikel ve fosforun bileşikleri oluşmuştur. Kaplamalı numunelerde azot difüzyonunun engellenildiği optik ve SEM analizlerinde gösterilmiştir. Bu sebeple nitrasyon kaplamalı malzemede sadece ısıtıl işlem görevi görmüş gibidir. Tüm prosesler aynı sıcaklıkta olduğu için kaplamalı numunelere uygulanan nitrasyonlar arasında başka bir faza rastlanılmamıştır. Ancak ön oksidasyonsuz ve ön oksidasyonlu nitrasyonlar arasında sadece ısıtıl işlem süresinin farklı olmasından kaynaklı şiddet farklılıkları görülmektedir.



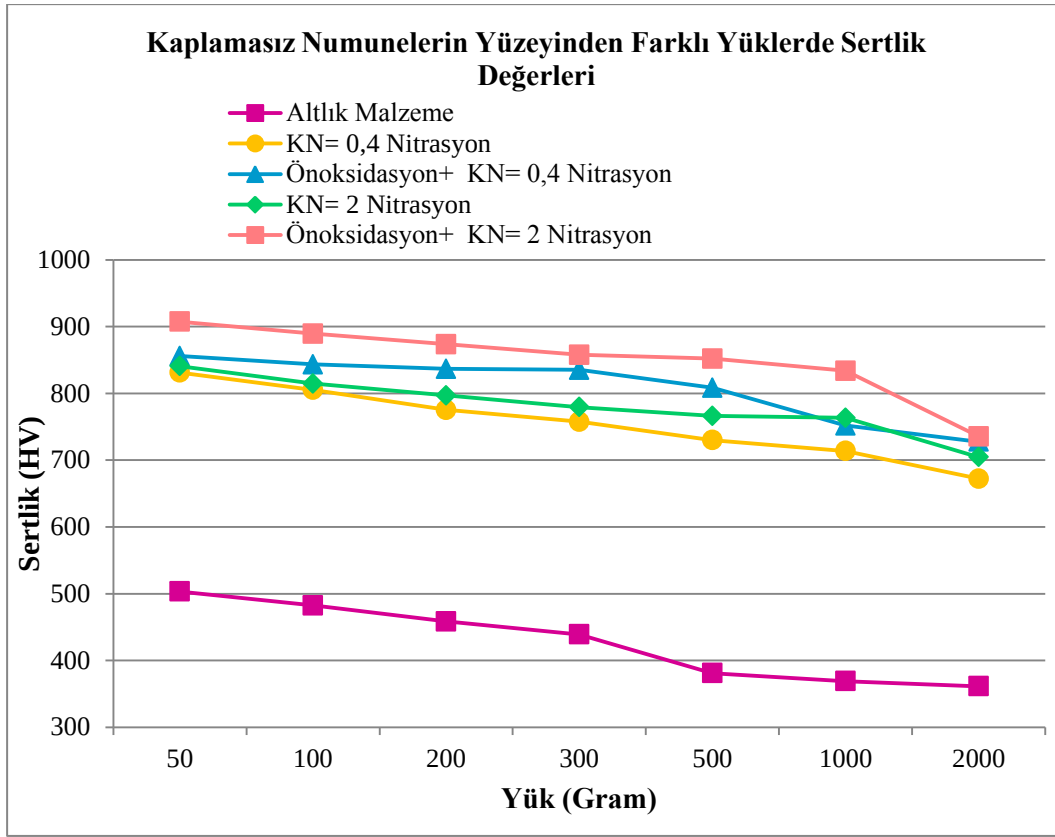
Şekil 5.28 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz/ ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon proseslerinden XRD analizleri.

5.4. Mekanik Testler Sonuçları

5.4.1. Sertlik ölçümleri sonuçları

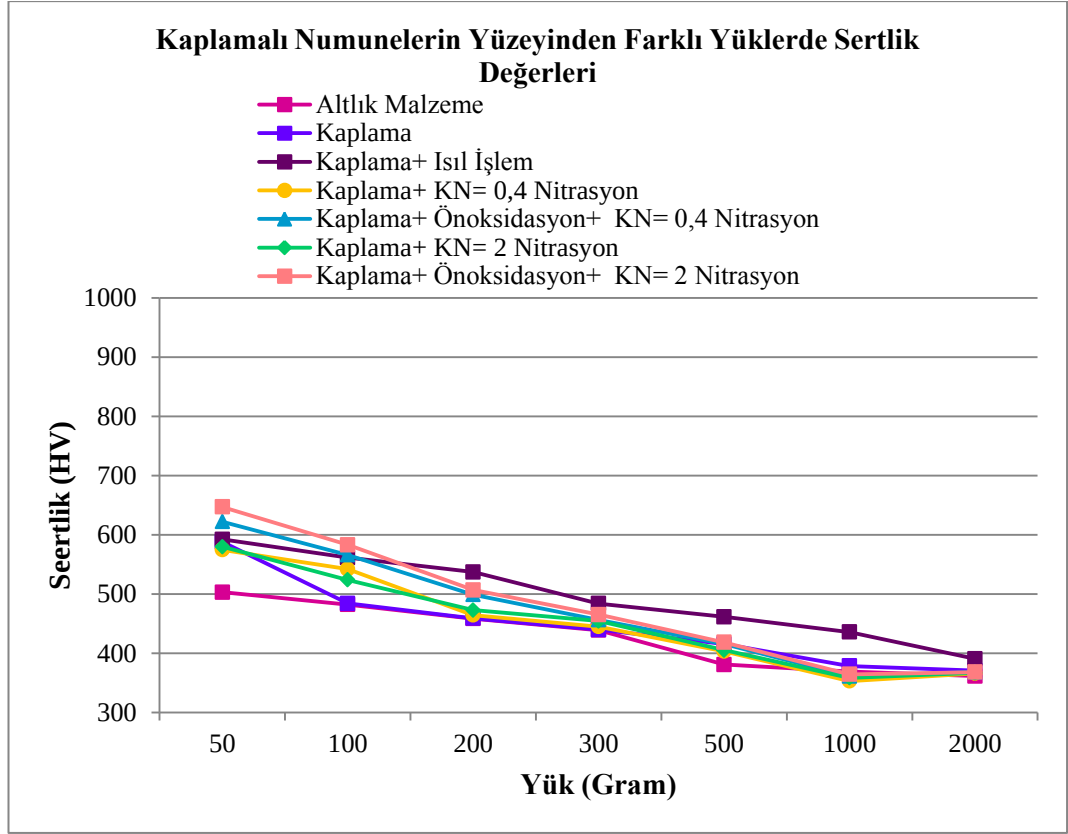
5.4.1.1. Farklı yüklerde sertlik ölçümleri sonuçları

Kaplamasız numunelere uygulanan ısıtıl işlem proseslerden sonra numune yüzeylerine farklı yüklerde sertlik ölçümleri yapılmıştır. Yükler 50 gramdan başlayarak 2000 grama kadar devam edilmiştir. Sertlik ölçümleri ile ilgili sonuçlar Şekil 5.29'da verilmiştir. Uygulanan yük az olandan çok olana doğru gidildikçe sertlik değerlerinde azalma görülmektedir. Hiçbir işlem görmemiş numunede yükün 50 gram uygulandığı yerde sertlik değeri 500 HV0,5 çıkarken yükün 2000 gram uygulandığı yerde normal değerlere düşüp 350 HV2 değerleri görülmektedir. Aynı zamanda nitrürleme yapılmamış ve yapılmış numunelerin sertlikleri karşılaştırılmıştır. Numuneler kaplamasız olduğu için nitrasyonlu numunelerde sadece nitrasyonun yarattığı sertlikler değerleri görülmektedir. Nitrasyon sonucu oluşan ferrit (α), östenit (γ), martensit (α') ve Fe₄N (γ') gibi fazlardan dolayı nitrasyon görmüş numunelerde sertlik değerleri yüksek çıkmıştır. Ancak ön oksidasyonsuz ve ön oksidasyonlu nitrasyon numuneleri arasında da bir fark söz konusudur. Ön oksidasyonlu nitrasyonun amacı azotu daha derine difüze etmek olduğu için yapısal karakterizasyon sonuçlarında çıkan ufak farklılıklar malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Daha derine difüze olan azot sertlik değerlerinde yükselişe neden olmaktadır.



Şekil 5.29 : Kaplamasız numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitasyon proseslerinden sonra farklı yüklerde uygulanan sertlik değerleri.

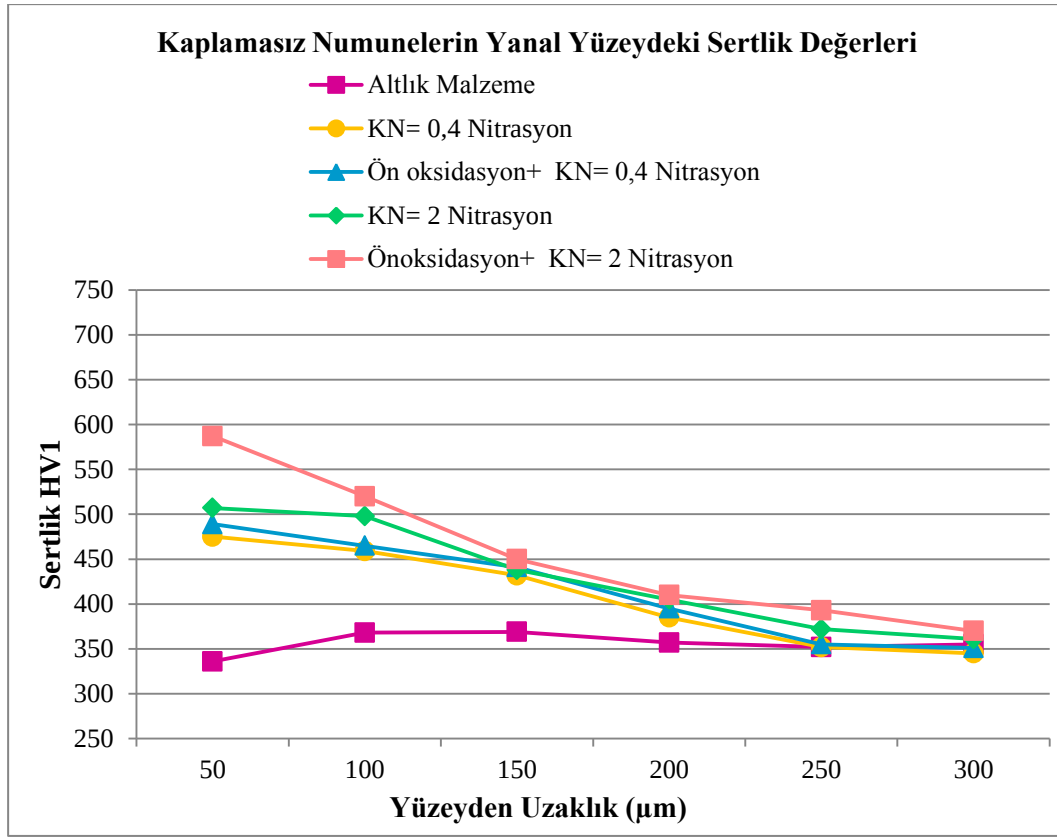
Kaplamasız numuneler arasında yapılan sertlik ölçümler kaplamalı numuneler arasında da ölçülmüştür. Isıl işlem ve nitasyon görmüş farklı kaplamalı numunelerin sertlik ölçümleri Şekil 5.30’da verilmiştir. Kaplama, nitasyon işlemini gerçekleştiren azotun difüze olmasını engellemiştir. Bu sebeple kaplamalı numunelere uygulanan nitasyon işlemlerinin ısıl işleminden bir farkı yoktur. Grafikte görüldüğü gibi bütün proseslerin aynı doğrultuda birbirine çok yakın değerlerde ilerlemesinin sebebi bütün proseslerin aslında bir ısıl işlem görmüş olmasıdır.



Şekil 5.30 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitasyon ve ısıtım proseslerinden sonra farklı yüklerde uygulanan sertlik değerleri.

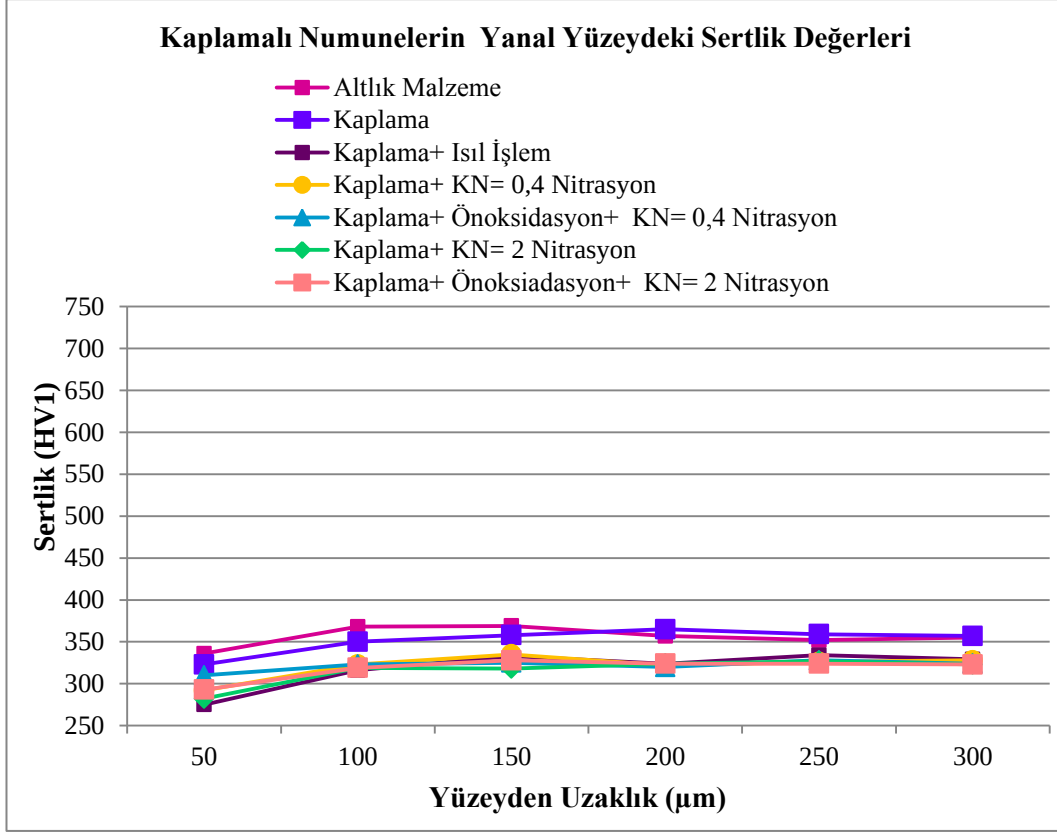
5.4.1.2. Yanal yüzeyden sertlik ölçümleri

Kaplamasız numunelerin yanal yüzeyden ölçülen sertlik değerleri ölçülmüştür. Bununla ilgili sonuçlar Şekil 5.31’de verilmiştir. Sertlik ölçümleri yüzeyden 50’şer μm uzaklaşarak yapılmıştır. İşlem görmemiş numunenin yüzeye en yakın sertlik değeri ile işlem görmüş numuneler arasında oldukça fark vardır. Nitasyon sonucunda oluşan tabakalar ve bu tabakaların sağladığı sertlikler bu farkı yaratır. Bu tabakalarda demir ve azot elementlerin reaksiyonu sonucu oluşan ferrit (α), östenit (γ), martensit (α') ve Fe_4N (γ') gibi fazları bulunmaktadır. Bütün işlemlerde yaklaşık 150-200 μm arasında iki tabakanın toplam kalınlığıdır. Bu sebeple grafikte de görüldüğü gibi işlem görmüş kaplamasız numunelerde yüzeyden uzaklaştıkça 200 μm ’e kadar sertliklerde düşüş meydana gelmiştir. Bu uzaklıktan sonra da değerler altlık malzeme ile aynı değerlere ulaşmıştır.



Şekil 5.31 : Kaplamasız numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon proseslerinden sonra yanal yüzeydeki sertlik değerleri.

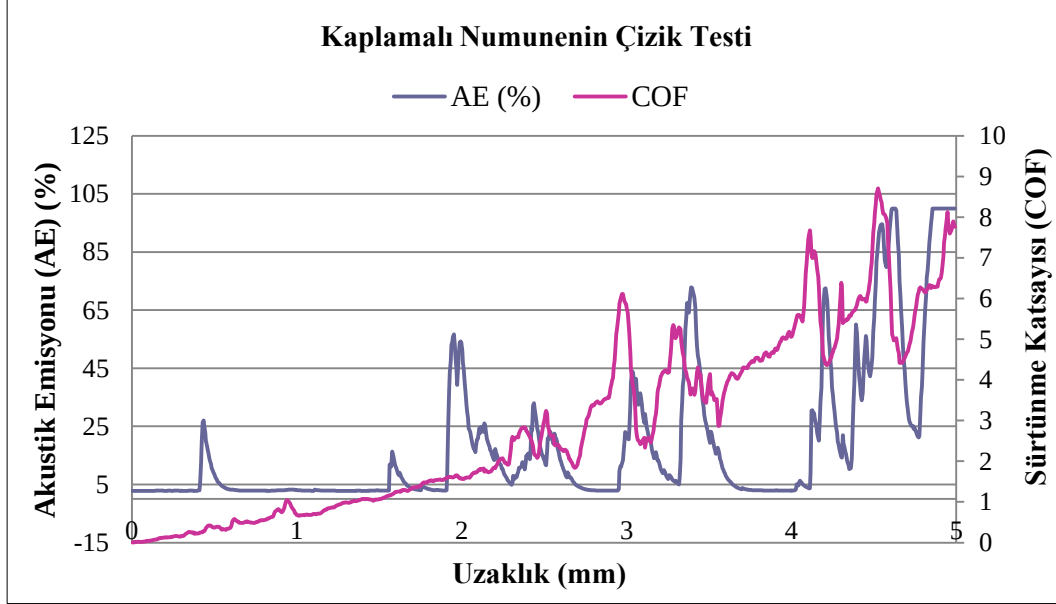
Kaplmalı numunelerin ise nitrasyon ve ısıtma işlem sonucu yanal yüzeyden alınan sertlik ölçümleri Şekil 5.32’de verilmiştir. Kaplmalı numunelere uygulanan nitrasyonun ısıtma işleminden farksız olmadığını daha önce belirtmiştik. Grafiği bu bilgiyle inceleyecek olursak, işlem görmemiş kaplmalı numune altlık malzeme ile benzer sonuçlar verirken, işlem görmüş kaplmalı numunelerin sonuçları işlem görmemiş numuneninkinden farklıdır. Kaplamada yer alan nikel ve fosfor elementleri bu farklılığı açıklayabilmektedir. Nikel ve fosfor elementi 400°C sıcaklığa kadar kristalize olmakta ve Ni_3P gibi fazlarını doğurmaktadır. Ancak 400°C’den sonra yapılan ısıtma işlemleri yeni bir faz oluşturamayıp Ni_3P fazlarının çökmesine ve tanelerin kabalaşmasına neden olmaktadır. Bu sebeple işlem görmüş kaplmalı numuneler düşük sertlik göstermektedir.



Şekil 5.32 : Kaplamalı numunelerin ön oksidasyonsuz / ön oksidasyonlu ve farklı ortam konsantrasyonunda nitrasyon ve ısıtma işlemlerinden sonra yanal yüzeydeki sertlik değerleri.

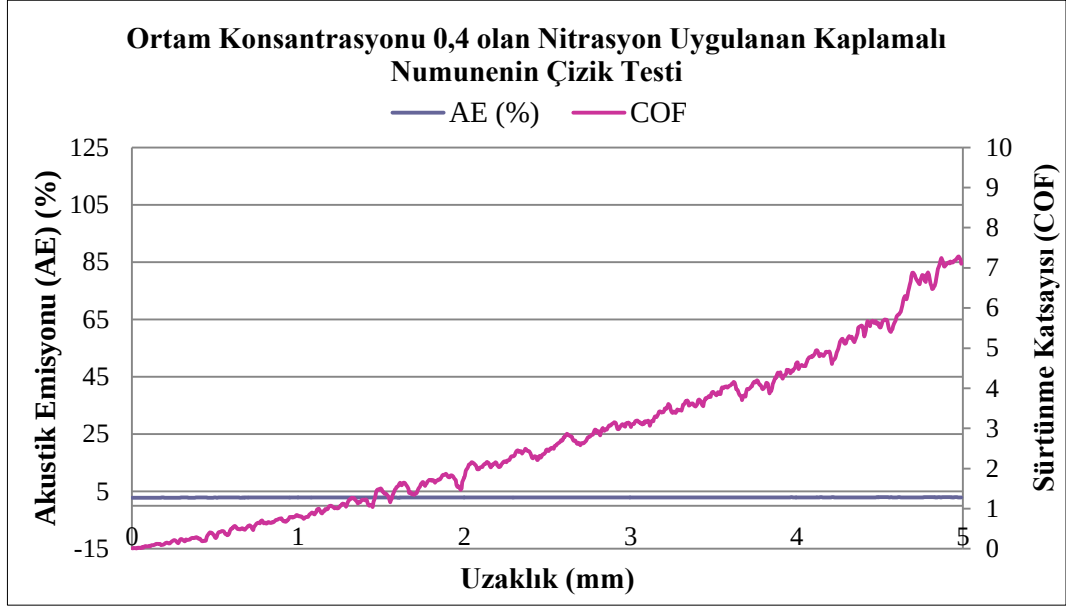
5.4.2. Çizik testi sonuçları

Çizik testi, kaplamaların, yapışma, kırılma veya deformasyon gibi yüzey mekanik özelliklerini karakterize etmemize yardımcı olur. Yapılan akımsız nikel fosfor kaplamanın nitrasyon öncesi ve sonrası çizik testi yapılarak kaplamanın yapışma özelliği test edilmiştir. Şekil 5.33, 5.34, 5.35, 5.36 ve 5.37’de çizik testinin farklı numuneler üzerinde sonuçları grafiksel olarak verilmiştir. Grafikte kaplamanın yapışma ve deforme olma durumunu uzaklığa bağlı olarak akustik emisyon ve sürtünme katsayısı ile belirlenmiştir. Bu grafik, 100 μm büyüklüğündeki optik görüntülerle birlikte verilmiştir. Buradaki sonuçlara göre , kaplamalı numunenin yüzeyinde kaplama deforme olup yüzeye tutunması zayıf görülmüştür. Şekil 5.33’ a bakıldığında da akustik emisyonu ve sürtünme katsayısı test boyunca değişken değerler almıştır. Bunun sonucu olarak kaplama yüzeye tam olarak yapışmamış ve kuvvetle beraber deforme olarak kaplama parça parça dökülmüştür.



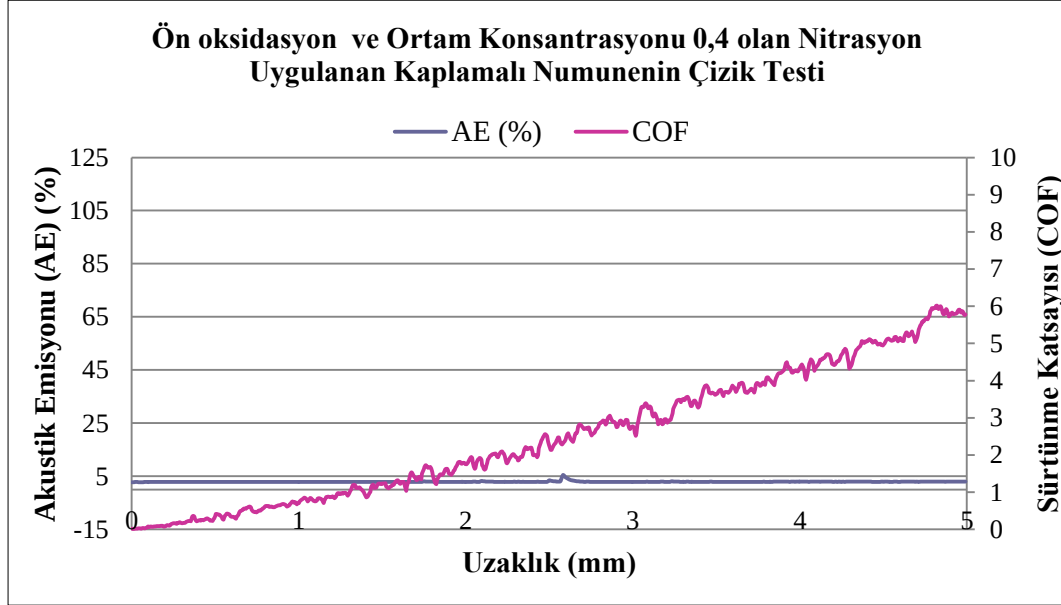
Şekil 5.33 : Kaplamalı numunenin çizik testi sonrasında 100 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları

Şekil 5.34’de ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitrasyonlu ve kaplamalı numunenin çizik testi sonuçları bulunmaktadır. Nitrasyona uğramamış kaplamalı numuneye göre iyileşme olduğunu hem optik görüntüden hem de grafikten görmekteyiz. Bunun sebebi kaplamanın ısı işlem boyunca amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmesi ve oluşan fazların çökmesidir. Çizik testi boyunca akustik emisyonda herhangi bir değişim gözlemlenmezken sürtünme katsayısı da stabil olarak ilerlemiştir. Aynı zamanda hem akustik emisyonda hemde sürtünme katsayısında Şekil 5.33’a göre azalma görülmektedir.



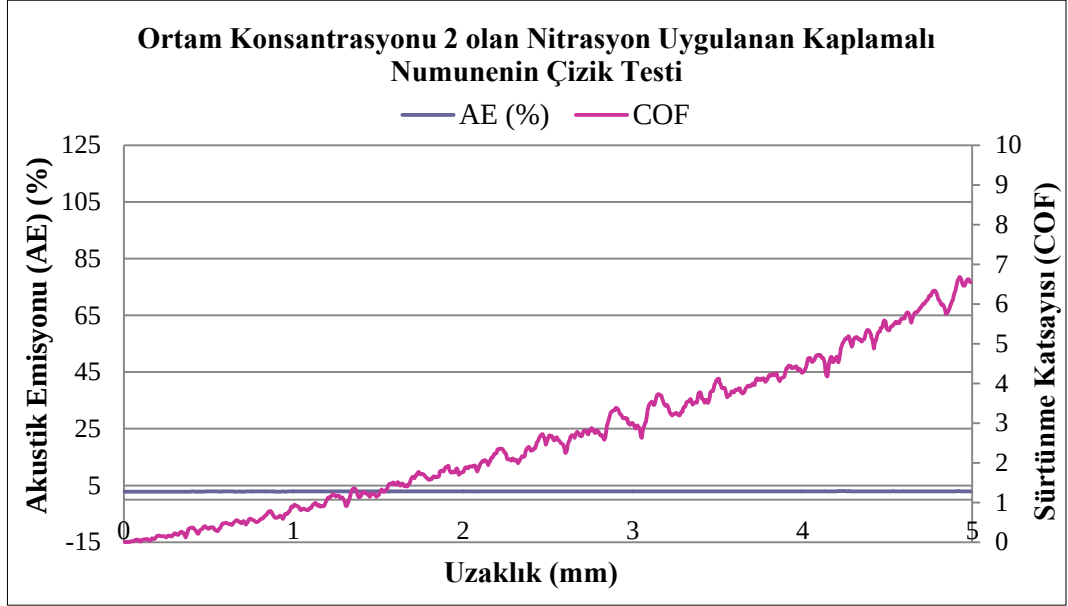
Şekil 5.34 : Ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.

Ön oksidasyonsuz ve ön oksidasyonlu, ortam konsantrasyonu 0,4 nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin çizik testi sonuçları Şekil 5.35'te verilmiştir. Nitrasyondan önce yapılan ön oksidasyon kaplama üzerinde olumlu etkileri daha önceki deney sonuçlarında da görülmüştür. Çizik testinde de aynı iyileşme süreci görülmektedir. Yapılan ön oksidasyon, ısıtma süresini uzatmasıyla kaplamanın yapışma, kırılma ve deforme olmaya karşı direnci artmıştır. Optik görüntüde ve akustik emisyon, sürtünme katsayısı değerlerine bakıldığında ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitrasyonlu ve kaplamalı numuneden daha iyi sonuçlar vermiştir. Akustik emisyon değeri aynı kalıyor gibi görünse de sürtünme katsayısındaki düşüş kaplamadaki iyileşmenin göstergesidir.

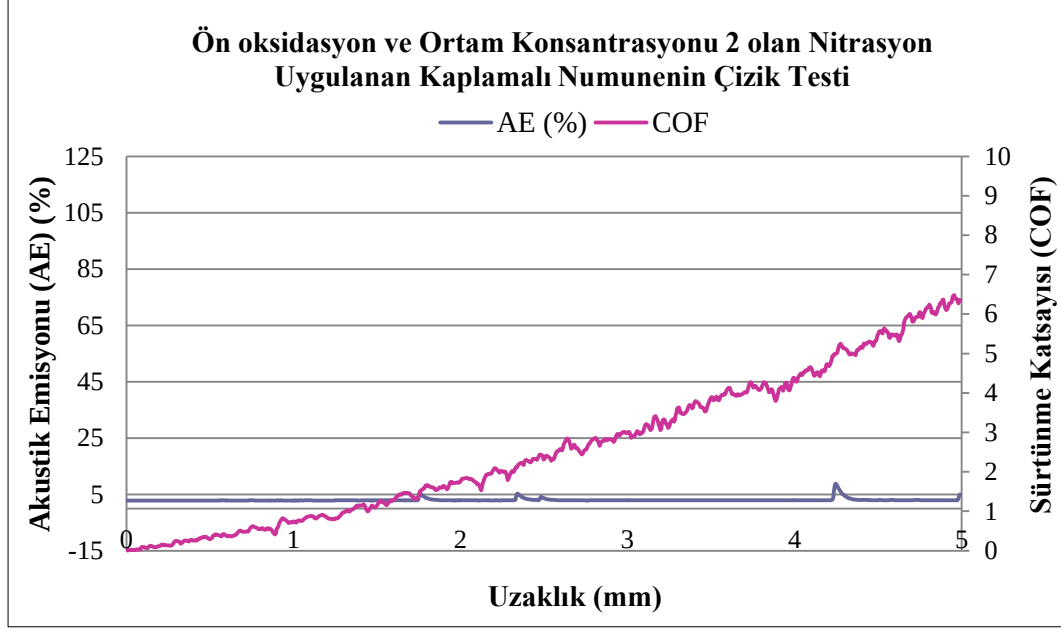


Şekil 5.35 : Ön oksidasyonlu ve ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.

Ortam konsantrasyonu 2 olan nitasyon uygulanan kaplamalı numunenin çizik testi sonuçları ortam konsantrasyonu 0,4 olan nitasyonla benzer sonuçlar vermektedir. Azotun konsantrasyon etkisinin olmadığı, sadece uygulanan sıcaklığın ve sürenin öneminin olduğunu bir kez daha vurgulanmıştır. Aynı şekilde Şekil 5.36'da yer alan ön oksidasyonlu ve ortam konsantrasyonu 2 olan nitasyon uygulanan kaplamalı numunenin sonuçları Şekil 5.37 ile benzer sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.36 : Ortam konsantrasyonu 2 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.



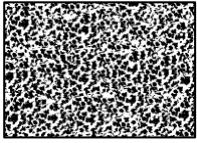
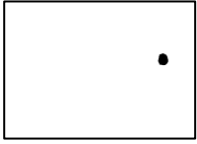
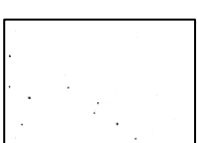
Şekil 5.37 : Ön oksidasyon ve ortam konsantrasyonu 2 olan nitrasyon uygulanan kaplamalı numunenin 100 μm büyüklüğündeki optik görüntüsü ve grafik sonuçları.

5.5. Korozyon Testi Sonuçları

Kaplamaların korozyon testini ölçmek için tuz püskürtme deneyi yapılmıştır. Bu deneyin sonuçları ASTM D610-08 standartlarına göre değerlendirilmiş olup Çizelge 5.13’de verilmiştir. Sonuçlara göre nitrasyon görmemiş kaplamalı numune yüzeyinin %50’den fazlası paslanmaya uğradığı için korozif ortama dayanıksız olduğu söyleyebiliriz. Ancak nitrasyonundan sonra kaplamaların korozyon direncinde artma söz konusudur. Nitrasyon sırasında kristal yapıya dönüşmüş çökelen Ni ve Ni_3P fazları malzemenin yüzeyini korozif ortamlara karşı direnç göstermekte ve Cl^- iyonlarının saldırısına karşı korumaktadır. Ön oksidasyonsuz nitrasyonlardaki artış ön oksidasyonlu nitrasyonla göre daha azdır. Çünkü nitrasyondan önce uygulanan ön oksidasyonda da ısı kullanılmakta nitrasyon süresini uzatmaktadır. Başka bir deyişle, ön oksidasyonsuz ve ön oksidasyonlu nitrasyonlar arasında sadece uygulanan süre

farkı vardır. Bu sebeple, ön oksidasyonlu nitrasyon uygulanan kaplamalı numuneler en fazla korozyon direnci gösterir.

Çizelge 5.13 : Tuz püskürtme testinin ASTM D610-08 standartlarına göre sonuçları.

ASTM D610-08 Standartlarına göre Kaplamalı Numunelerde Tuz Püskürtme Deneyi Sonuçları				
Numune	Deney Sonucu	ASTM Standartlarına göre Paslanma Sonuçları		
		İsim	Düzye	Tür
Kaplama		Bölgesel (Nokta) Paslanma	1	
Kaplama + KN=0,4 Nitrasyon		Benek Şeklindeki Paslanma	4	
Kaplama + Ön oksidasyon + KN=0,4 Nitrasyon		Benek Şeklindeki Paslanma	7	
Kaplama + KN=2 Nitrasyon		Benek Şeklindeki Paslanma	4	
Kaplama + Ön oksidasyon + KN= 2 Nitrasyon		Bölgesel (Nokta) Paslanma	8	

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 50CrMo4 temperlenmiş çeliğinde nitrasyondan sonra oluşan çatlakları önlemek amacıyla akımsız nikel fosfor kaplama yapılmıştır. Çalışma boyunca, kaplama kalınlığını ve kaplama banyosu (Elnico 571) için banyo parametrelerini belirleme, kaplamalı ve kaplamasız numunelerde yapısal karakterizasyon, mekanik ve korozyon testleri uygulanmıştır. Bunlarla ilgili çalışma sonuçları aşağıdaki gibidir.

- Azot difüzyonunu engellemek için nikel ve fosfor bazlı toz kimyasallarla farklı sürelerde yapılan kaplamaların kalınlığı 3 ile 5 μm arasında belirlenmiştir.
- Kaplama banyosunun optimum çalışma koşulları, 80 ml/L nikel ve fosfor bazlı kimyasal kullanılarak, pH 4-6, sıcaklık 82-102 °C aralarında 10 dakika süre ile yapılan kaplama sonucunda uniform şekilde elde etmiştir.
- Kaplamasız ve kaplamalı numunelere ısıt işlemler (ön oksidasyon, $K_N=0,4$ ve $K_N=2$ nitrasyon, ısıt işlem) uygulanmıştır. Isıt işlemlerin etkileri optik ve SEM görüntüler, EDX analizleri, elemental haritanlanma gibi yapısal karakterizasyon yöntemleriyle karşılaştırma yapılarak azotun difüzyonu kontrol edilmiştir. Kaplamasız numunelerde azot girişi oldukça fazlayken kaplamalı numunelerde 3-5 μm kaplama kalınlığının azot difüzyonunu engellediği görülmüştür.
- Azotlu ve azotsuz ortamda yapılan deneyler sonucunda kaplamaların üzerinde ısıt işlemin etkisi incelenilmiştir. Isıt işlemsiz kaplamalı numunede amorf yapıda Ni fazları görülürken, ısıt işlem sonunda kristalleşen Ni ve çökelen Ni_3P fazları görülmüştür. Çökelen bu fazlar sertlik, çizik gibi mekanik özellikleri ve korozyon direncinde artış sağlamıştır.

Bu çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde kaplamanın geometrik şekillerde kaplama yapılması öneri olarak verilebilir. Geometrik şekiller üzerinde yapılan kaplamaların parametreler tekrar değerlendirilmeli ve başka marka kimyasallar kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Principles of Gas Nitriding: The Nitriding Process (Part 1)**, (2011). Industrial Heating (The international journal of thermal technology, Nisan, 66143.15).
- [2] **URL 1**, <http://www.alper.com.tr/hizmetler/isil-islem/nitrasyon.html>, Alındığı Tarih: 30.03.2015.
- [3] **URL 2**, <http://www.bodycote.com/tr-TR/services/heat-treatment/case-hardening-without-subsequent-hardening-operation/corr-i-dur.aspx>, Alındığı Tarih: 30.03.2015.
- [4] **Yang Mei**, (2012). Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization A Dissertation Submitted to the Faculty of the WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE *in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Material Science and Engineering*, April.
- [5] **URL3**, http://www.teknikisilislem.com.tr/index.php?pg=hizmet_detay&id=196&il=en, Alındığı Tarih: 10.04.2015.
- [6] **Voorthuysen Du Marchie Van E.H., Boerma D.O., Chechenin N.C.**, (2002). Low-Temperature Extension of the Lehrer Diagram and the Iron-Nitrogen Phase Diagram and 2594—Volume 33A, (Ağustos).
- [7] **Liapina Tatiana**, (2005). Phase transformations in interstitial Fe-N alloys, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Dissertation an der Universität Stuttgart Bericht Nr. 170 (Nisan).
- [8] **Polat Ş., Atapek H., Topaç H.**, (2011). Gaz Nitrasyon ile Yüzeyleri Sertleştirilmiş AISI 4140 ve DIN 1.2344 Çeliklerinde Mikroyapısal Karakterizasyon, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli/Türkiye.
- [9] **Shibata H., Tokaji K., Ogawa T., Hori C.**, (1994)“The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in titanium alloys”, International Journal of Fatigue, 16 (6), pp. 370-376.
- [10] **Hosseini S.R., Ashrafizadeh F., Kermanpur A.**, (2010). Calculation and Experimentation of The Compound Layer Thickness in Gas and Plasma Nitriding of Iron, Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B: Engineering, Vol. 34, No. B5, pp 553-566.
- [11] **Hosseini S. R., Ashrafizadeh F.**, (2009). Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma nitrided iron. *Vacuum*, Vol. 83 pp. 1174-1178.
- [12] **Aghababa, J., Ashrafizadeh, F., Azari, H. N.** (2002). Effect of manufacturing parameters on the formability of low-C sheet steel. *Iranian Journal of*

Science and Technology, Transaction B: Engineering, Vol. 26, No. B1, pp. 11-19.

- [13] **Hosseini, S. R., Ashrafizadeh, F.** (2006). Application of mathematical modelling and computer simulation in heat treatment and surface engineering. *Proc. 7th Conf. Heat Treatment and Surface Engineering, Iranian Society of Surf. Sci. & Tech.*, Isfahan, pp. 1591-1601.
- [14] **Nikolussi M., Leineweber A., Edwald B., Mittemeijer E.J.**, (2007). Examination of phase transformations in the system Fe-N-C by means of nitrocarburising reactions and secondary annealing experiments the $\alpha + \epsilon$ two- phase equilibrium, Max Planck Institute for Metals Research, Stuttgart, Germany.
- [15] **Leineweber A.**, (1999). PhD-Thesis, Universität Dortmund, p. 62.
- [16] **Leineweber A., Jacobs H., Hüning F., Lueken H., Schilder H., Kockelmann W.J.**, (1999). *Alloys Compd*, 288 79.
- [17] **Maldzinski L., Liliental W., Tymowski G., Tacikowski J.**, (1999). New Possibilities for Controlling Gas Nitriding Process by Simulation of Growth Kinetics of Nitride Layers.
- [18] **Yeh Shu-Hung, Chiu Liu-Ho, Chang Heng**, (2011). Effects of Gas Nitriding on the Mechanical and Corrosion Properties of SACM 645 Steel, *Ağustos* 22.
- [19] **Yüzey Hazırlama Sistemleri**, (2007). Ecelak Boya ve Kimya San.Tic.Ltd.Şti.
- [20] **Karaman İpek**, (2010). Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [21] **Erbil, T.**, (1993). “İki Yeni Mühendislik İşlemi: Electroless and Hard Anozing”, *Metalurji Dergisi*, Sayı 86, S: 42-46.
- [22] **Dil, Gökçe**, (2012). Akımsız nikel fosfor/nikel bor dubleks kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerinin incelenmesi. Savunma Teknolojileri Programı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [23] **Gawrilov, G. G.**, (1979). “Chemical (Electroless) Nickel Plating”, Redhill, Portcullis Pres, England.
- [24] **Barker, D.**, (1993),. “Electroless deposition of metals”, *Trans. Inst. Metal Finish.*, Vol. 71 No. 3121-125.
- [25] **Değirmencioglu, S. Derya**, (2005). Akımsız Nikel Kaplamanın Demir Esaslı T/M Malzemelerde aşınma Dayanımına Etkisi, Metal Eğitimi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [26] **Riedel, W.** (1991). *Electroless Nickel Plating*, ASM International.
- [27] **Taheri, Ray**, (2003). Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings, A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, Canada.

- [28] **Almet Metal Endüstrisi Ve Ticaret A.S.**, (2004). “Akımsız Nikel Kaplama”, Tanıtım Katalogu, Ankara.
- [29] **Sharma, Agrwala R. and Agarwala V.**, (2009). Development of Electroless (Ni-P)/BaNi_{0.4}Ti_{0.4}Fe_{11.2}O₁₉ Nanocomposite Powder Enhanced Microwave Absorption, Journal of Alloys and Compounds, 467, 357-365.
- [30] **Hou L., Yong C., Sha L., Feng Z. and Gan D.**, (2008). Corrosion and Wear Properties of Electroless Ni-P Plating Layer on AZ91D Magnesium Alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18, 819-824.
- [31] **Elansezian R., Ramamovsthy B. and Nair P.**, (2008). Effect of Surfactants on the Mechanical Properties of Electroless (Ni-P) Coating, Surface Coating Technology 203, 709-712.
- [32] **Gu C., Lian J., Li G., Niu L. and Jiang Z.**, (2005). Electroless Ni-P Plating on AZ91D Magnesium Alloy from A Sulfate Solution, J. of Alloys and Compounds 39, P 104-109.
- [33] **Lin C. J., He J. L.**, (2005). Cavitations Erosion Behavior of Electroless Nickel-Plating on AISI1045 Steel, Wear 259, pp. 154-159.
- [34] **Martyak N., Wettter S., Harrison L., Mcneil M., Heu R. and Neiderer A.**, (1993) Structure of Electroless Nickel Coatings, Plating and Surface Finishing June 60-64.
- [35] **Artistic Plating Company**, Alındığı Tarih: (15.04.2015) Electroless Nickel Plating A Guide, , Inc. Milwaukee, WI 53212
- [36] **URL4**, <http://www.ippcm.com/Haber/Akimsiz-Nikel-Kaplamalar.html>, Alındığı Tarih: 16.04.2015.
- [37] **Feldstein N, Lancsek T, Lindsay D, Salerno L**, (1983). Electroless Composite Plating; Metal Finishing, Ağustos, pgs. 35-51
- [38] **URL5**, <http://www.akimsiznikel.com/akimsiz-nikelin-akimli-nikele-gore-karsilastirilmesi/>, Alındığı Tarih: 16.04.2015.
- [39] **Feldstein N**; (1981). Composite Coating, Materials Engineering, Cleveland, Ohio
- [40] **Parker**, (1974). Plating, 61,834.
- [41] **Duncan R.N.**, (1999) Paper presented at COATINGS'99, Conference Proceedings, Dallas, 21–23 September, p. 265
- [42] **Shen Y.F, Xue W.Y., Liu Z.Y., Zuo L.**, (2010). Nanoscratching deformation and fracture toughness of electroless Ni–P coatings, Surface and Coating Technology, China
- [43] **Donahue F. and Yu C.**, (1970). Electrochem Acta, Vol. 15, 237.
- [44] **Lukes R.**, (1964). Plating, Vol. 51, 969.
- [45] **Riedel W.**, (1991). Electroless Nickel Plating, Finishing Pub. Ltd., Stevenage, Hertfordshire, England

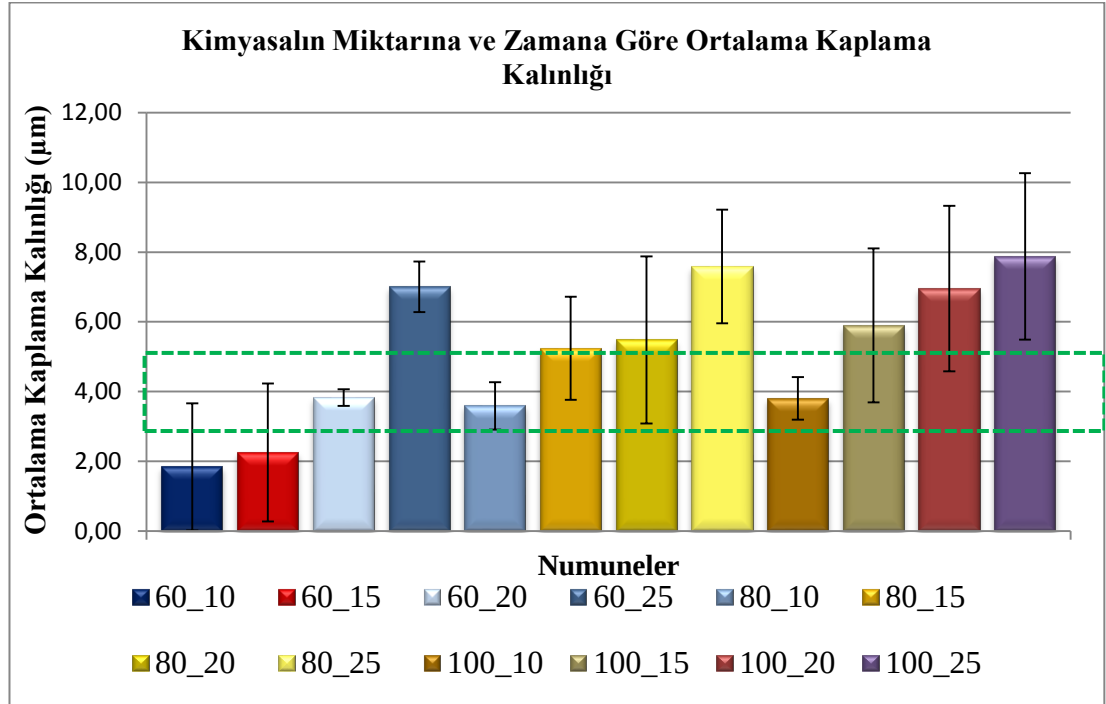
- [46] **Agarwala R., Agarwala V.,**(2003). Electroless alloy/composite coatings: A review, Metallurgical and Materials Engineering Department, Indian Institute of Technology, India
- [47] **Mainier F. B. and Araujo M. M.,** (1994). “On the Effect of the Electroless Nickel- Phosphorus Coating Defects on the Performance of This Type of Coating in Oilfield Environments”, IPE Advanced Technology Series, Vol. 2 No.1, 63-67.
- [48] **Gawne D. T. and Ma U.,** (1987). “Structure And Wear of Electroless Nickel Coatings “, Mater. Sci. and Tech., Vol.3 228-238.
- [49] **Fields W., and Zickearff J.R.,** (1984). Electroless, Publication of ASM committee on EN plating.
- [50] **Jiaqiang T G., Yating W., Lei L., Bin S., Wenbin H.,** (2005). Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys, Shanghai Jiao Tong University, China.
- [51] **Luborsky F.E.,** (1983). Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London
- [52] **Kumar P.S., Nair P.K., Mater J.,** (1996) Process. Technol. 56, 511.
- [53] **Keong K.G., Sha W., Malinov S.,**(2003) Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing, The Queen’s University of Belfast, Ireland, UK.
- [54] **Graham A.H, Lindsay R.W., Read H.J.,** Electrochemical, (1965). Soc. 112, 401.
- [55] **Martyak N.M.,** (1994). Chemicals Material, 1667.
- [56] **Agarwala R.C., Ray S.,** (1988). Z. Method. 79, 472.
- [57] **Jiaqiang Gao, Yating Wu, Lei Liu, Bin Shen, Wenbin Hu,** (2004). Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys, (Kasim), Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P.R. China.
- [58] **Keong K.G., Sha W., Malinov S.,** (2001). Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content, School of Civil Engineering, Stranmillis Road, The Queen’ s University of Belfast, Belfast BT7 1NN, UK.
- [59] **Mallory, G. O. ve Hadju, J. B.** (1990). Electroless Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, pp. 111-195.
- [60] **Kumar P.S., Nair P.K.,** (1996). J. Mater. Process. Technol. 56 (1–4), 511.
- [61] **Zhang Y.Z., Zhang K., Fan J.H., Zhang S.M.,** (1998). Trans. Nonferr. Metal Soc. China 8 (4) 642.
- [62] **Riedel W.,** (1991). Electroless Nickel Plating, Finishing Publications Ltd., Stevenage, Hertfortshire, England, and ASM International, Materials Park, OHIO.
- [63] **Zhang Y.Z., Yao M.,** (1999). Trans. Inst. Metal Finish. 77 (2) 78.
- [64] **Parker K.,** (1981). Effects Of Heat Treatment On The Properties Of Electrless Nickel Deposits, Plating And Surface Finishing, Cilt 68 (No.12), 71 (41).

- [65] **Bayes M., Sinitskaya I., Schell K., House R.,** (1991). Trans. Inst. Metal Finish.69 (4) 140.
- [66] **Apachitei I., Tichelaar F.D., Duszczuk J., Katgerman L.,** (2002). Surf. Coat. Technol. 149 (2–3) 263.
- [67] **Apachitei I., Duszczuk J.,** (2000) Surf. Coat. Technol. 132 (1) 89.
- [68] **Agarwala R.C., Ray S.,** (1988) Z. Metallkd. 79, 472.
- [69] **Yu H.S., Luo S.F., Wang Y.R.,** (2001). Surf. Coat. Technol. 148,143.
- [70] **Staia M.H., Puchi E.S., Castro G., Ramirez F.O., Lewis D.B.,** (1999). Thin Solid Film 355–356, 472
- [71] **Tachev D., Georgieva J., Arnyanov S.,** (2001). Electrochim. Acta 47, 359.
- [72] **Hur K., Jeong J., Lee D.,** (1990). Journal of Material Science 25, 2573.
- [73] **Hentschel Th., Isheim D., Kirchheim R., Muller F., Kreye H.,** (2000). Acta Mater.48/933.
- [74] **Keong K.G., Sha W., Malinov S.,** (2004). Mater. Sci. Eng., A 365/ 212.
- [75] **Keong K.G., Sha W., Malinov S.,** (2002). J. Alloys Compd. 334/ 192.
- [76] **Yu H.S., Luo S.F., Wang Y.R.,** (2001). Surf. Coat. Technol. 148/ 143.
- [77] **Ayoub I. E.,** (Alındığı Tarih: 20.04.2015). Study of Electroless Ni-P Plating on Stainless Steel, The Online Journal on Mathematics and Statistics (OJMS) Vol. (1), Reference Number: W10-0028, Cairo, Egypt.,
- [78] **Keong K. G., Sha W., Malinov S.,** (2002). Crystallization and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating, Journal Of Materials Science 37/ 4445 – 4450,School of Civil Engineering, The Queen’s University of Belfast, Belfast, UK
- [79] **Zhang Y. Z., Wu Y.Y., Yao M.,** (1998). Characterization of electroless nickel with low phosphorus, Journal Of Materials Science Letters 17, School of Materials and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China.
- [80] **Kılıçarslan Ayfer, Toptan Fatih, Kerti Işık,**(Alındığı Tarih: 15.04.2015). Akımsız nikel kaplama yöntemi ve seramik partiküllere uygulanması, Metalurji Mühendisler Odası, Teknik Yazı, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [81] **Hou K.H., Jeng M.C., Ger M.D.,** (2007). Wear 262/ 833.
- [82] **Lee K.K., Nash P.,** (1991). Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, ASM International, Materials Park, OH.
- [83] **Wu F., Tien S., Duh J., Wang J.,** (2003). Surface Characteristics of Electroless and Sputtered Ni-P-W Alloy Coatings, Surface and Coating Technology, 166, pp. 60-66.
- [84] **Leon O.A., Staia M.H.,** (1999). Surf. Eng. 15 (5) 391.
- [85] **Apachitei I., Duszczuk J., Katgerman L.,** (1998). P.J.B. Overkamp, Scr. Mater. 38 (9) 1347.

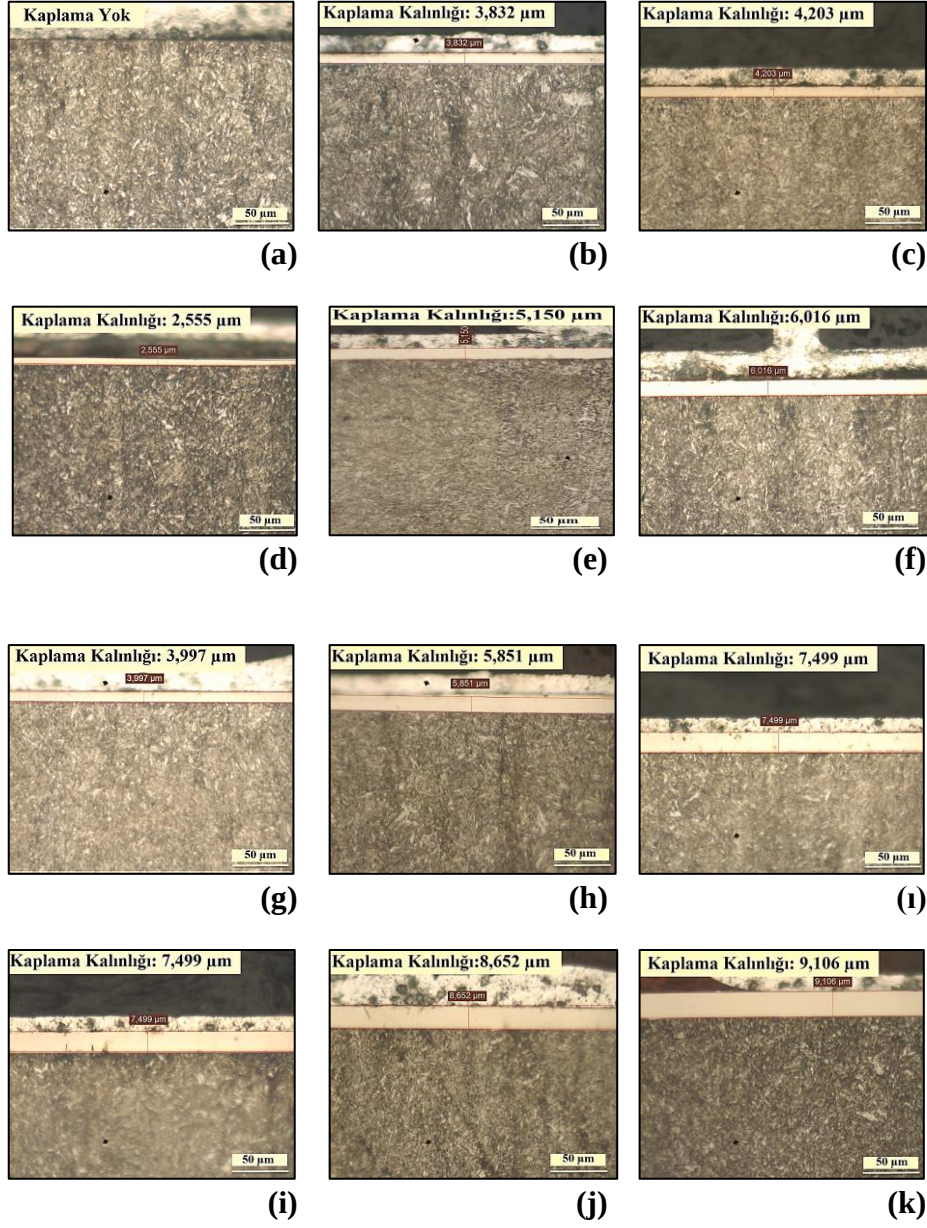
- [86] **Puchi E., Staina S., Hintermann M. H., Pertuz A., Chitty A.,** (1996). Influence Of Ni-P Electroless Coating On The Fatigue Behavior Of Plain Carbon Steels, Thin Solid Films, 370-375
- [87] **Sing, D. , Dube R. K.,** (1995). Electroless Nickel Coating Of Sintered Iron Compacts, Powder Metallurgy, Cilt 38, 52-54.
- [88] **Metzger, W. H.,** (1959). Characteristics Of Depositst, Symposium On Electroless Nickel Plating, S.T.P 265, American Society For Testing And Metarials, Philadelphia.
- [89] **Lam P., Kumar K., Wnek G., Przybycien T.,** (1999). *Electroless Gold Plating 316 Beal's*, Journal of Electrochemical Society, Volume 146, Issue, 7 PP 2571-2521, (Temmuz).
- [90] **Song Y., Shan D. Y., Han E.,** (2007). Corrosion Behaviors of Electroless Plating Ni-P Coatings Deposited on Magnesium Alloy in Artificial Sweat Solution, Electrochimica Acta 53 2009-2015.
- [91] **Elnico 571/632.** Orta Fosforlu Akımsız Nikel Prosesi.
- [92] **Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surface,** (2012). ASTM International, Society for Protective Coatings SSPC-VIS-2, (Eylül).
- [93] **The Salt Spray Test and its use in ranking stainless steels,** (2008). The test and limits, Internationla Stainless Steel Forum, Mayıs.

EKLER

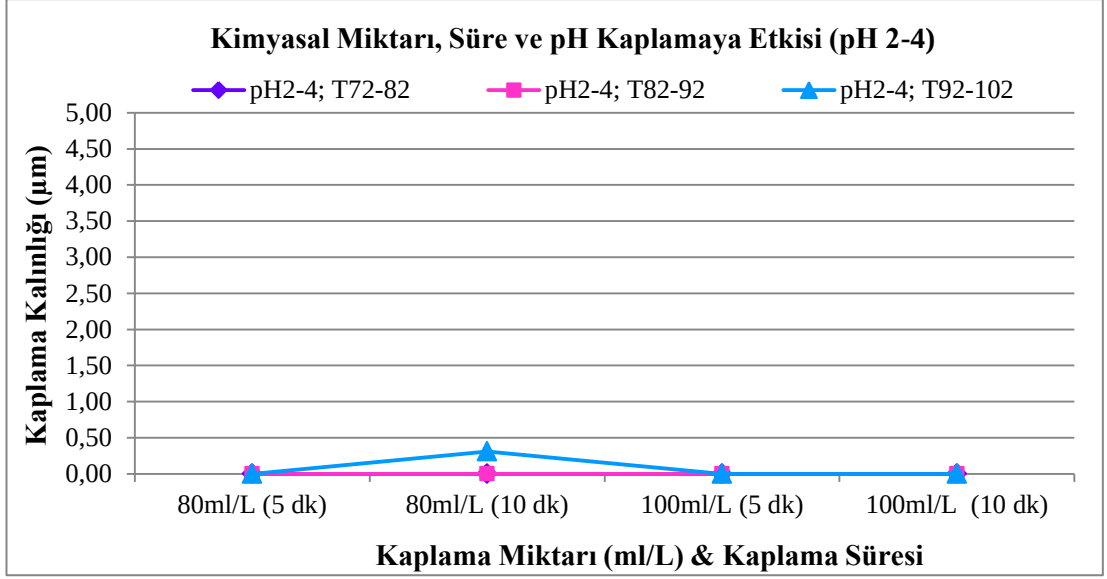
EK A: Kaplama parametreleri belirleme de ilgili grafikler ve şekiller



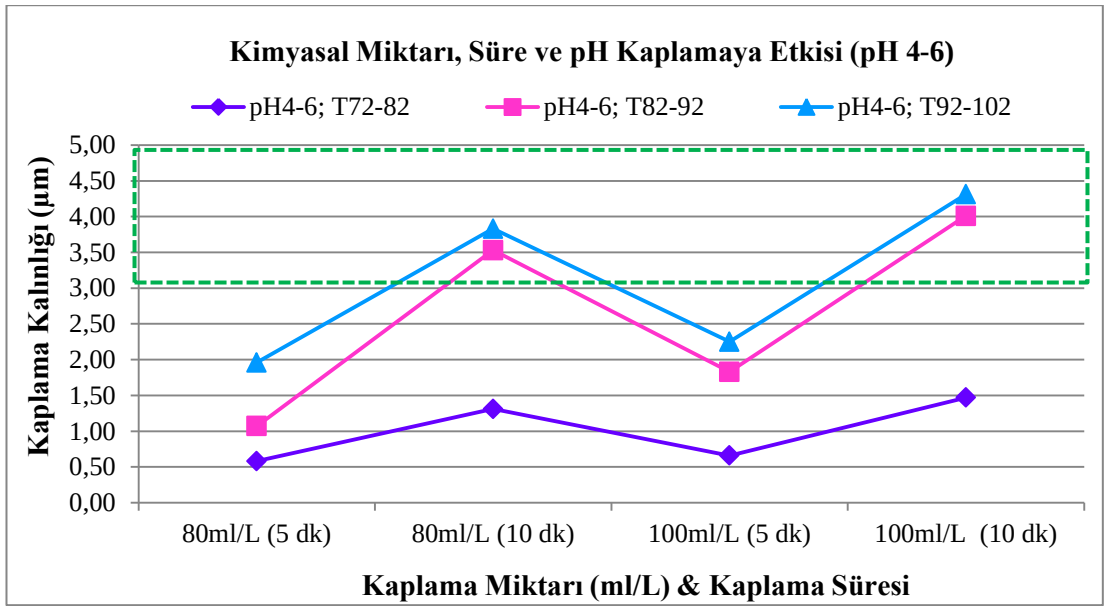
Şekil A.5.1 : Farklı solüsyonlarda ve farklı zamanlarda kaplama ortalama kaplama kalınlıkları ve standart sapmaları



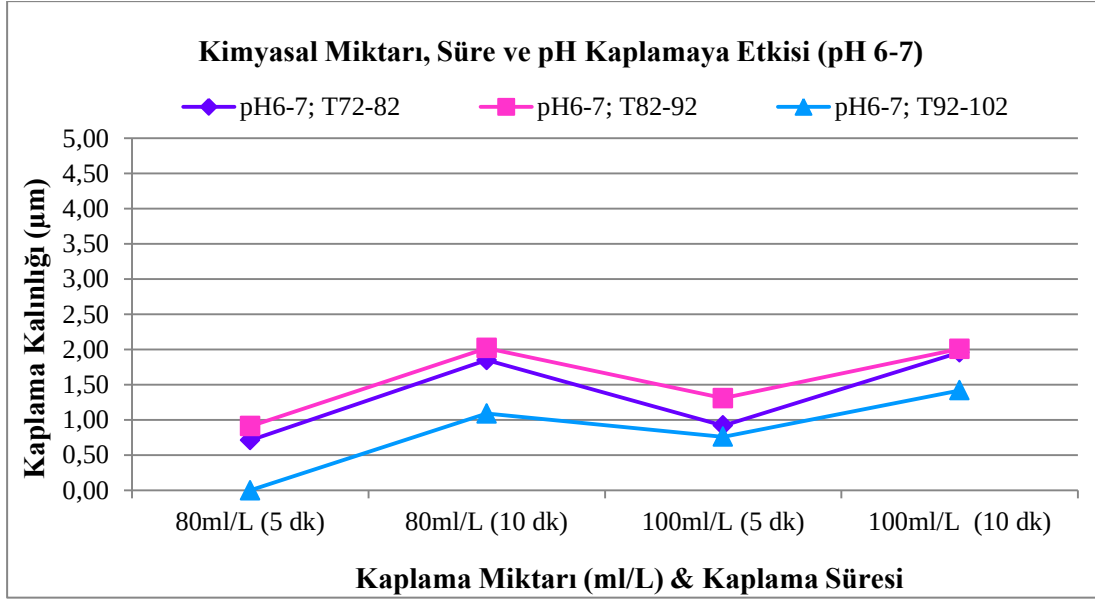
Şekil A.5.2 : **(a)** 60 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile **(b)** 60 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile **(c)** 60 ml/L kimyasal kullanılarak 20 dakika süre ile **(d)** 60 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile **(e)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile **(f)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile **(g)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 20 dakika süre ile **(h)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile **(i)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile **(j)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 15 dakika süre ile **(k)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 20 dakika süre ile **(l)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 25 dakika süre ile kaplamaların 50 µm büyüklüğündeki ortalama kalınlıklarının optik görüntüleri.



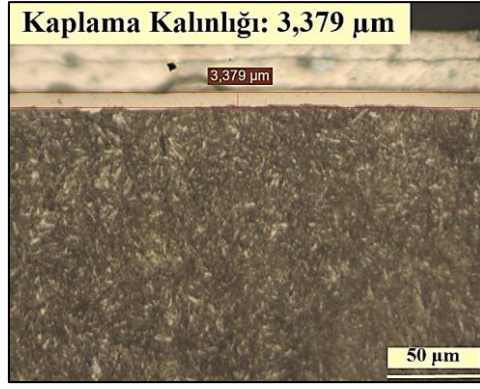
Şekil A.5.3 : pH 2-4 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.



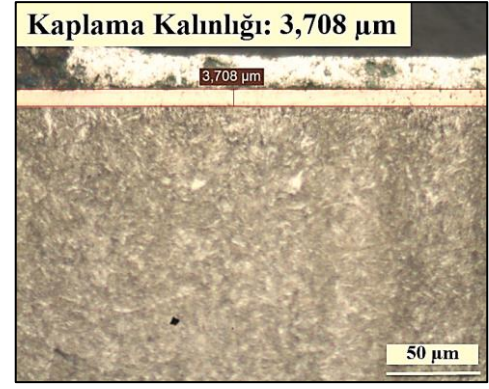
Şekil A.5.4 : pH 4-6 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.



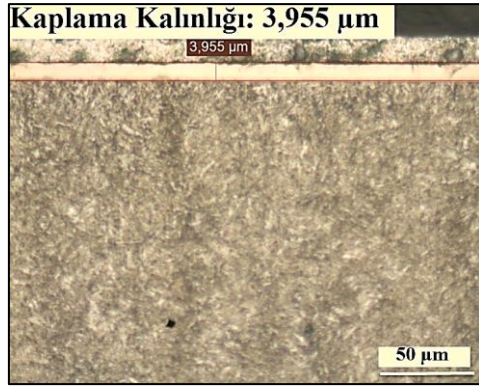
Şekil A.5.5 : pH 6-7 değerindeki kimyasal miktara, kaplama süresine ve sıcaklığa göre kaplama kalınlık değerleri.



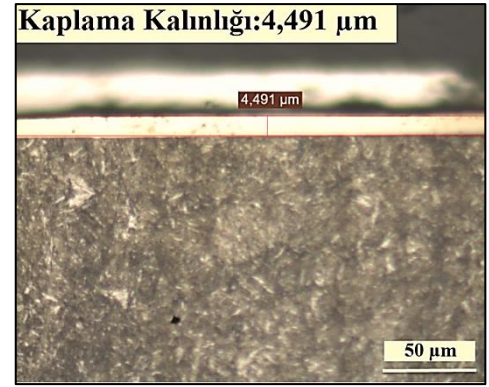
(a)



(b)



(c)

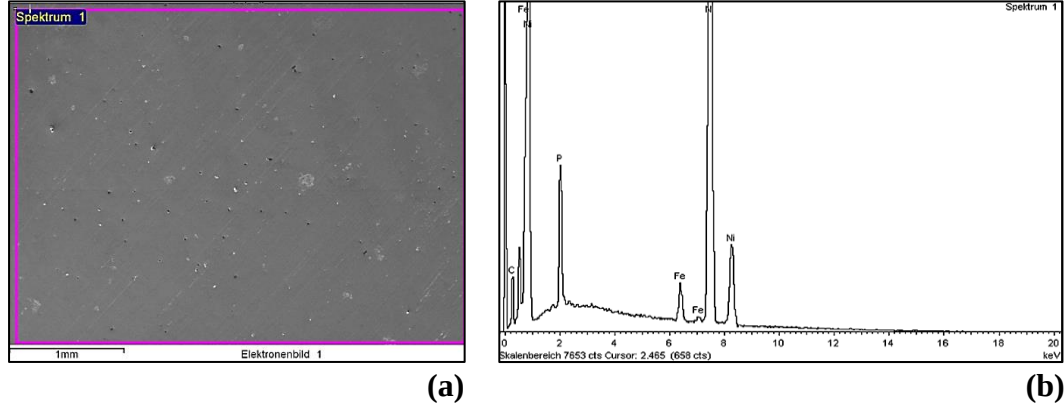


(d)

Şekil A.5.6 : Kimyasal miktarı, kaplama süresi, pH ve sıcaklık parametre belirlenmesinde **(a)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 82-92°C’ de **(b)** 80 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 92-102°C’de **(c)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 82-92°C’ de **(d)** 100 ml/L kimyasal kullanılarak 10 dakika süre ile pH 4-6 arasındaki asidik ortamda ve sıcaklık 92-102°C’de en uygun kaplamanın 50µm büyüklüğündeki optik görüntüleri.

EK B: Isıl işlemin kaplamasız (altlık malzeme) numuneler üzerindeki etkisi

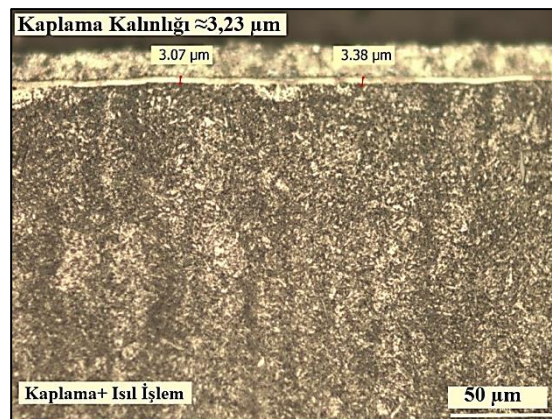
Kaplama sonrası işlemlerin sonuncusu olan ısıtım işlemi prosedürüdür. Isıtım işlemin kaplama üzerindeki etkileri incelenilmek istenmiştir.



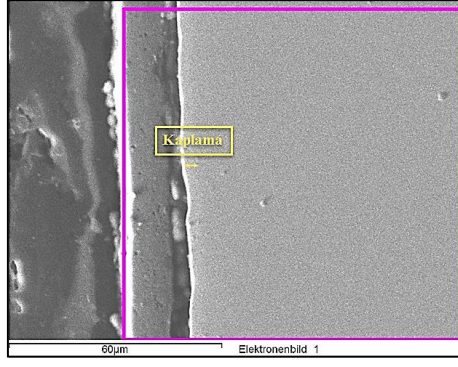
Şekil B.5.1 : 7 saat 520°C’de ısıtım işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) EDX alan görüntüsü ve (b) grafiksel olarak EDX analizi.

Çizelge B.5.1 : 7 saat 520°C’de ısıtım işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin EDX analizi.

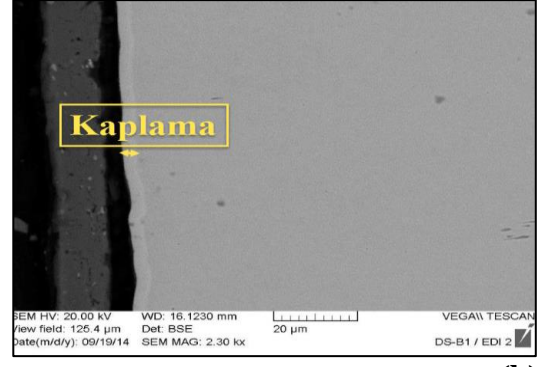
7 saat 520°C’de Isıtım İşlemin Uygulanan Kaplamalı Numunenin EDX Analizi					
Element	C	P	Fe	Ni	Toplam
% Kütle	0,47	8,75	5,39	85,39	100,00



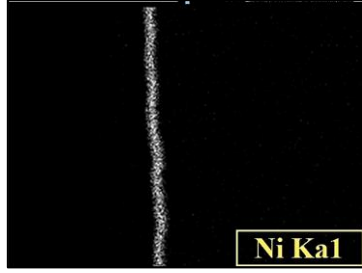
Şekil B.5.2 : 7 saat 520°C’de ısıtım işlemin uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin kaplama kalınlığının 50µm büyüklüğündeki optik görüntüsü.



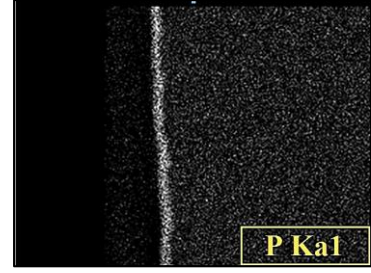
(a)



(b)



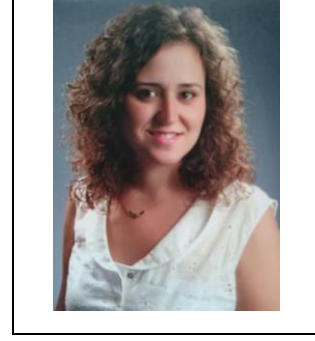
(c)



(d)

Şekil B.5.3 : 7 saat 520°C’de ısıtılmasının uygulandığı 50CrM o4 altlık malzemeye sahip kaplamalı numunenin (a) 60 µm büyüklüğünde elemental haritalanma görüntüsü (b) aynı bölgenin 20 µm büyüklüğündeki SEM görüntüsü (c) elemental haritalanma bölgesindeki Ni elementinin (d) P elementinin bulunduğu alan.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Seda YEMENİCİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Yıldırım, 16/02/1989
E-Posta : syemenici@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı