

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN Nİ-P-B VE Nİ-P-B-W AKIMSIZ KAPLAMALAR
İLE AŞINMA, KOROZYON VE TRİBOKOROZYON PERFORMANSININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SARIOĞLU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2022

10492425

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN Nİ-P-B VE Nİ-P-B-W AKIMSIZ KAPLAMALAR
İLE AŞINMA, KOROZYON VE TRIBOKOROZYON PERFORMANSININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SARIOĞLU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2022

10492425

BEYAN

Düşük Karbonlu Çeliğin Ni-P-B Ve Ni-P-B-W Akımsız Kaplamalar ile Aşınma, Korozyon ve Tribokorozyon Performansının Geliştirilmesi adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	X
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Mehmet SARIOĞLU

... / ... / 2022

İmza

ÖN SÖZ

En yaygın kullanılan malzemelerden olan düşük karbonlu çeliğin (St37) düşük mukavemet, kolay şekil alabilme, kaynak edilebilme, istenilen şekilde döküm yapılabilme gibi üstün özelliklerinden dolayı birçok alanda uzun süredir kullanılmaktadır. Ancak St37 çeliğinin aşınma ve korozyon özelliklerinin istenilen düzeyde olmaması kullanım alanının daralmasına ve kullanım ömrünün azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada St37 çeliğine çeşitli akımsız kaplamalar uygulanarak aşınma, korozyon ve tribokorozyon özellikleri incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında büyük özveriyle bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Harun MİNDİVAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emek ve fedakârlık göstermiş olan, beni her konuda ve her daim destekleyen annem Hanife SARIOĞLU' na ve babam Enver SARIOĞLU' na teşekkür ederim.

Mehmet SARIOĞLU

2022

ÖZET

DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN Nİ-P-B VE Nİ-P-B-W AKIMSIZ KAPLAMALAR İLE AŞINMA, KOROZYON VE TRIBOKOROZYON PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

Metal esaslı malzemelerin hasara ve kullanılamaz hale gelmesine neden olan aşınma ve korozyon, araştırmacıların üzerinde yoğun olarak çalışmaya devam ettiği bir alandır. Bilindiği üzere, özellikle metal esaslı malzemelerin yüzeyinde gerçekleşen bu olay, cihaz ve sistemlerde önemli hasarlara ve arızalara neden olabilmekte, ülke ekonomisinde ciddi ekonomik kayıplar oluşturmaktadır. Teknolojinin hızla geliştiği günümüzde yeni malzemeler konusunda gelişmeler sağlanmasına rağmen endüstriyel uygulamalarda özellikle ekonomik nedenle, düşük alaşımlı yumuşak çelik gibi geleneksel malzemelerden vazgeçilmemiştir. Bu gibi malzemeler, denizcilik, otomotiv, havacılık uygulamalarında süspansiyon, güç aktarma ve fren sistemi gibi hareketli elemanlarda ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Metalik yüzeylerde aşınma ve korozyonu önleme/azaltma konusunda sert krom, nikel, çinko, fosfat vb. kaplama yöntemleri kullanılarak metalik yüzeyin aşınma ve korozyon dirençleri arttırılabilmektedir. Daha etkin, maliyeti düşük ve çevre dostu kaplama tekniği geliştirmek, Ar-Ge araştırmalarının gündemindeki konudur. Yapılan çalışmalar akımsız kaplamaların aşınma ve oksidasyona karşı gösterdiği direnç ile aşınma ve korozyonu önleyici kaplama uygulamasında ideal bir aday olduğunu göstermektedir. Hâlihazırda, literatürde metalik yüzeylerde akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların oluşturulması ve bu yüzeylerin aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışlarının incelenmesi konusunda sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır.

Bu çalışma, akımsız kaplama tekniği ile yumuşak çelik altlık üzerinde oluşturulan Ni-P-B ve Ni-P-B-W çoklu alaşımlı kaplamaların yapısal, korozyon ve aşınma özelliklerinin araştırılmasını amaçlamaktadır. Ayrıca Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların morfolojik ve sertlik özellikleri karşılaştırıldı. Akımsız Ni-P-B kaplama, en yüksek sertlik değeri, korozyon direnci ve tribokorozyon performansı sergilemesine rağmen, akımsız Ni-P-B-W kaplama, kuru kayma koşuluna maruz kaldığında, işlem görmemiş çelik ve Ni-P-B kaplama ile karşılaştırıldığında en düşük aşınma hızı ve sürtünme katsayısı göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız Kaplama, Aşınma, Düşük Karbonlu Çelik, Korozyon, Tribokorozyon.

ABSTRACT

IMPROVING THE WEAR, CORROSION AND TRIBOCORROSION PERFORMANCE OF LOW CARBON STEEL WITH Ni-P-B AND Ni-P-B-W ELECTROLESS COATINGS

Wear and corrosion, which researchers have been intensively working on, defects and makes the metallic structured materials unused. It is known that wear and corrosion forms on the metallic materials, defects the devices and components which causes failure on working systems and important economic losses on countries economy. Humankind has not given up the usage of low alloy steel in industrial applications due to economic reasons, though the technological progress in nowadays. These materials have been used extremely at power trains, suspensions and brake systems in automotive, marine and aviation applications. To protect metallic surfaces from the wear and corrosion or increase the wear and corrosion resistance of the metallic surfaces, coatings can be used such as hard chromium, nickel, zinc or phosphate. It is a continuous issue for research and developments that is to improve and get more efficient and low cost coatings. Researches show that electroless coating is an ideal candidate for the protective corrosion coating application due to its wear and anti-oxidation resistance.

This work aims to investigate the structural, corrosion and the study of wear features of the Ni-P-B and Ni-P-B-W polyalloys coatings by electroless coating technique on the mild steel substrate. A comparative investigation of morphological and hardness properties between Ni-P-B and Ni-P-B-W coatings is employed. Although electroless Ni-P-B coating exhibited the highest hardness value, corrosion resistance and tribocorrosion performance, electroless Ni-P-B-W coating showed the lowest wear rate and friction coefficient when subjected to dry sliding condition as compared to untreated steel and Ni-P-B coating.

Keywords: Electroless Coating, Wear, Low Carbon Steel, Corrosion, Tribocorrosion.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	3
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA PROSESİ	8
3.1 Akımsız Nikel Kaplamalarda Banyo	9
4. AKIMSIZ NİKEL ALAŞIMLI KAPLAMALAR.....	11
4.1. Akımsız Tek Tabakalı Nikel Fosfor (Ni-P) Kaplamalar	11
4.2 Akımsız Tek Tabakalı Nikel Bor (Ni-B) Kaplamalar	13
4.3 Akımsız Nikel Dupleks Kaplamalar	14
4.4 Akımsız Çok Alaşımlı Kaplamalar	15
4.4.1. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-P-W Kaplama.....	17
4.4.2 Akımsız Çok Alaşımlı Ni-B-W ve Ni-B-Mo Kaplamalar.....	18
4.4.3 Akımsız Çok Alaşımlı Ni-Co-P Kaplama.....	18
4.4.4 Akımsız Çok Alaşımlı Ni-Zn-P Kaplama.....	18
4.4.5 Akımsız Çok Alaşımlı Ni-W-Cr-P Kaplama.....	19
5. KAYNAK ÖZETLERİ	20
6. MATERYAL VE METOT	25
6.1 Deney Düzenegi ve Numune Hazırlanması.....	25

6.2 Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu.....	26
6.2.1 Optik (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları.....	26
6.2.2 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları.....	26
6.2.3 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri.....	26
6.2.4 Elektrolitik Korozyon Deneyleri.....	26
6.2.5 Mikrosertlik Ölçümleri.....	27
6.2.6 Aşınma Deneyleri.....	27
6.2.7 Tribokorozyon Deneyleri.....	28
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
7.1 Yapısal Karakterizasyon ve Sertlik Sonuçları.....	30
7.2. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları	34
7.3 Aşınma Deney Sonuçları.....	36
7.4 Tribokorozyon Deney Sonuçları.....	39
8. SONUÇLAR	43
KAYNAKÇA	44

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Akımsız nikel kaplamanın avantajları	5
Çizelge 3.1. Akımsız nikel banyolarının bileşenleri ve işlevleri	10
Çizelge 4.1. Akımsız metalik alaşım kaplamaların kullanım amaçları ve çeşitleri.....	17
Çizelge 6.1. Akımsız kaplama banyosunun bileşenleri ve kaplama parametreleri.....	25
Çizelge 6.2. Kuru ortam aşınma deney sistemine ait parametreler.....	28
Çizelge 7.1. İşlem görmemiş çelik ve kaplamaların yüzey pürüzlülük (Ra, Ry, Rz, Rq, Rt) ve sertlik değerleri.....	34
Çizelge 7.2. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluk değerleri.....	35

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Boru hattı valfinde, üretim borusunda ve aşındırıcı gaz depolama silindirin iç kısmında akımsız kaplama işlemi.....	2
Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları.....	3
Şekil 2.2. Akımsız nikel kaplama ve akımlı nikel kaplanan parçaların kaplama homojenliğinin karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.3 Ni-P kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi.....	6
Şekil 2.4. Ni-P kaplamaların 215 saat boyunca ağırlıkça %3.5 NaCl'ye batırılmış korozyon morfolojisi.....	6
Şekil 2.5 Akımsız Ni – B kaplamaların aşınma izi deseni (a) kaplanmış olarak; (b) 350 °C’ de bir saat ısıtılma tabi tutulmuş.....	7
Şekil 2.6 Akımsız Ni-B kaplı çeliğin korozyon testinden sonra farklı büyütme SEM görüntüleri.....	7
Şekil 3.1. Tipik akımsız nikel kaplama banyo örneği.....	8
Şekil 4.1 Çeşitli dubleks kaplama sistemlerinin özeti.....	14
Şekil 6.1. Elektrolitik korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 6.2. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 7.1. Akımsız Ni-P-B kaplamanın (a) SEM yüzey görüntüsü, (b) SEM ve OM kesit mikroyapıları ve (c) elementel analiz haritalaması.....	31
Şekil 7.2. Akımsız Ni-P-B-W kaplamanın (a) SEM yüzey görüntüsü, (b) SEM ve OM kesit mikroyapıları ve (c) elementel analiz haritalaması.....	31
Şekil 7.3. Akımsız Ni-P-B-W kaplamanın (a) düşük (5000X) ve (b) yüksek (10000X) büyütme SEM yüzey görüntüleri.....	31
Şekil 7.4. Akımsız Ni-P-B and Ni-P-B-W kaplamaların XRD paternleri.....	33
Şekil 7.5. (a) Ni-P-B ve (b) Ni-P-B-W kaplamaların EDS analizi ile gerçekleştirilen kesit gözlemleri.....	33
Şekil 7.6. İşlem görmemiş çelik ve akımsız kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	35

Şekil 7.7. Düşük (5000X) ve yüksek (10000X) büyütmelelerde (a) Ni-P-B ve (b) Ni-P-B-W kaplamaların korozyon yüzeyleri.....	36
Şekil 7.8. Kuru ortam aşınma koşulları altında işlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma hızı.....	37
Şekil 7.9. (a) İşlem görmemiş çelik, (b) Ni-P-B ve (c) Ni-P-B-W kaplamaların aşınma yüzeyinin OM ve SEM görüntüleri.....	38
Şekil 7.10. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların sürtünme davranışı.....	39
Şekil 7.11. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli eğrileri.....	40
Şekil 7.12. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma esnasındaki sürtünme katsayısı eğrileri.....	41
Şekil 7.13. Düşük (1000X) ve yüksek (5000X) büyütmelelerde (a) işlem görmemiş çelik, (b) Ni-P-B ve (c) Ni-P-B-W kaplamaların aşınma yüzeyinin SEM görüntüleri.....	42

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

%: Yüzde

° C: Celsius (Santigrat Derece)

° K: Kelvin

Å: Angstrom

µm: Mikrometre

nm: Nanometre

mm: Milimetre

g: Gram

l: Litre

R_a: Aritmetik ortalama Pürüzlülük

R_z: Ortalama Pürüz Yüksekliği

R_q: Karekök Ortalama Pürüzlülük

R_z: Ortalama Pürüzlülük

R_t: Maksimum Pürüzlülük

HV: Vickers Sertlik

Ni-B: Akımsız Nikel-Bor Kaplama

Ni-P: Akımsız Nikel-Fosfor Kaplama

W: Tungsten

OM: Optik Mikroskop

SEM: Taramalı Elektron Mikroskop

XRD: X-Işını Difraktometre

SDS: Sodyum Dodesil Sülfat

CTAB: Setil Trimetil Amonyum Bromür

AISI: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü

EDS: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometre

E_{kor}: Korozyon Potansiyeli

I_{kor}: Korozyon Akım Yoğunluğu

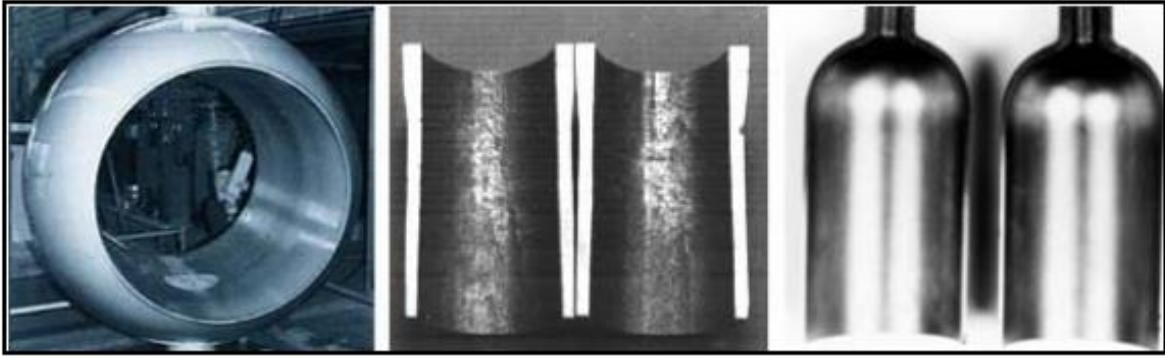


1. GİRİŞ

Yumuşak çelik veya düşük karbonlu çelik, en yaygın kullanılan çelik türüdür. İyi dövülebilirliği, kaynaklanabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle ucuz bir yapı malzemesidir. Ancak yüzeylerinin korozyon, sürtünme ve aşınma etkilerine karşı korunmaları gerekmektedir (Rouzmeh vd., 2017: 156). Çeliğin yüzey özelliklerini geliştirerek otomotiv, havacılık ve madencilik endüstrisi gibi farklı endüstriyel uygulamalardaki talepleri karşılamak için çelik yüzeyleri farklı kaplama teknikleri ile kaplanmaktadır (Mindivan ve Mindivan, 2017: 64; Hamdy vd., 2008: 385). Brenner ve Riddell tarafından 1946' da başlayan akımsız kaplama çalışmaları son yirmi yılda çeliklere kazandırdığı üstün özelliklerden dolayı ilgi odağı olmuştur. Bu çalışmalar, birçoğu mükemmel aşınma ve korozyon direncine sahip olan yeni nesil akımsız kaplama çalışmalarının da sayısını artırmıştır. Bu yöntem, grafit dahil olmak üzere yalnızca elektriksel olarak iletken malzemeleri değil, aynı zamanda kumaş, plastik, kauçuk vb. gibi yalıtkan malzemelerin de kaplanmasını sağlamaktadır. Kaplama alaşım/kompozit/metalik bileşiminin özel gereksinimlere uygun olarak seçilmesiyle istenen özellikler için uyarlanabilmektedir. Potansiyel uygulamalar arttıkça bu kaplamaların pazarı hızla genişlemektedir. Aşınma ve korozyon özelliklerine vurgu yaparak çeşitli akımsız özellikli nikel esaslı kaplamalar üzerinde çalışmaları yapılmıştır. Akımsız kaplamalarda özellikle nikelin kullanılma nedeni; nikelin intermetalik bileşikler oluşturması, ısıtma işlemiyle sertliğe katkı sağlaması ve özellikle aşınmaya karşı direnci artırmasından kaynaklanmaktadır. (Agarwala ve Agarwala, 2003: 475).

Akımsız kaplama tekniği, elektrik akımı uygulanmadan altlık malzeme üzerine, bir indirgeyici madde içeren bir çözeltiden saf nikel (Ni) veya Ni alaşımının otokatalitik olarak biriktirilmesi işlemine verilen addır. Akımsız nikel kaplamaların kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri, indirgeyici maddelerin doğasına büyük ölçüde bağlıdır. Nikel – fosfor (Ni-P) kaplamalar için indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit kullanılırken, nikel-bor (Ni-B) kaplamalar elde etmek için ise bor içeren sodyum borohidrit veya amino boran tercih edilmektedir. Akımsız Ni-P kaplamalar düz bir yüzey görünümü ile üstün korozyon direnci sunarken, Ni-B kaplamalar yüksek sertlik ve aşınmaya karşı önemli ölçüde direnç göstermektedirler (Algül vd., 2021: 1). Akımsız kaplamalara tungsten (W) ilavesi ile aşınma direncinin arttığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Kundu vd., 2019: 192). Ni-P, Ni-B ve Ni-P-W kaplamaların sağladığı tüm tamamlayıcı özellikleri aynı anda tek bir tabakada elde etmek için akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalar makul bir seçim olarak değerlendirilebilir.

Bu çalışmada, hipofosfit ve boran dimetilamin kullanılarak St37 çeliği üzerine akımsız çok alaşımlı Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların bir kombinasyonu oluşturan kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi ve faz analizleri Optik Mikroskop (OM), Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve X-Işınlari kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiş, ayrıca kaplamaların sertlik, aşınma, korozyon ve tribokorozyon özellikleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Şekil 1.1’ de akımsız kaplamanın çeşitli örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Boru hattı valfinde, üretim borusunda ve aşındırıcı gaz depolama silindirin iç kısmında akımsız kaplama işlemi.

Kaynak: (Mainier vd., 2013)

2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Yirminci yüzyılın ortalarında, Brenner ve Riddell tarafından boruların iç yüzeylerini Ni-P alaşım kaplanmasıyla yeni bir kaplama yöntemi geliştirilmiştir (Sahoo ve Das, 2011: 1760). Akımsız nikel kaplama olarak adlandırılan bu yeni yöntem, elektrik akımı gerektirmeden gerçekleşmektedir. Daha sonra Schlesinger tarafından, indirgeyici madde olarak borohidrür kullanarak akımsız Ni-B kaplamalar geliştirilmiştir (Vitry ve Delaunois, 2015: 692). Bu kaplamalar geniş uygulama yelpazesi nedeniyle yaygın bir araştırma ve geliştirme konusu haline gelmiştir. Nikel kaplamaların basit örgü şişlerinden, havacılığa kadar uzanan geniş uygulama alanları bulunmaktadır (Sahoo ve Das, 2011: 1760). Ni kaplamaların en önemli kullanım alanları Şekil 2.1’ de verilmiştir.

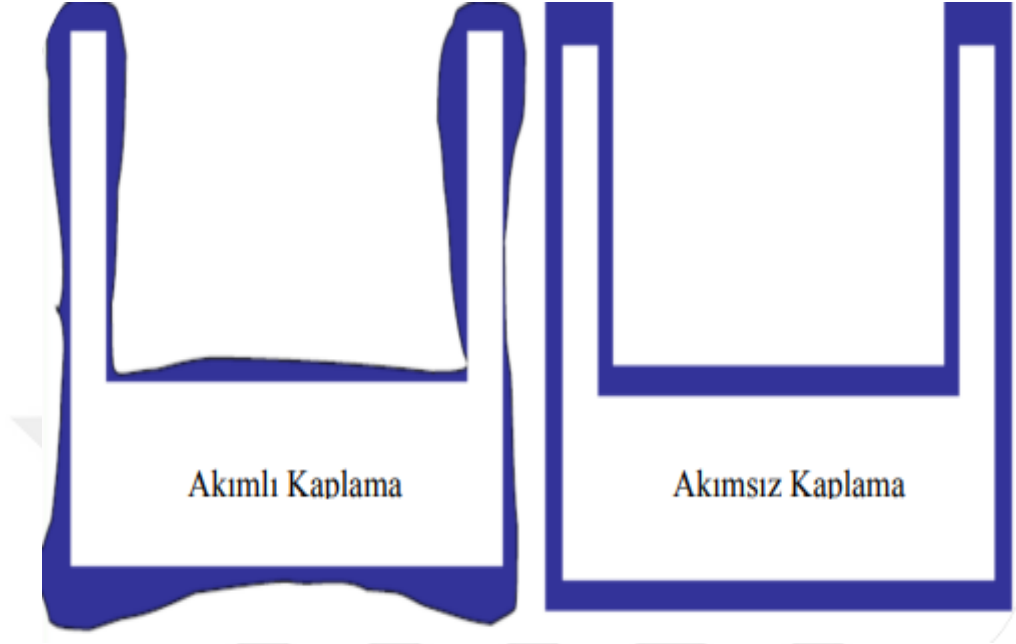


Şekil 2.1. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları.

Kaynak: (Paz, 2020: 6)

Akımsız nikel kaplama elektrik akımı kullanmadan nikel atomlarının otokatalitik indirgeme yöntemi ile elde edilerek, yüzeyin kaplanması tekniğidir. Akımsız nikel kaplamaların esas uygulanma nedenleri aşınma direnci ve korozyon direncini iyileştirmektir. Çeşitli metaller farklı yöntemlerle kaplanabilmesine rağmen, akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik, aşınma ve korozyona karşı mükemmel direnç sağladığı için yaygın olarak tercih edilmektedir. Akımsız kaplama işleminin başlıca avantajları grintili çıkınlı yüzeyler üzerinde homojen bir kaplama oluşturmak, daha az gözenekli ve korozyona daha dayanıklı kaplamalar oluşturmaktır. Bu koruyucu kaplamalar kimyasal olarak uygulandığından, kenarlar ve karmaşık iç geometriler dahil tüm yüzeylerde oldukça tutarlı kalınlıkta kaplamalar oluşturmaktadırlar. Akımsız kaplamalar ailesindeki her seçenek, bileşen performansını artıran ek özellikler de

sunmaktadır (Elansezhian vd., 2008: 709). Şekil 2.2’ de akımsız nikel kaplama ve akımlı nikel kaplanan parçaların kaplama homojenlikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Akımsız nikel kaplama ve akımlı nikel kaplanan parçaların kaplama homojenliğinin karşılaştırılması.

Kaynak: (Çapkın, 2014: 3)

Akımsız nikel kaplamaların elektriğe karşı yüksek direnç, düşük sıcaklıkta işlemin malzemeye zarar vermemesi, düşük işçilik maliyeti ve birçok malzeme türüne kaplama yapılabilme olanağı gibi avantajlara da sahiptir.

Akımsız nikel kaplamaların avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar kullanılan kimyasalların pahalılığı, malzemenin gevrekliği, kaplama hızının yavaş olması, bazı malzemelerin ön işlemlerinin uzun sürede gerçekleşmesi şeklinde sıralanabilir (Dil, 2012: 15). Akımsız nikel kaplamaların avantajları Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Akımsız nikel kaplamanın avantajları.

Özellik	Kazanç
Mükemmel korozyon direnci	İyi kaplama dayanıklılığı
Yüksek sertlik	Düşük aşınma özelliği
Düşük sürtünmeli kaplama	Kendinden yağlamalı kaplama
Hızlı kaplama oranı	Yüksek üretim çıktısı
İyi kimyasal direnç	Koruyucu kaplama görevi
Manyetik olmayan / manyetik	Manyetik özellik seçiciliği
Lehimlenebilirlik / kaynaklanabilirlik	Birçok uygulamada işlevsellik

Kaynak : (Sahoo ve Das, 2011: 1761).

Akımsız nikel kaplama, karmaşık geometrilere ve şekillere sahip parçalar üzerinde tek tip kalınlık üretme yeteneğine sahiptir.

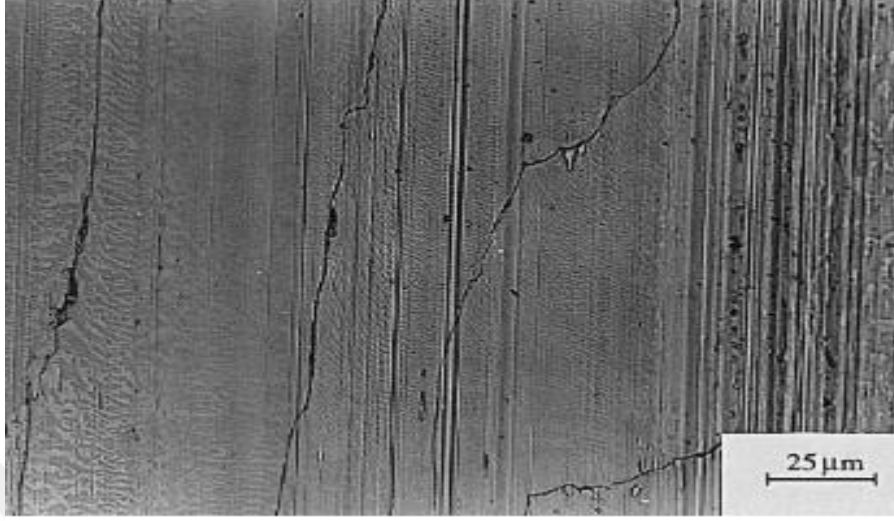
Akımsız nikel kaplamanın fosfor içeriği, mikroyapıları ve özellikleri kontrol etmektedir. Düşük ve orta fosfor miktarı amorf ve mikrokristal yapının bir karışımını, yüksek fosfor içeriği tamamen amorf bir yapı ortaya çıkarmaktadır.

Akımsız nikel kaplamaların elektrik direnci, saf Ni' den yüksektir. Fosfor içeriğindeki artışla birlikte kaplamanın elektriksel direnci de artmaktadır.

Akımsız nikel kaplamanın çekme dayanımı ve sertliği, P/B içeriğine ve ısı işleme bağlıdır. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalar, sertlik açısından birçok sertleştirilmiş alaşımlı çeliklerle karşılaştırılabilir. Ni-B kaplamaların sertlik değeri Ni-P kaplamaların sertlik değerinden daha yüksektir ancak çekme dayanımı açısından tersi söz konusudur.

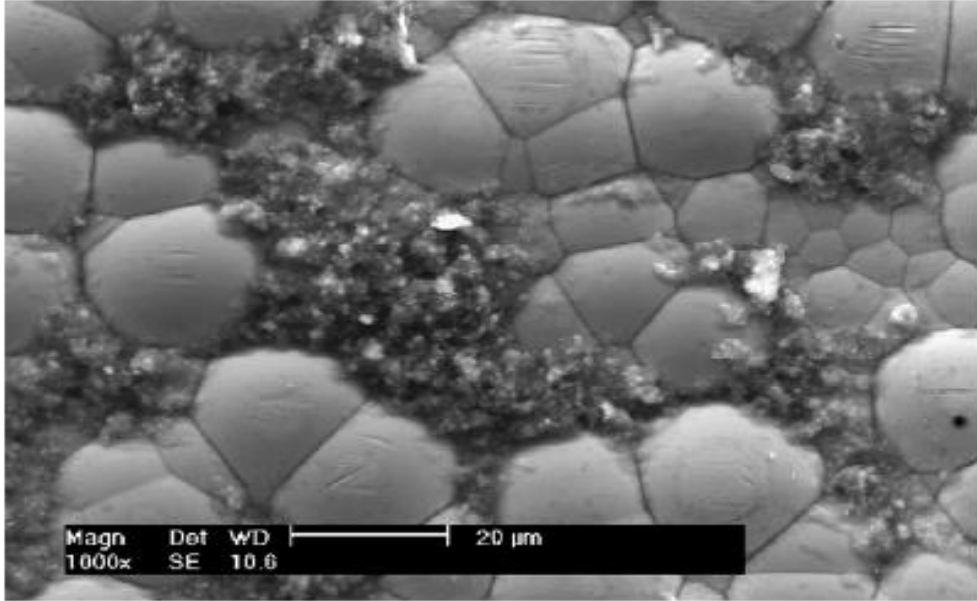
Akımsız nikel kaplamaların çelik ve alüminyumdan daha fazla korozyona karşı koruma sağladığı bilinmektedir. Nötr veya asidik ortamda, yüksek P içeren alaşımlar, düşük P içerikli olanlara göre korozyona karşı daha dirençlidir. Bununla birlikte, alkali ortamda daha düşük P içeriğinin korozyona karşı daha dayanıklı hale getirdiği bilinmektedir (Kundu vd., 2014: 1702). Şekil 2.3 ve Şekil 2.4' de Ni-P kaplamaların sırasıyla aşınma ve korozyon testleri sonrası yüzey

görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6 ise Ni-B kaplamaların sırasıyla aşınma ve korozyon testleri sonrası yüzey görüntüleri göstermektedir.



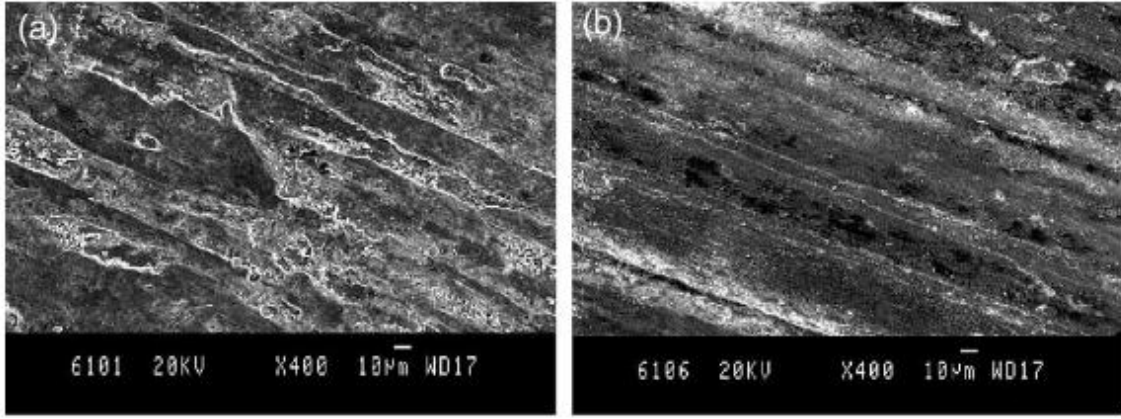
Şekil 2.3. Ni-P kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi.

Kaynak: (Straffellini vd., 1999: 182)



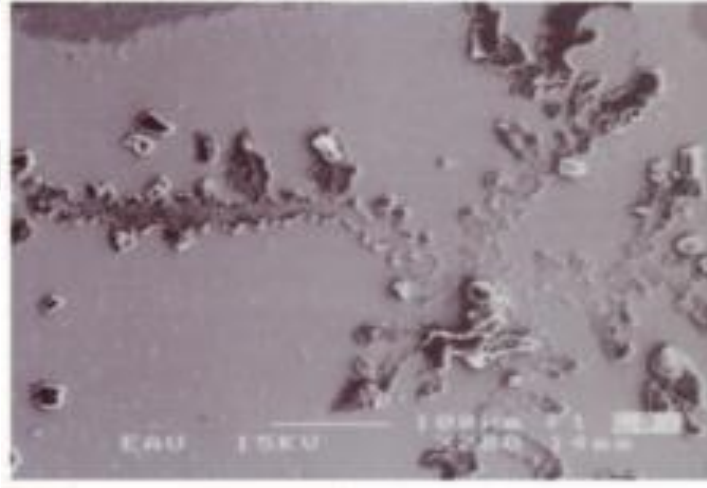
Şekil 2.4 Ni-P kaplamaların 215 saat boyunca ağırlıkça % 3.5 NaCl içerisinde korozyon morfolojisi.

Kaynak: (Song vd., 2008: 2140)



Şekil 2.5. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma izi deseni (a) kaplamalı;
(b) 350 °C’ de bir saat ısıtılmış örnek.

Kaynak: (Krishnaveni vd., 2005: 120)

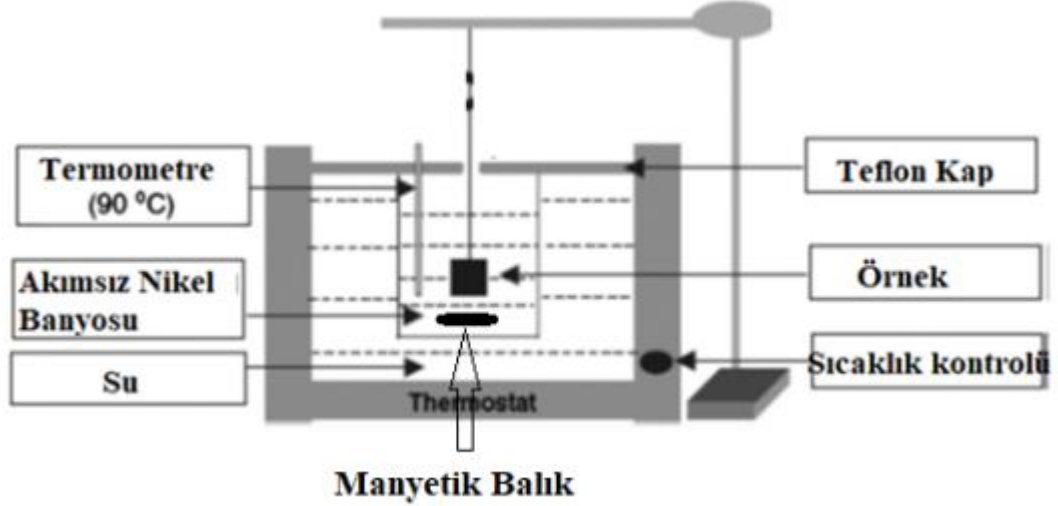


Şekil 2.6. Akımsız Ni-B kaplı çeliğin korozyon testinden sonra yüzey görüntüsü.

Kaynak: (Bülbül vd., 2013: 637)

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA PROSESİ

Akımsız nikel kaplama, bir metalik iyon kaynağı, indirgeyici, kompleks yapıcı, stabilizatör ve diğer banyo bileşenlerini içeren, akımsız çözeltiye daldırıldığında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiği otokatalitik bir işlemdir. Şekil 3.1’ de akımsız nikel kaplama bir banyo örneği sunulmuştur.



Şekil 3.1. Tipik akımsız nikel kaplama banyo örneği.

Kaynak: (Mindivan, 2021: 3)

Oluşan kimyasal reaksiyon sonucu, hem pozitif hem de negatif yüklü iyonlar altlık yüzeyine doğru çekilir ve yük transfer işlemi yoluyla enerjilerini serbest bırakır. İşlem, kaplamayı başlatmak için kullanılan katalizörlerin yüzeyinden, alıcı elektronlar tarafından bırakılacak metalin bir katyonunun indirgenmesini gerektirir. İndirgeyici sırayla elektronları bu yüzeye iletir ve böylece yüzey oksitlenir.

Akımsız kaplama işleminin, daldırmalı kaplamadan farkı, akımsız kaplamada elektrot kullanılmaması ve çekirdeklenme başladıktan sonra metal yüzeyde otokatalitik bir reaksiyon olmasıdır.

Akımsız kaplama, banyo ömrü dışında elektrolitik kaplama tekniğine göre birçok avantaja sahiptir. Kaplama kalitesi malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu işlemde, keskin bir kenar veya kör bir delik aynı kalınlıkta kaplanabilmektedir. İstenilen özellikler, farklı pH, sıcaklık ve banyo bileşimi seçilerek değiştirilebilmektedir. Akımsız nikel kaplamalar, bu özellikleriyle akımsız kaplamalar arasında en büyük ticari önemi üstlenmiştir (Sudagar vd., 2013: 184, Sahoo ve Das, 2011: 1761).

3.1. Akımsız Kaplamalarda Banyo

Akımsız kaplama işleminde numune veya altlık, akımsız banyo adı verilen özel bir çözeltiye daldırılır. Bu banyo bir metalik iyon kaynağı, indirgeyici madde, kompleks oluşturuucu madde, yüzey aktif madde, katkı maddeleri ve stabilizatörler içermektedir.

Akımsız nikel kaplamaların çoğunda metal kaynağı olarak nikel sülfat ve nikel klorür kullanılmaktadır.

Akımsız nikel banyolarında indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit, aminoboranlar, sodyum borohidrit ve hidrazin kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplamalarda, nikelin %70' i sodyum hipofosfit tarafından indirgenen çözeltilerden biriktirilmektedir. Hipofosfit banyoları, daha yüksek birikme oranları, artan kararlılık ve banyo kontrolünün daha kolay olması nedeniyle daha sık kullanılan akımsız nikel banyoları olarak bilinmektedirler.

Bu banyolarda biriktirme hızı ve reaksiyon mekanizması kompleks oluşturuucu maddelerden etkilenmektedir. Kompleks oluşturuucu maddeler, nikel iyonları ile yarı kararlı kompleksler oluşturup, bunları reaksiyon için yavaşça serbest bırakılmaktadır. Bu durum akımsız banyonun ve biriktirme süresinin kararlılığının korunmasına yardımcı olmaktadır. Sodyum süksinat, sodyum sitrat ve sodyum asetat vb. alkali bazlı banyolarda kompleks oluşturuucu olarak kullanılırken, asidik banyolarda laktik asit ve propiyonik asit kullanılmaktadır.

Stabilizatörlerin önemli işlevleri, akımsız nikel kaplama banyolarını dengelemek ve kompozit kaplamaların korozyon direncini arttırmaktır. Banyoda uygun ve kesin miktarda stabilizatör, akımsız kaplamaların çökme hızını artırırken, fazla miktarı ise çökme hızını azaltmaktadır. Akımsız banyoda stabilizatör olarak kurşun nitrat, kurşun asetat, süksinik asit ve tiyoüre kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddeler, bir sıvının yüzey gerilimini düşürmek ve sıvı ile katı yüzeyler arasındaki arayüzey gerilimini azaltmak için kullanılmaktadır. Akımsız nikel banyosunda, yüzey aktif madde banyo çözeltisi ile numunenin yüzeyi arasındaki kaplama reaksiyonunu desteklemektir. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) ve Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB), akımsız banyoda yüzey aktif madde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Akımsız kaplama banyosunda pH düzenleyici olarak sodyum hidroksit, hidroklorik asit, amonyum klorür ve amonyum hidroksit kullanılmaktadır. Çözeltinin pH değeri, kaplama işleminde önemli bir rol oynamaktadır. Genel olarak, pH değerinin artmasıyla sodyum

hipofosfitin indirgeme yeteneği artmaktadır. Düşük pH’ de metal yüzeyinde daha yüksek oranda hidrojen kabarcıkları oluşup ve kaplama sırasında kompozit kaplama yapılıyorsa, parçacıkların çökelme süresini azaltmaktadır. Öte yandan, yüksek pH, fosfor içeriğinde azalmaya neden olmakta ve hidrojen iyonunun hızlı nötralizasyonu, partiküllerin daha yüksek oranda dahil edilmesini kolaylaştırmaktadır (Gadhari ve Sahoo, 2016: 18). Çizelge 3.1’ de akımsız nikel banyolarının bileşenleri ve işlevleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Akımsız nikel banyolarının bileşenleri ve işlevleri.

Bileşen	Fonksiyon
Metal iyonları	Metal kaynağı
İndirgeyici madde	Elektron sağlar
Kompleks yapıcı maddeler	Aşırı miktarda bulunan serbest metal iyonları konsantrasyonunu önler
Hızlandırıcılar	Birikimi artırır
Stabilizatörler	Banyoyu bozulmalara karşı korur
Tamponlar	Uzun süreli pH kontrolü sağlar
pH düzenleyiciler	pH’ yi ayarlar
Yüzey aktif maddeler	Kaplanacak yüzeylerin ıslanabilirliğini artırır

Kaynak: (Krishnan vd., 2006: 1918).

4. AKIMSIZ NİKEL ALAŞIMLI KAPLAMALAR

4.1. Akımsız Tek Tabakalı Ni-P Kaplama

Akımsız Ni-P kaplamanın, iyi aşınma ve korozyon direnci, istenen elektriksel ve manyetik özellikler gibi mükemmel özelliklere sahip olduğu birçok kez test edilmiştir. Bu özellikler akımsız Ni-P kaplamanın kimya mühendisliği, makine mühendisliği, otomotiv, elektronik, havacılık vb. gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmasını mümkün kılmıştır (Dong vd., 2009: 7051).

Akımsız Ni-P kaplama için kaplama banyosu; nikel kaynağı olarak nikel klorür, indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit, stabilizatör olarak sodyum sitrat ve kompleks oluşturucu madde olarak amonyum klorür içermektedir. Gerektiğinde yeterli miktarda amonyak çözeltisi ilave edilerek banyonun pH değeri sabit tutulmaktadır.

Akımsız Ni-P kaplama ticari olarak uzun süredir uygulamadadır. Son yıllarda, akımsız Ni-P kaplamalar esas olarak yeniden kristalleşme kinetikleri ve korozyon davranışları açısından da incelenmiştir. Ayrıca Ni-W-P, Ni-Cu-P, Ni-Sn-W-P, vb. gibi akımsız üçlü ve dörtlü Ni-P kaplamalar geliştirilmiştir (Wang vd., 2011:57).

Akımsız Ni-P kaplamalar, aşınma ve korozyona karşı koruyucu bir katman olarak giderek daha fazla kullanılmakta ve ürün yüzeyinde herhangi bir kısıtlama olmaksızın tek tip bir kaplama oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kaplama yüzeyinin korozyon direnci, lehimlenebilirlik ve ıslanabilirlik özelliklerini iyileştirmektedir. Nikel kaplama, iletkenliği ve manyetik özellikleri nedeniyle elektronik endüstrisinde de özel bir öneme sahiptir. Ni-P kaplamada yapıya dahil edilen fosfor sayesinde, elektrolitik kaplanmış metale göre daha az gözenekliliğe ve daha yüksek sertliğe sahip olan kaplamalar üretilmektedir. 673 °K' de bir saatten daha fazla ısı işlem ile kaplamanın sertliği artmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamalar, düşük işçilik maliyeti ve gelişmiş korozyon direncine ek olarak iyi bir aşınma direnci, düşük süneklik (% 1-3 uzama), düşük gözeneklilik ve mükemmel lehimlenebilirlik sağlamaktadır (El Mahallawy vd., 2008: 5151).

Akımsız Ni-P kaplamaların özellikleri temel olarak mikroyapılarını kontrol eden fosfor içeriğine bağlıdır. Akımsız Ni-P kaplamalarının mikroyapısının, ilgili fosfor içeriğine bağlı olarak amorf, kristal ya da her ikisine birden sahip olduğu bildirilmiştir.

Akımsız Ni-P kaplamaların gözenekliliği, kaplama kalitesinin bir göstergesidir. Yapışma ve korozyon direnci seviyeleri, gözeneklilik seviyelerine bağlıdır. Bir kaplamada açık

gözeneklerin varlığı ciddi seviyelerde galvanik korozyona neden olmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamalarda gözeneklilik; pürüzlülük, morfoloji, kaplama kalınlığı, altlık ön işlemi, filtreleme ve çalkalama gibi birçok parametre ile bağlantılıdır.

Bir kaplamanın yapışma seviyesi ne kadar güçlüyse, o kadar fazla korozyon koruması sağlayacaktır. Akımsız Ni-P kaplama sırasında metalden metale güçlü bağların oluşması sayesinde kaplama kalitesi artmaktadır (Fayyad vd., 2018: 8).

Akımsız Ni-P kaplamanın sertliği, birçok başarılı uygulamada önemli bir faktördür. Kaplama fosfor içeriğinden önemli ölçüde etkilenir. Kaplamadaki fosfor miktarı kolaylıkla kontrol edilebilir (Krishnan vd., 2006: 1917). Düşük fosfor içeriğinde sertliğin daha yüksek olduğu görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri ile sertliğin arttığı belirlenmiştir ancak bu sonucu elde etmek uzun zaman almaktadır. Isıtma işlemi sıcaklıklarına uzun süre maruz kalınması durumunda ortaya çıkan mevcut ana faz nikel fosfit olduğundan, bu fazın sertlik üzerinde çok az etkiye sahip olduğu da bilinmektedir (Parkinson, 1997: 7).

Akımsız Ni-P kaplamanın çekme mukavemeti de kaplamanın fosfor içeriği ve mikroyapısı ile doğrudan ilişkilidir. Artan fosfor içeriği, yüksek bir çekme mukavemetine yol açmaktadır (Fayyad vd., 2018: 11).

Sürtünme, cisimler birbiri üzerinde kayarken harekete karşı gösterilen dirençtir. Kuru kayma şartlarına direnç kusursuz kaplanmış bir yüzey ile elde edilmektedir. Fosforun doğal kayganlığı, akımsız Ni-P kaplamaların yağlama özelliği sergilemesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, kuru aşınma koşulları altında, uzun süreli testler, akımsız Ni-P kaplamaların sıyrılması ile sonuçlanır. Bu tür problemleri engellemek için, akımsız Ni-P kompozit kaplamalar kullanılmaktadır (Balaraju vd., 2003: 812).

Kompozit kaplamalarda; floropolimerler (PTFE), doğal ve sentetik (polikristal) elmaslar, seramikler, krom karbür, silisyum karbür ve alüminyum oksit kullanılmaktadır. Kompozit kaplama, kauçuk ve plastik kalıplar, bağlantı elemanları, hassas alet parçaları, matkaplar, ölçü blokları, bant kayıt kafaları, bilgisayar kılavuzları ve gıda işleme ekipmanda tercih edilir (Loto, 2016: 178).

4.2. Akımsız Tek Tabakalı Ni-B Kaplama

Daha az kullanılır olmalarına ve akımsız Ni-P kaplamalardan daha pahalı olmalarına rağmen, akımsız Ni-B kaplamalar havacılık, otomotiv, elektronik ve kimya endüstrileri dahil olmak üzere birçok endüstriyel uygulamada kullanılabilir olduğu için kapsamlı bir şekilde incelenmeye devam edilmektedir. Yüksek sertlik (Ni-P' den daha yüksek), iyi aşınma direnci ve korozyon direncine sahip olduğu birçok kez bildirilmiştir. Bu kaplamaların yapısı genellikle amorf ve kristal fazların bir karışımı olduğu ve kaplamanın bor içeriği ile amorf faz miktarının arttığı rapor edilmiştir. Bu kaplamalar tipik karnabahar benzeri yüzey dokusu ve sütunlu morfoloji ile karakterize edilmektedir (Vitry vd., 2011: 1779).

Akımsız Ni-B kaplama, korozyon direnci ve aşınma direnci gibi yüzey özelliklerinde önemli iyileşmelere yol açan uniform bir kaplama tekniği olarak bilinmektedir. Akımsız Ni-B kaplamalar için belirtilen ümit verici özelliklere ek olarak, daha etkili indirgeyici maddeler kullandığında, bu kaplamalar akımsız Ni-P kaplamalardan daha iyi verimlilik ve özelliklere sahip olmaktadır (Barati ve Hadavi, 2020: 5).

Akımsız Ni-B kaplamalar, karmaşık şekilli endüstriyel malzemeleri kaplamak için kullanılabilen, elektrolitik kaplama yöntemiyle elde edilen kaplamalardan daha yüksek homojenliğe sahip bir kaplama türüdür. Akımsız Ni-B kaplamaların erime noktası, saf Ni (1445 °C) ile Ni/Ni₃B ötektik bileşiğin (1093 °C) erime noktası arasındadır. Kaplamadaki bor içeriği arttıkça erime noktası azalmaktadır. Ayrıca akımsız Ni-B kaplamanın elektrik direnci, saf Ni kaplamaya göre daha yüksektir ve ferromanyetik özelliklere sahiptir. Akımsız Ni-B kaplamaların mekanik özellikleri ise büyük ölçüde kaplamanın içindeki bor miktarına ve uygulanan ısıtılma işlemine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu kaplamaların süneklik değeri, yüksek fosforlu Ni-P kaplamaların yaklaşık %20' sine denk gelmektedir (Barati ve Hadavi, 2020: 6).

Akımsız Ni-B kaplama, köşeler ve kör delikler gibi karmaşık geometrilere sahip malzemeleri düzgün ve tamamen kaplanıp, korozyona ve özellikle aşınmaya karşı bariyer özelliği göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamanın korozyon direnci akımsız Ni-P' den biraz daha düşüktür. Yüksek korozyon direncinin gerekli olduğu durumlarda, ek bir koruma önlemi olarak ince bir Ni-P kaplama veya koruyucu bir boya kullanılabilir (Riddle ve Bailerare, 2005: 44).

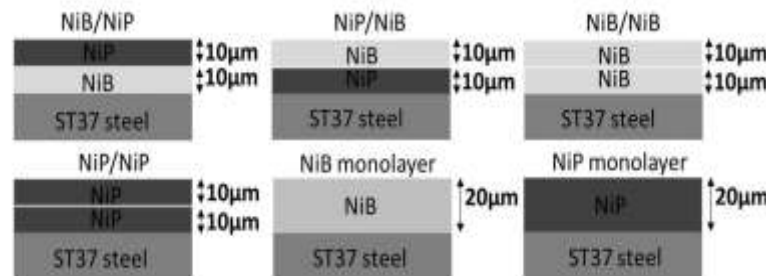
Akımsız Ni-B kaplamalar, diğer uygulamalar arasında geliştirilmiş oksidasyon direncine de sahiptirler. Akımsız Ni-B ve Ni-P kaplamaların oksidasyon direncini karşılaştırmak için çalışmalar yapılmış ve bu kaplamaların her ikisinin de oksidasyonunun

parabolik değişim sergilediği ve Ni-P kaplamaların oksidasyon oranlarının Ni-B' den daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni olarak Ni-P kaplamadaki daha dūřuk Ni miktarına atfedilmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamalar, ısııl işlemenden sonra elde edilebilen yūksek sertlikleriyle bilinmektedirler. Sertlik kaplamanın yapısına (esas olarak bor iğeriğine bağlı olarak), ęalıřma koşullarına, alt tabakaya ve hatta ōlęūm yōntemine (sertlik uygulanan yūke gōre değişir) bağlı olduğundan, ęeřitli araştırma gruplarından elde edilen sonuğları karşılaştırmak zordur. Kaplama yūzeyindeki Vickers mikrosertlik ōlęūmū en ęok kullanılan yōntemlerden biridir ancak alt tabaka sertliğinden etkilenmektedir. Bu sorunu ōnlemek ięin parlatılmış kesitlerde Knoop mikrosertliği kullanılmaktadır. Bu, ōlęūmlerin daha doğru sonuğ vermesine olanak sağlar, ancak alt tabakanın ōnceden hazırlanmasını gerektirir. Kaplamaların aşınma direnci ve sertliği, farklı katkı maddeleri kullanılarak ve ayrıca kaplama değişkenleri değiştirilerek ve ısııl işlem uygulanarak da iyileştirilebilir. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma direncini ve sertliğini iyileştirmek ięin ęeřitli araştırmacılar tarafından farklı nanopartikūller kullanılarak kompozit kaplamalar da geliştirilmiştir. Kaplamanın artan sertliği, nanopartikūllerin eklenmesinden kaynaklanan morfoloji değişikliğine atfedilmiştir (Vitry vd., 2022: 9).

4.3. Akımsız Nikel Dupleks Kaplamalar

Akımsız dupleks kaplamalar, bir yūzeyin tribolojik ōzelliklerini iyileřtirmek ięin uygulanan kombine bir yūzey kaplama iřlemidir. Dupleks kaplamalar, iki kaplama yūzeyinin ardıřık eklenmesiyle tanımlanır. Elde edilen yūzey ōzellikleri, bu kaplamaların etkileřiminin bir sonucudur (Biswas vd., 2018: 448). řekil 4.1' de gōsterilen bir tabaka Ni-P ve bir Ni-B tabakasından oluřan dupleks akımsız nikel kaplamalar, paręalara ařınma ve korozyona karřı birleřik bir direnę saęlamak ięin kullanılmıřtır (Vitry vd., 2018: 189). řekil 4.1' de ęeřitli dupleks kaplama sistemlerinin ōzeti gōsterilmiřtir.



şekil 4.1 ęeřitli dupleks kaplama sistemlerinin ōzeti.

Kaynak: (Vitry vd., 2018: 2).

Narayanan ve ark. (2003), akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların ikili banyolar (asidik hipofosfit ve alkali borhidrürle indirgenmiş akımsız nikel banyoları) kullanılarak hazırlanabileceğini ortaya koymuşlardır. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir. 450 °C’ de bir saat ısıtılma işleminden sonra, hem Ni-P hem de Ni-B kaplamaların kristal yapıya sahip oldukları ve kaplamalarda nikel, nikel fosfit ve nikel borürler oluştuğu belirlenmiştir. Akımsız Ni dubleks kaplamaların SEM kesit görüntüleri kaplamaların üniformluğunu ve tabakalar arasındaki uyumluluğun iyi olduğunu ortaya koymuştur. Akımsız Ni dubleks kaplamaların mikrosertliği, Ni-P ve Ni-B kaplamalardan daha yüksek ve iki dubleks kaplama türü arasında; dış tabaka olarak Ni-B’ ye sahip olan kaplama, hem kaplamalı hem de ısıtılma işlemi yapılmış örneğe oranla daha yüksek bir mikrosertlik sergilemiştir. Benzer kalınlıktaki Ni-P ve Ni-B kaplamalara kıyasla dubleks kaplamalar için aşınma hızı, hem kaplamalı hem de ısıtılma işlemi görmüş koşullarda daha düşük olduğu tespit edilmiştir. İncelenen kaplamalar arasında, dış tabaka olarak Ni-B kaplamaya sahip akımsız Ni dubleks kaplamalar için aşınma hızı daha düşük bulunmuştur. Dubleks kaplamaların aşınma süreci, adheziv aşınma mekanizması tarafından yönetilmiştir. İki tip akımsız nikel dubleks kaplama, benzer kalınlıktaki akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalardan daha iyi korozyon direnci sergiler. İncelenen kaplamaların korozyon direnci, 450 °C’ de bir saat ısıtılma işlemi uygulandıklarında azalmıştır. Sonuç olarak daha yüksek sertlik ve aşınma direncinin istendiği durumlarda, dış tabaka olarak Ni-B’ ye sahip dubleks kaplama ideal seçim olurken, daha yüksek korozyon direncinin arandığı durumlarda dış tabaka olarak Ni-P’ ye sahip dubleks kaplama tercih edilmektedir (Narayanan vd., 2003a: 779).

4.4. Akımsız Çok Alaşımli Kaplamalar

Akımsız kaplama yöntemi, alaşım kaplamaları oluşturmak için yapılan işlemlerden biridir. Üçlü ve dörtlü alaşımlar literatürde polialaşımlar olarak adlandırılır. Genel olarak, polialaşımlar, önemli kimyasal ve yüksek sıcaklık direncinin veya elektriksel, manyetik veya manyetik olmayan özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır. İstenen fiziksel ve mekanik özellikleri sağlamak için yapılan alaşım kaplamalar; alaşım seçimi, uygulama alanı ve maliyete bağlı olarak gerçekleştirilir. Ni-Co-P, Ni-Fe-P ve Ni-Co-Fe-P kaplamalar üstün manyetik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Üçlü bir Ni-Cu-P (%1- Cu) alaşımı, standart Ni-P alaşımına kıyasla yüksek korozyon direncine ve yüksek sünekliğe sahip olmuştur.

Molibden içeren Ni-Mo-B üçlü alaşımı iyi lehimlenebilir özelliğe sahip olmakla birlikte (%17-Mo, %0.3-B), ferromanyetik özelliği de elektronik endüstrisinde kullanımını

mümkün kılmıştır. Tungsten (% 10 W) içeren üçlü alaşımlar sertlik ve korozyon direncinde artış sağlamak ve % 40' a kadar kalay (Sn) içeren alaşımlar korozyona oldukça dayanıklı malzemeler olarak kabul edilmektedirler.

Akımsız Ni-P kaplamada üçüncü elementin eklenmesi, kaplama özelliklerini etkilemektedir. Akımsız Ni-P' ye Cu veya Sn' nin dahil edilmesi, amorf yapıda termal kararlılığı arttırıp, paramanyetik davranışın korunmasını sağlayıp, korozyon direncini iyileştirmektedir. Kaplamalardaki Cu içeriği ağırlıkça %17,2 olduğunda, Ni-Cu-P kaplamaların korozyon önleme performansı oldukça yüksektir. Ni-Cu-P sistemine Cu ilavesi, Ni' nin çözünmesini hızlandırarak kaplamanın yüzey tabakasında P ve Cu elementlerinin artmasına neden olmaktadır. Pasivasyon katmanı, Ni' nin çözünmesi ve Ni^{+2} nın toplu halde çözeltiye doğru difüzyonunu engellemekte ve böylece Ni-Cu-P kaplamanın korozyon direncini arttırmaktadır. Düşük karbonlu çelik üzerindeki hibrit çok katmanlı kaplamalar, Ni-Cu-P/Ti/TiN, Ni-Cu-P ile karşılaştırıldığında sürtünme katsayısı ve nano-sertlik değerlerinde ki değişimler ile daha iyi mekanik davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu tip hibrit çok katmanlı kaplamalar, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerin eşzamanlı olarak iyileştirilmesi için yüksek potansiyele sahip kaplamalar olarak rapor edilmiştir.

Yüksek fosforlu (ağırlıkça % 10 P) kaplamalara Sn (ağırlıkça %1–2) veya Cu (ağırlıkça %3–4) eklenmesi, amorf akımsız Ni-P kaplamaların kristalleşme sıcaklığını arttırmaktadır. Bir çalışmada büyük ölçekli akımsız Ni-W-P alaşımlı kaplama nanotel dizileri üretmek için kullanılmıştır. Ni-P kaplamaya tungstenin eklenmesi, termal kararlılığı ve mekanik özellikleri etkin bir şekilde arttırmıştır. Ni-W-P banyolarına bakır veya kalay eklenmesi, artan kristallik ile dördü Ni-W-Cu-P ve Ni-W-Sn-P kaplamaları oluşturmuştur. Başka bir çalışmada, Ni-W-P kaplama sistemi üzerine lazer yüzey işlemi yapılmıştır. Mikroyapı analizinde kaplama yapısının amorf, nanokristal Ni fazı ve Ni_3P fazları ortaya çıkmıştır. Lazer yüzey işlemi ile kaplamaların korozyon performansı büyük ölçüde artırılmıştır. Bu fazların gözeneklilikleri, fazların tane boyutları, mikro gerilme ve kalıntı gerilmeler de incelenmiştir. Lazer parametrelerinin seçimi için kaplama kalınlığına ve alaşım özelliklerine dikkat edilmiştir (Sudagar vd., 2013: 190). Çizelge 4.1' de bazı akımsız metal alaşım kaplamaların kullanım amaçları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Akımsız metalik alaşım kaplamaların kullanım amaçları ve çeşitleri.

Kullanım amacı	Alaşım tipi
Korozyona karşı direnç	Ni-P, Ni-P-Mo, Ni-Sn-P, Co-P, Co-P-Mo, Ni-Cu-P
Aşınma direnci	Ni-B, Ni-B-Tl, Ni-B-Mo, Ni-B-Sn, Co-P, Co-P-W, Co-B
Manyetik özellik	Au-Ni, Au-Co, Ni-Co-P, Ni-Co-B, Ni-Fe-P
Lehimlenebilirlik	Sn-Pb, Ni-P
Yüksek sıcaklıkta	Co-W-B, Ni-Re-P
Difüzyon bariyeri	Ni-P

Kaynak: (Sudagar vd., 2013: 190)

4.4.1. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-P-W Kaplama

Kaplamanın mukavemetini ve özelliklerini geliştirmenin başka bir yöntemi, kaplamanın içine belirli metalleri ve partikülleri dahil etmektir. Tungsten ve alaşımları, kendilerine özgü tribolojik, manyetik, elektriksel ve elektro-erozyon özellikleri ile tanınmaktadırlar. Yüksek ısı dirençleri sayesinde seramik ve grafitle bile rekabet edebilirler. Akımsız Ni kaplamalara tungstenin dahil edilmesinin aşınma direncini artırdığı gözlemlenmiştir ve bu sonuç onu çok sayıda araştırmanın odağı haline getirmiştir. Nikel içerisine tungsten ilavesi, sertlik ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi özellikleri geliştirmektedir. Ni-P ve Ni-P-W kaplamalar amorf bir yapı sergilemektedirler. Ni-P-W kaplamanın mikrosertliğinin 600 HV' nin üzerinde, 400 °C' de bir saat ısı işlem ile sertliğinin 1000 HV' nin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Tungstenin varlığı, ısı işlem sırasında kaplamaların kristalleşmesini geciktirmektedir. Kristalizasyon sıcaklığı, akımsız Ni-W-P ve Ni-P kaplamalar için sırasıyla 350 °C ve 400 °C olarak belirlenmiştir. Ni-P-W kaplamalar için 400 °C sıcaklıkta elde edilen daha yüksek sertlik, nikel fosfit çökmesi dışında Ni-W katı çözelti oluşumuna atfedilmiştir (Kundu vd., 2019: 192).

4.4.2. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-B-W ve Ni-B-Mo Kaplamalar

AISI 1040 çelik numuneler üzerine akımsız Ni-B, Ni-B-W ve Ni-B-Mo kaplamalar uygulanmıştır. Kaplamalar, nodüler bir yüzey morfolojisi ve amorf bir yapı sergilemiştir. 350 °C–450 °C’ de uygulanan ısıtıl işlem sonucu, Ni₂B ve Ni₃B’ nin çökmesiyle kaplamalar kristal bir yapıya sahip olmuşlardır. Kaplamaların nodüler yapısının ısıtıl işlem ile büyüdüğü tespit edilmiştir. Ni-B alaşımına W ilavesinin bor içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. Mo ilavesinin ise bor içeriğinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı ancak Ni’ nin ağırlık yüzdesinde bir azalma gözlenmiştir. Ni-B-W kaplamanın mikrosertlik değerinin, Ni-B ve Ni-B-Mo kaplamaların sertlik değerleri ile karşılaştırıldığında en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ni-B-Mo kaplamalar ise daha yüksek termal kararlılık göstermişlerdir (Mukhopadhyay vd., 2018: 3306).

4.4.3. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-Co-P Kaplama

Çok alaşımlı kaplamalarda ilave edilecek alaşım elementi kaplamadan istenen kimyasal ve fiziksel özelliklere göre seçilmektedir. Kobalt, kaplamalara manyetik özellikler kazandırmak için kullanılan en yaygın element olarak kabul edilmektedir. Manyetik filmlerin hazırlanması için çeşitli teknikler mevcut olmasına rağmen, tek tip bir yüzey sağlama yeteneği ve işlemin maliyeti nedeniyle akımsız kaplama en uygun yöntem olarak bulunmuştur. Ancak, akımsız Ni-Co-P filmlerin manyetik özellikleri kalınlıklarına ve mikroyapılarına büyük ölçüde bağlıdır. Akımsız Ni-Co-P filmlerin mikroyapısı, kaplama banyosunda bulunan kimyasal türlere ve kullanılan çalışma koşullarına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Manyetik özelliklerin mikroyapıya bağımlılığı, kaplama koşullarını değiştirerek aynı çözeltiden farklı manyetik özelliklere sahip akımsız Ni-Co-P filmlerinin üretilmesine olanak sağlamaktadır (Narayanan vd., 2003b: 298).

4.4.4. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-Zn-P Kaplama

Akımsız Ni-P kaplamalarda, kaplamanın sahip olacağı özellikler; Zn, Cu, Co, Fe, Sn, W, Mo, vb. gibi bir veya daha fazla metalik elementin ilave edilmesi ile değiştirelebilmektedir. Akımsız Ni çoklu alaşım kaplamalar, ikili Ni-P alaşım kaplamaların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek için en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir. Zn’ nin Ni-P matrisine dahil edilmesinin mikroyapısı, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde tespit edilmiş önemli etkileri vardır. Ni-Zn-P alaşımının elektrokimyasal özellikleri, bu kaplamaların diğer alaşım kaplamalara göre daha soy karaktere sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Zn’ nin dahil edilmesi, Ni-P’ nin amorf yapısının, azalan fosfor içeriğinden dolayı kristal bir yapıya

dönüşmesine neden olmuştur. Ayrıca akımsız Ni-P matrisine Zn ilavesinin kaplamanın korozyon direncini artırdığı da belirtilmiştir (Ranganatha vd.,2010: 7376).

4.4.5. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-W-Cr-P Kaplama

Ni-P esaslı kaplamaların performansını ve kristalleşme davranışını birçok faktör etkileyebilmektedir. Bunlar arasında alaşım elementi ilavesi, Ni-P esaslı alaşım kaplamalarda önemli bir rol oynamaktadır. İkili akımsız Ni-P kaplamada Cr veya W' nin birlikte ilavesi, aşınma direnci, korozyon direnci, termal kararlılığı ve elektrik direnci gibi özellikleri iyileştirmektedir. Ni-P matrisindeki küçük miktarlardaki tungsten bile, Ni-P kaplamalara kıyasla sertliği büyük ölçüde artırmaktadır. Yüksek erime noktaları ve yüksek sertlik değerleri elde etmek için Ni-P alaşım kaplamalarına Cr ve W elementleri ilave edilmektedir. Cr ve W ile katkılı üçlü Ni-P alaşım kaplamalar, akımsız kaplama yöntemi ile hazırlanabilmektedir (Zhang vd., 2008: 1686).

5. KAYNAK ÖZETLERİ

En önemli otokatalitik kaplama proseslerinden biri olan akımsız nikel kaplamalar sayesinde çeşitli metallerin mükemmel korozyon ve aşınma direncine sahip oldukları bilinmektedir. İstenen mekanik özellikler, mikrosertlik ve tribolojik davranış nedeniyle, akımsız üçlü veya dördü alaşım kaplamalar hala araştırılmaya devam edilmekte ve artan endüstriyel taleplere ve ağır koşullara cevap verecek şekilde uyarlanmaktadır. Literatürde farklı metal altlıklar üzerine akımsız Ni-P, Ni-B, çok alaşımlı kaplamalar ve bu çalışmada üretilen çok alaşımlı kaplamada alaşım elementi olarak ilave edilen W' nin kompozit kaplamalarda da kullanılmasıyla ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Mukhopadhyay ve ark. (2021) malzemelerin mekanik özelliklerinde ve aşınma dirençlerinde önemli bir iyileşme sağlamak, daha yüksek sertlik sonuçları elde etmek için akımsız nikel kaplamalarda ikili alaşım yerine çok alaşımlı kaplamaları tercih etmişlerdir. AISI 1040 çeliği üzerine akımsız Ni-B, Ni-B- tungsten (W), Ni-B-molibden (Mo) üçlü kaplamalar ve Ni-B-W-Mo çok alaşımlı kaplamalar yapılmıştır. Bu kaplamaların morfolojik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Kaplanmış ve ısıtılmış işlem görmüş durumda (bir saat boyunca 400 °C' de) gerçekleştirilen aşınma testleri, Ni-B-W' nin aşınma önleyici özelliklerinin ve Ni-B-Mo' nun sürtünme önleyici özelliklerinin Ni-B-W-Mo kaplamalarda biraraya geldiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Ni-B-W-Mo kaplamaların yüksek W içeriğinde yoğun nodüllere sahip, kompakt ve hatasız bir yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlenmiştir. Ni-B-W-Mo kaplamanın deformasyona karşı dirençli olduğunu gösteren aşınma yüzey görüntüleri ile aşınmaya karşı oldukça dirençli olduğu tespit edilmiştir.

Castaño ve ark. (2020) orta karbonlu çelik üzerine uygulanan akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların oksidasyon direncini, kaplanmış ve kaplanmamış örnekler için 600 °C' de 400 saate kadar yapılan izotermal oksidasyon testleri ile belirlemiştir. Oksidasyon hızı gravimetrik analiz yoluyla belirlenmiştir. SEM, EDS, XRD ve Raman Spektroskopi analizleri, kaplamaların ve oksidasyon ürünlerinin morfolojik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci ile olan ilişkisini belirlemek için kullanılmıştır. Kaplanmış örnekler, kaplanmamış örneklere göre daha yüksek oksidasyon direnci göstermiş ve Ni-P kaplamaların oksidasyon direncinin daha yüksek bulunmuştur. Akımsız kaplamaların oksidasyon direnci, Ni-Fe interdifüzyon tabakasının oluşumu, NiO' nun oksit tabakasına dahil edilmesi ve Ni₃P' nin kristal fazlarının oluşumu gibi faktörlerle ilişkili olduğu rapor edilmiştir.

Kundu ve ark. (2019) çalışmalarında, akımsız Ni-P-B ile kaplanan AISI 1040 çelik yüzeyinin sürtünme ve aşınma davranışı üzerine sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Kaplamaların aşınma testleri, dört farklı sıcaklıkta (30, 100, 300 ve 500 °C) sabit yük ve sabit kayma hızında bir pin-on-disk aşınma test cihazında gerçekleştirilmiştir. Sertlik değeri yaklaşık 700 HV' ye ulaşan Ni-P-B kaplamanın, Ni-P ve Ni-B kaplamalar ile karşılaştırıldığında maksimum sertliği sergilediği tespit edilmiştir. Kaplamalar üzerine uygulanan ısı işlem sonucunda, nikel borür ve fosfit fazlarının oluşmasıyla sertlik ve aşınma direncinin arttığı belirlenmiştir. Kaplamaların oda sıcaklığında yapılan aşınma testi sonrası yüzey görüntülerinde, başlangıçta adheziv aşınma, sonunda abraziv ve adheziv aşınma mekanizmalarının bir karışımı şeklinde aşınmanın ilerlediği rapor edilmiştir. Ni-P-B' nin sürtünme ve aşınma davranışında gözlenen değişimlerin, aşınma testi sırasında oksidatif tabakanın oluşumu, aşınma mekanizması, faz dönüşümü ve mikroyapıdaki değişikliklerden dolayı meydana geldiği tespit edilmiştir. Aşınma testi boyunca meydana gelen faz dönüşümü ve bununla birlikte mikroyapıda gözlenen değişiklikler, kaplamanın daha iyi bir aşınma direncine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Papoola ve ark. (2016) orta karbonlu çeliğin korozyon ve aşınma davranışı üzerine Ni-P ikili ve Ni-Sn-P üçlü akımsız kaplamaların etkisini araştırmışlardır. Mikroyapısal inceleme, alt tabaka yüzeyi boyunca daha ince ve daha eşit dağılmış parçacık dağılımını göstermiştir. Yumuşak çelik üzerindeki Ni-Sn-P üçlü kaplama (korozyon hızı 0,000246 mm/yıl), Ni-P ikili kaplama (korozyon hızı 0,016672 mm/yıl) ile karşılaştırıldığında daha iyi korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaplanmamış numunenin sürtünme katsayısı 0 ile 0,08 arasında değişirken, kaplanmış numuneler için sürtünme katsayısı 0 ile 0,02 arasında değişen değerlerde, daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Aşınma testi, üçlü kaplamaya Sn ilavesinin aşınmaya karşı direnci artırdığı, ikili kaplamaların yanı sıra üçlü kaplamaların da yüksek aşınma direncine sahip olduklarını göstermiştir. Bu çalışma, mühendislik uygulamaları için korozyon ve aşınma direncini iyileştirmek, yumuşak çeliklerde akımsız Ni-Sn-P kaplamanın kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Erarslan ve Ürgen (2015) orta karbonlu çelik altlıklar üzerine uygulanan akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların yüksek sıcaklıkta oksidasyon davranışlarını 600-800 °C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Kaplanmış örneklerin yüzeylerinde oluşan oksit filmleri, XRD ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların oksidasyon davranışları, Glow Deşarj Optik Emisyon Spektroskopisi (GDOES) ile yapı boyunca oksit karakterleri ve demir difüzyonu izlenerek değerlendirilmiştir. Sonuçlar, kaplanmış çeliğin oksidasyon özelliklerinin sadece kaplamanın kendisine değil, aynı zamanda altlık ve kaplama arasında gerçekleşen difüzyon süreçlerine de

bağlı olduğunu göstermiştir. Çeliğe 700 °C’ de yapılan ısıt işlemleri sırasında demir, oksit yapısında yer almaya başlamıştır. Bu durum oksidin koruyucu karakterinin kaybolmasına neden olmuştur. B içeren kaplamalar için, kaplama içerisinde bor tükenmesi ve nikel borat oluşumu gözlenmiştir. Ni-B kaplamalar için demirin yüzeye difüzyonu 700 °C’ de gerçekleşmiştir. Ni-W-B kaplamaların oksidasyon davranışı genel olarak Ni-B kaplamalara benzer bulunmuştur. Ancak W’ nin varlığı demirin yüzeye difüzyonunu azaltmış ve demir oksit oluşumunu geciktirmiştir. 800 °C’ de, daha yüksek oksidasyon hızı ve yüzeye demir difüzyonu nedeniyle üç kaplamanın tümü bozulmaya başlamıştır. Bu çalışmanın sonuçları, akımsız nikel kaplamaların W ile alaşımlanarak oksidasyon direncinin artırılmasının mümkün olduğunu göstermiştir.

Luo ve ark. (2015) çalışmalarında, tungsten karbür (WC) nano-parçacıklarının Ni-P kaplamaya ilave edilerek, akımsız Ni-P-WC nanokompozit kaplama oluşturmuşlardır. Ni-P-WC kaplamanın ve geleneksel Ni-P kaplamanın morfolojisi, yapısı, mikrosertliği ve korozyon direnci çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Ni-P matrisi içinde kristal yapıda olan WC nano partiküllerinin homojen şekilde dağıldığı ve kaplama yapısının amorf olduğu tespit edilmiştir. Nano parçacıkların varlığından dolayı kaplamanın mikrosertliğinin arttığı belirlenmiştir. Ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisinde yapılan korozyon testinin sonuçlarına göre, akımsız Ni-P-WC kaplamalar, Ni-P akımsız kaplamaya kıyasla önemli ölçüde iyileştirilmiş korozyon direnci göstermiştir.

Shakoor ve ark. (2014) çalışmalarında akımsız Ni-B ve Ni-B-Zn üçlü alaşımlı kaplamaların yapısal, termal, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Düşük karbonlu çelikler indirgeyici madde olarak dimetilamin boran (DMAB) kullanılarak akımsız kaplama yoluyla kaplanmıştır. XRD, Ni-B kaplamaların amorf yapıda olduğunu, Ni-B-Zn kaplamasının ise kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Her iki kaplamanın düzgün, sık ve ince taneli yüzey morfolojilerine sahip oldukları belirlenmiştir. Çinko ilavesinin Ni-B matrisinin pürüzlülüğünü ve nanomekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirildiği tespit edilmiştir. Korozyon testleri, çinkonun Ni-B matrisine dahil edilmesinin E_{kor} ve I_{kor} ’ u daha pozitif değerlere kaydırıldığını ve böylece kaplamaların korozyon hızında önemli derecede azalma olduğunu göstermiştir.

Balaraju ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada akımsız Ni-W-Mo-P dörütlü alaşımlı kaplamaları alkali sitrat bazlı banyolar kullanılarak hazırlamışlardır. Bu kaplamaları ikili Ni-P ve üçlü Ni-W-P, Ni-Mo-P kaplamalarla karşılaştırmışlardır. İkili Ni-P kaplamanın ağırlıkça %12,2 P içerdiği tespit edilmiştir. Üçlü Ni-W-P kaplamada ise, ağırlıkça %4,1 P ve ağırlıkça

%5,2 W olduğu, üçlü Ni-Mo-P kaplamasında, ağırlıkça %4,1 Mo ve ağırlıkça %11,2 P içerdiği belirlenmiştir. Akımsız Ni-W-Mo-P dördümlü alaşımlı kaplamada ağırlıkça %3,6 W, ağırlıkça %6,7 Mo ve ağırlıkça %2,5 P olduğu tespit edilmiştir. Tüm kaplamaların XRD paternleri (111) düzlemine ait Ni pikinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Dördümlü alaşım ise, kaplamanın kristal yapısını gösteren piklerin daha fazla keskinleştiği gözlenmiştir. Morfolojik analizler üçlü kaplamalar için düz nodüllerin, ancak dördümlü kaplamalar için kaba nodüllerin varlığını göstermiştir. Üçlü Ni-W-P kaplamanın DSC analiz sonucunda, 440 °C’ de tek bir ekzotermik tepe gözlenirken, üçlü Ni-Mo-P kaplaması, 397 °C ve 461 °C’ de bölünmüş tipte tek bir, yüksek sıcaklık zirvesi sergilemiştir. Dördümlü Ni-W-Mo-P kaplaması, 485 °C’ de tek bir, yüksek sıcaklık zirvesi göstermiştir. Mikrosertlik ölçümleri, dördümlü Ni-W-Mo-P kaplamasının, 400 °C’ de bir saat ısıtım işlem gördüğünde 920 HV(50 gf) değerinde, artan sertlik sergilediğini göstermiştir.

Sivandipoor ve Ashrafizadeh (2012) katı yağlayıcı olarak kullanılan WS₂ parçacıklarını, iyileştirilmiş tribolojik özelliklere sahip yeni bir kompozit kaplama üretmek için akımsız Ni-P kaplama çözeltisine dahil etmişlerdir. Üretilen kaplamalara 400 °C’ de bir saat ısıtım işlem uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, kaplamada WS₂ parçacıklarının kullanılmasının, Ni-P kaplamanın sertliğini azalttığını ve aşınma davranışını değiştirdiğini göstermiştir. Sürtünme katsayısı 0,6’ dan 0,1’ e kadar azalmıştır. Eklenen katı yağlayıcı parçacıkların yüzdesi ve bunların kaplama yapısındaki dağılımı, bu kompozit kaplamanın sürtünme davranışını iyileştirmede kilit faktörler olarak rapor edilmiştir.

Balaraju ve ark. (2009) çalışmalarında orta karbonlu çelik üzerine akımsız NiWP üç alaşımlı kaplamaları, bazik bir sitrat banyosu kullanarak hazırlamışlardır. Kaplamaların; yapı, bileşim, morfoloji ve mikrosertlik özellikleri karakterize edilmiştir. Kaplamadaki fosfor içeriğindeki azalmaya (ağırlıkça %13’ ten % 4’ e) bağlı olarak banyodaki artan sodyum tungstat içeriği ile tane boyutunda artış (1,4’ ten 3,5 nm’ ye) gözlenmiştir. Kaplamadaki W içeriği ise, banyoya 20 g/L sodyum tungstat ilave edilerek arttırılmış (ağırlıkça %0,5-8,2), bunun ötesinde ağırlıkça %4’ e düşürülmüştür. Kaplamalar nodüler ve nanokristal morfoloji sergilemişlerdir. Kaplamalar, bir saat boyunca 200 °C ile 400 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda ısıtım işlemine tabi tutulmuş ve oluşan fazlar XRD ile belirlenmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda kaplanmış ve ısıtım işlem görmüş kaplamalar için mikrosertlik ölçümleri yapılmış, NiWP-20 kaplama en yüksek sertlik değerine sahip olmuştur.

Chou ve ark. (2008) 5052 Al alaşımı üzerine akımsız kaplama ile uygulanan Ni-P ve Ni-Mo-P alaşım kaplamaların; korozyon direncini, termal kararlılığını ve elektrik iletkenliğini

incelemişlerdir. Elde edilen kaplamaların 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon davranışları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, Ni-Mo-P kaplamanın nanokristal bir yapıya sahip olduğunu ve 0.5M H₂SO₄ ortamında korozyon direncinin Ni-P ile karşılaştırıldığında Mo' nun ilavesiyle artırılabilceğini göstermiştir. Ni-Mo-P üçlü alaşımlarının 400 °C' de ısı işleminden sonra iyi bir termal kararlılık gösterdiği de tespit edilmiştir. Akımsız Ni-Mo-P üç alaşımlı üretilen bu kaplamanın, hassas kalıplarda ve optik parça kalıplarında uygulama potansiyeline sahip olacağı belirlenmiştir.

Gao ve ark. (2007) Al altlık üzerine akımsız Ni-P ve Ni-Co-P kaplamalar elde etmişlerdir. Kaplamaların yüzey morfolojileri, mikroyapıları ve bileşimleri SEM ve XRD kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, kobaltın korozyon direncini iyileştirdiğini ve Ni-Co-P kaplamaların elektromanyetik koruma özelliğini büyük ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Al altlık üzerindeki akımsız Ni-Co-P kaplamalar, malzemeye yüksek korozyon direnci, elektromanyetik koruma etkisi ve hafiflik kazandırmıştır.

Başta düşük karbonlu çelik olmak üzere paslanmaz çelik, alüminyum, bakır ve magnezyum alaşımlarının aşınma, oksidasyon, korozyon ve sertlik gibi özelliklerini iyileştirmek ve kullanım alanlarını genişletmek için daha önce rapor edilen çalışmalar akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların başarısını kanıtlamıştır. Bu çalışmada düşük karbonlu çelik üzerinde oluşturulan Ni-P-B ve Ni-P-B-W çoklu alaşımlı kaplamaların yapısal, aşınma, korozyon ve tribokorozyon özellikleri incelenmiştir. Literatürde düşük karbonlu çelik yüzeyine akımsız Ni-P ve Ni-B alaşım ve kompozit kaplamalar ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu zamana kadar yapılan literatür taraması sonucunda, St37 çeliği üzerine akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W üçlü ve dördü alaşım kaplamaların oluşturulmadığı ve bu kaplama yüzeylerinin aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışlarının incelenmesi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma yapılan kaplamalar ve kaplamalar üzerine yapılan testler açısından özgündür.

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Deney Düzenegi ve Numune Hazirlanmasi

Akimsiz kaplamalar için altlık malzeme olarak 20 mm x 10 mm x 2 mm boyutlarında yumuşak çelik (St 37) kesme cihazı ile kesilmiştir. Kesilen numuneler, sırayla 220, 400, 600, 800 ve 1200 nolu SiC zımparalar ile zımparalanmış ve alümina ile parlatılarak yüzey pürüzlülüğü yaklaşık $Ra=0.06 \mu m$ e getirildi. Parlatılan yüzeyi, kalıntıları gidermek amacıyla su ve aseton ile temizlenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında hazırlanan % 50 HCl çözeltisinde 20 sn. süre aktiveleştirme işleminden sonra saf su ve alkol ile temizlenmiştir. Numuneleri hazırladıktan sonra akimsiz kaplama yöntemiyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Akimsiz kaplama bileşimleri ve koşulları Çizelge 2.1' de verilmiştir. Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalar 250 cm^3 lik akimsiz kaplama çözeltisinde 5-6 pH aralığında bir saat boyunca $85^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Banyo, 250 rpm karıştırma hızında bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Kaplama işleminden sonra numuneler, alkol ve saf su ile temizlenmiştir.

Çizelge 6.1. Akimsiz kaplama banyosunun bileşenleri ve kaplama parametreleri.

Banyo Bileşenleri	Ni-P-B	Ni-P-B-W
$NiSO_4.6H_2O$ (g/l)	33	33
$C_2H_3NaO_2$ (g/l)	16	16
$C_3H_6O_3$ (ml/l)	28	28
CH_4N_2S (g/l)	0.001	0.001
Na_2WO_4 (g/l)	-	50
$C_4H_{12}BBrN_2$ (g/l)	1.5	1.5
$NaPO_2H_2$ (g/l)	25	25
pH	5-6	5-6
Süre (h)	1	1
Sıcaklık ($^\circ C$)	85	85

6.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

6.2.1. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Kaplamaların yüzey morfolojisi, kesit analizi ve aşınma deneyleri sonrası yüzey görünümleri enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre (EDS) donanımlı Zeiss Supra taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ve Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobu (OM) kullanılarak incelenmiştir. Kaplanmış numunelerin SEM yardımı ile yüzey görüntüleri alınarak morfolojideki değişimler ve mekanik özelliklere etkileri, sebep sonuç ilişkisi içinde anlaşılmasına çalışılmıştır. EDS ile kaplamalarda elementel analiz yapılarak kaplama tabakasında yer alan elementlerin morfolojideki dağılımı da tespit edilmiştir.

6.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları

Kaplamaların faz analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan Panalitcal X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip CuK_α ışınımı kullanılmıştır.

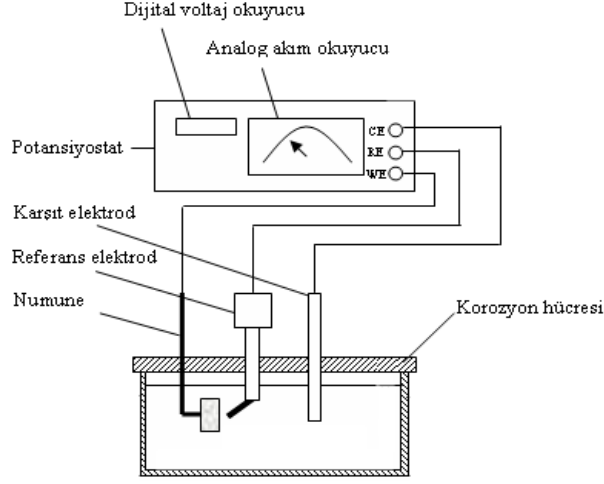
6.2.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğü Mitutoyo Surtest SJ-400 marka profilometrede numune yüzeyinde 1000 μm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için üç farklı ölçüm alınmıştır. Cihazda alınan yüzey pürüzlülüğü sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

6.2.4. Elektrolitik Korozyon Deneyleri

Elektrolitik korozyon deneylerinde, çalışma elektrodu olan kaplanmış numunelerin yaklaşık $0,2 \text{ cm}^2$ lik yüzey alanı çözeltiye temas ettirilmiştir. Deney çözeltisi olarak %3,5' lik NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolitik korozyon deneylerinde bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deney hücresi içerisine, çalışma elektrotu olarak deney numuneleri, karşıt elektrot olan platin tel (% 99,99 saflıkta) ve referans elektrot olarak da doygun Ag/AgCl elektrodu yerleştirilmiştir. Korozyon hücresinin şematik görünüşü Şekil 6.1' de verilmiştir.

Elektrokimyasal deneylerin tümünde başlangıçta önce denge potansiyeline 1800 sn süresince ulaşılması beklenmiş, denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri $-0,9 \text{ V'}$ dan $-0,2 \text{ V'}$ a kadar 1 mV/s tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru potansiyeli tarayarak çizilmiştir. Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) hesaplanmıştır.



Şekil 6.1 Elektrolitik korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Kaynak: (Mindivan, 2019: 331)

6.2.5. Mikrosertlik Ölçümleri

Akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W ile kaplanan çelik yüzeyine dik yönde kesit buyunca kesilip metalografik işlemlerle hazırlandıktan sonra mikrosertlik cihazında Vickers batıcı uç kullanılarak 25 gram yük altında yapılmıştır.

6.2.6 Aşınma Deneyleri

İşlem görmemiş çelik ve kaplanmış numunelerin aşınma deneyleri 5 N' luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 10 mm çaplı Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneyine ait diğer şartlar Çizelge 2.2' de verilmiştir. Aşınma deneyi sonrasında aşınma izlerinin profili Mitutoyo Surtest SJ-400 profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Her bir numune için 2 adet aşınma izi topografik profilleri çıkarılmıştır.

Çizelge 6.2. Kuru ortam aşınma deney sistemine ait parametreler.

Deney Yüğü (N)	5
Aşınma izi uzunluğu (mm)	11,5
Kayma hızı (cm s ⁻¹)	1,9
Aşındırma süresi (s)	2880
Aşındırma mesafesi (m)	57,5
Nem (%)	35±5
Sıcaklık (°C)	24±5

6.2.7 Tribokorozyon Deneyleri

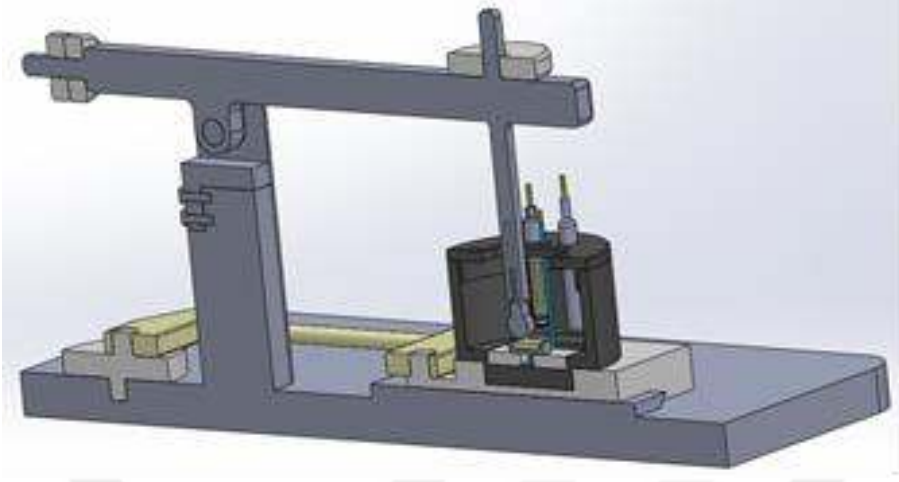
İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B and Ni-P-B-W kaplamaların tribokorozyon deneyleri doğrusal zıt yönlü aşınma cihazına uygun olarak dizayn edilen, polimer malzemeden üretilen korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır.

Tribokorozyon deneylerinde, özel olarak tasarladığımız ve imal ettiğimiz bir numune tutucusu kullanılmıştır. Bu tutucuda bulunan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları 3 cm²' dir. Tribokorozyon deneylerinin gerçekleştirildiği üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile modifiye edilen aşınma cihazının şematik gösterimi Şekil 6.2' de verilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 10 mm çapında Al₂O₃ bilye kullanılmıştır.

Tüm tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 5 N' luk sabit yük altında ve % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan bu tribokorozyon hücresinde numune çalışma elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve platin çubuk ise karşıt elektrot (CE) olarak kullanıldı.

Tribokorozyon deneyleri açık devre şartlarında (OCP) yapılmıştır. Deneylerin öncesinde 600 sn süre ile OCP ölçümleri yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir. Aşınmanın var olduğu tüm testlerde aşınma süresi 2880 sn, doğrusal zıt yönlü

kayma hızı 1,9 cm/s ve aşınma izi uzunluğu 11,5 mm' dir. Aşınma deneyinden sonra 600 sn süre ile OCP ölçümleri tekrar yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir.



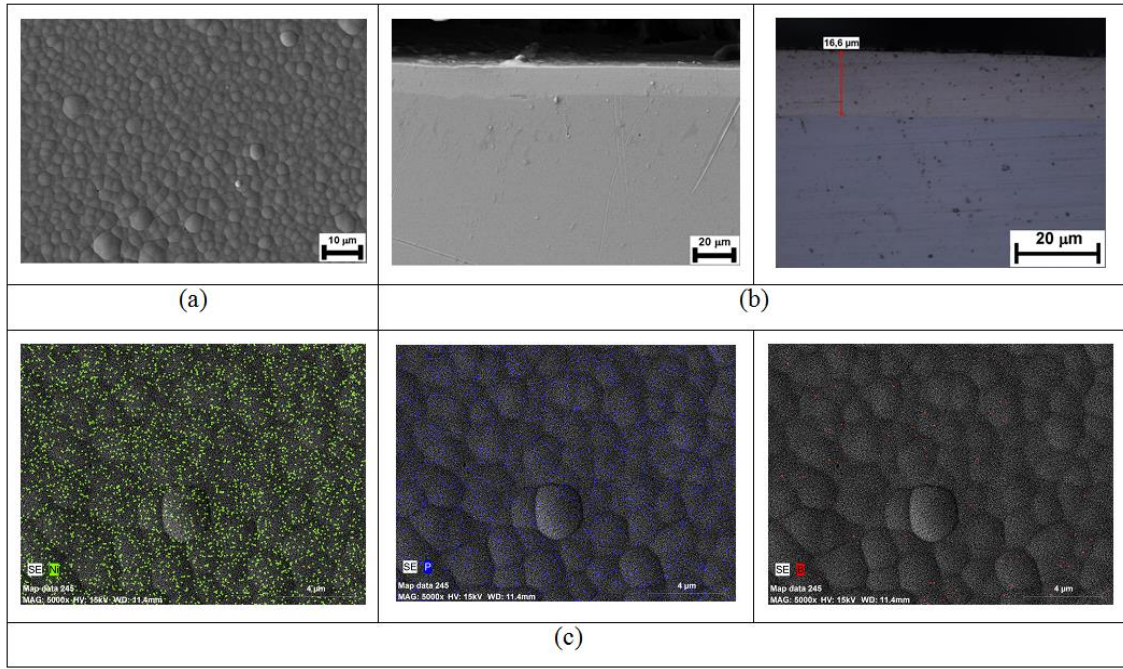
Şekil 6.2. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Kaynak: (Mindivan, 2016: 58)

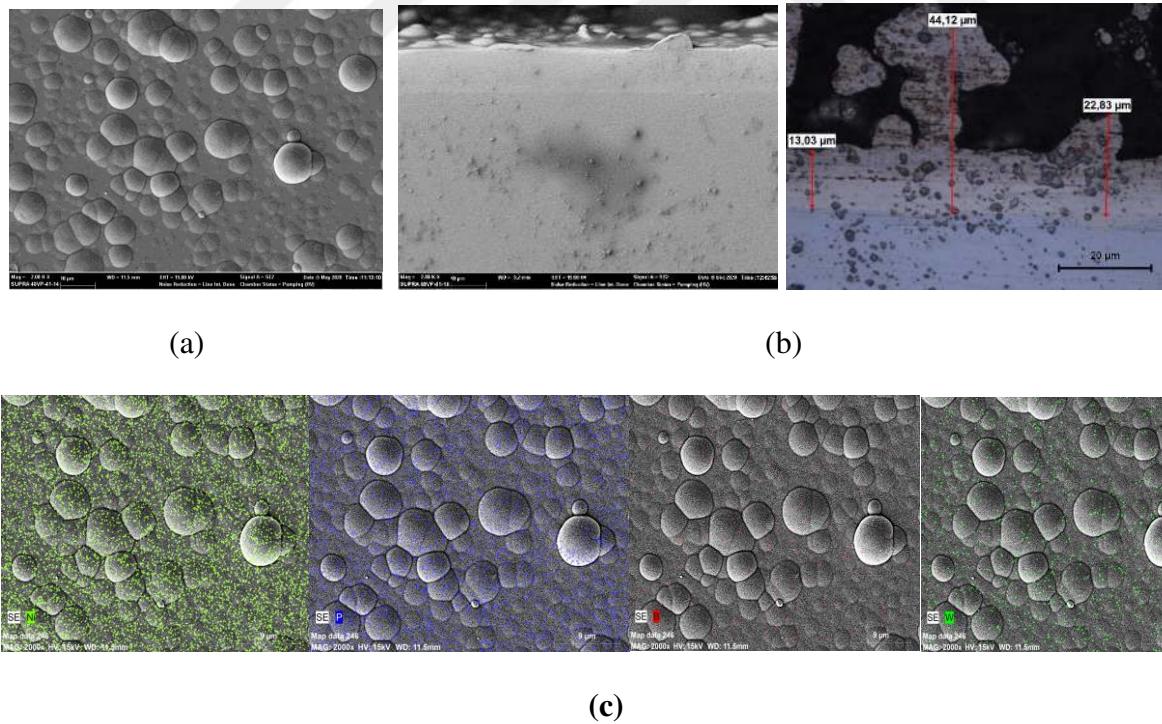
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Yapısal Karakterizasyon ve Sertlik Sonuçları

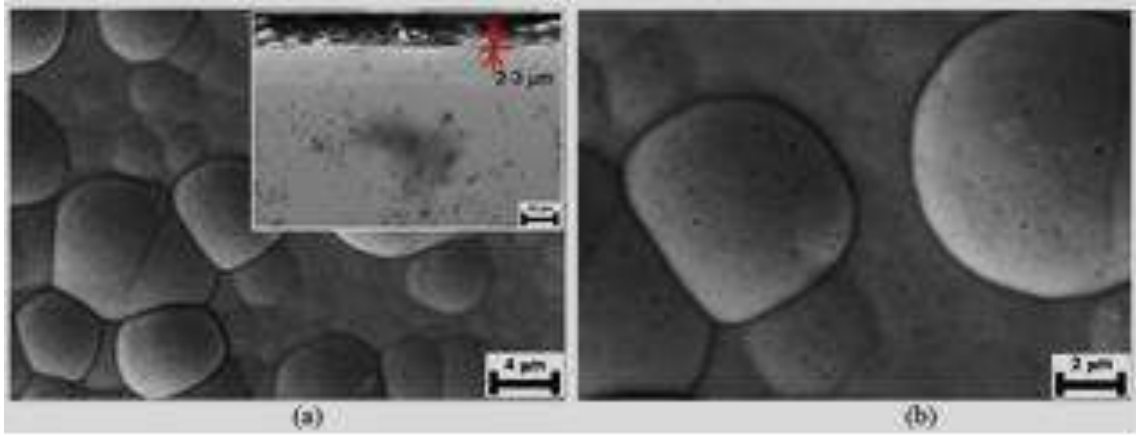
Akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların yüzey SEM morfolojisi, enine kesit SEM ve OM görüntüleri ve elementel haritası sırasıyla Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’ de verilmektedir. Ni-P-B kaplama, yaklaşık 16 μm kalınlığa sahip düz bir yüzey sergilerken, Ni-P-B-W kaplama ise yaklaşık 13-22 μm ortalama kalınlığa sahip olup pürüzlü ve dalgalı bir yüzey görüntüsü sunmuştur (Şekil 7.1 ve Şekil 7.2). Ni-P-B kaplama, Ni-P-B-W kaplamadan çok daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların her ikisi de tipik bir nodüler yüzey sergilemesine rağmen, nodül boyutları Ni-P-B kaplama yüzeyinde 2 μm ’ nin altındayken, akımsız Ni-P-B-W kaplama yüzeyinde ise yaklaşık 6 μm ’ dur ve Ni-P-B kaplama daha kompakt bir yapı olma eğilimi göstermektedir. Ni-P-B kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) 110.00 nm iken, Ni-P-B-W kaplamanın $R_a=360$ nm olup diğer pürüzlülük değerleri de (R_y , R_z , R_q , R_t) artmıştır (Çizelge 3.1). Ayrıca 5000 ve 10000 büyütmelelerdeki SEM görüntüleri akımsız kaplama prosesi sırasında H_2 gazı çıkışı ile üniform olarak dağılmış nanaboşluklar içeren nodüler kümelerin Ni-P-B-W kaplama yüzeyinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.3). Şekil 7.3 a’ da görüldüğü gibi Ni-P-B-W kaplamanın yüzeyinde nodüler çıkıntıların kalınlığı yaklaşık 2-3 μm aralığındadır. Akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların kesiti boyunca hiçbir çatlak, boşluk ve gözenek tespit edilmedi ve çelik altlık üzerinde oluşturulan kaplamalar çok düzgün ve iyi yapışma özelliği göstermişlerdir (Şekil 7.1.b ve Şekil 7.2.b). Kaplamayı oluşturan elementler kaplamaların yüzeyinde neredeyse üniform bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 7.1.c ve Şekil 7.2.c).



Şekil 7.1. Akımsız Ni-P-B kaplamanın (a) SEM yüzey görüntüsü, (b) SEM ve OM kesit mikroyapıları ve (c) elementel analiz haritalaması

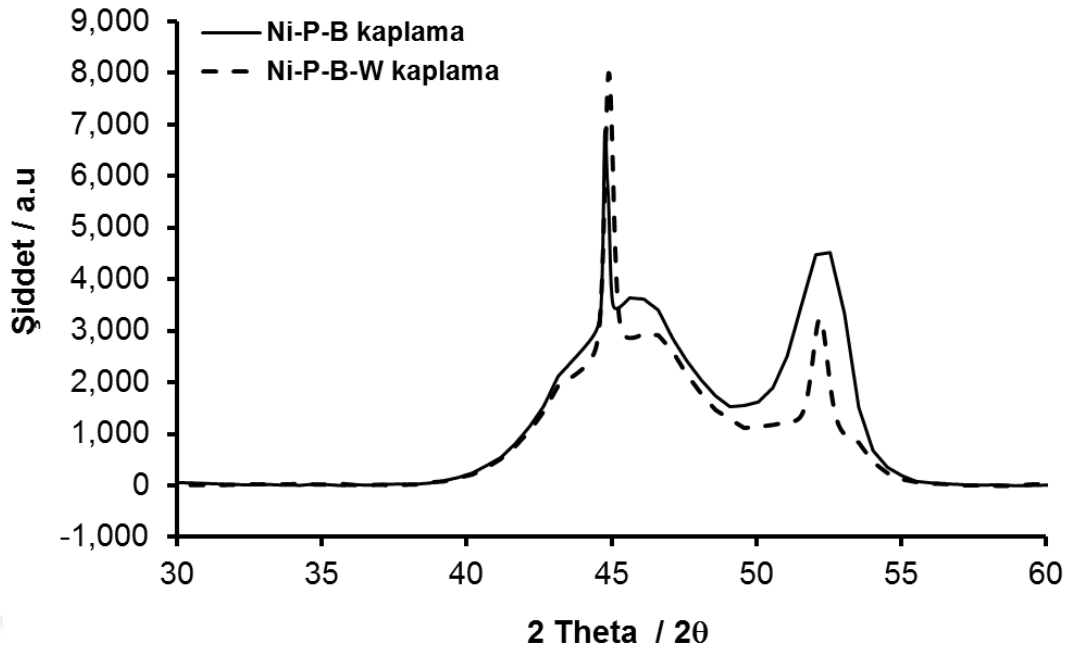


Şekil 7.2. Akımsız Ni-P-B-W kaplamanın (a) SEM yüzey görüntüsü, (b) SEM ve OM kesit mikroyapıları ve (c) elementel analiz haritalaması.

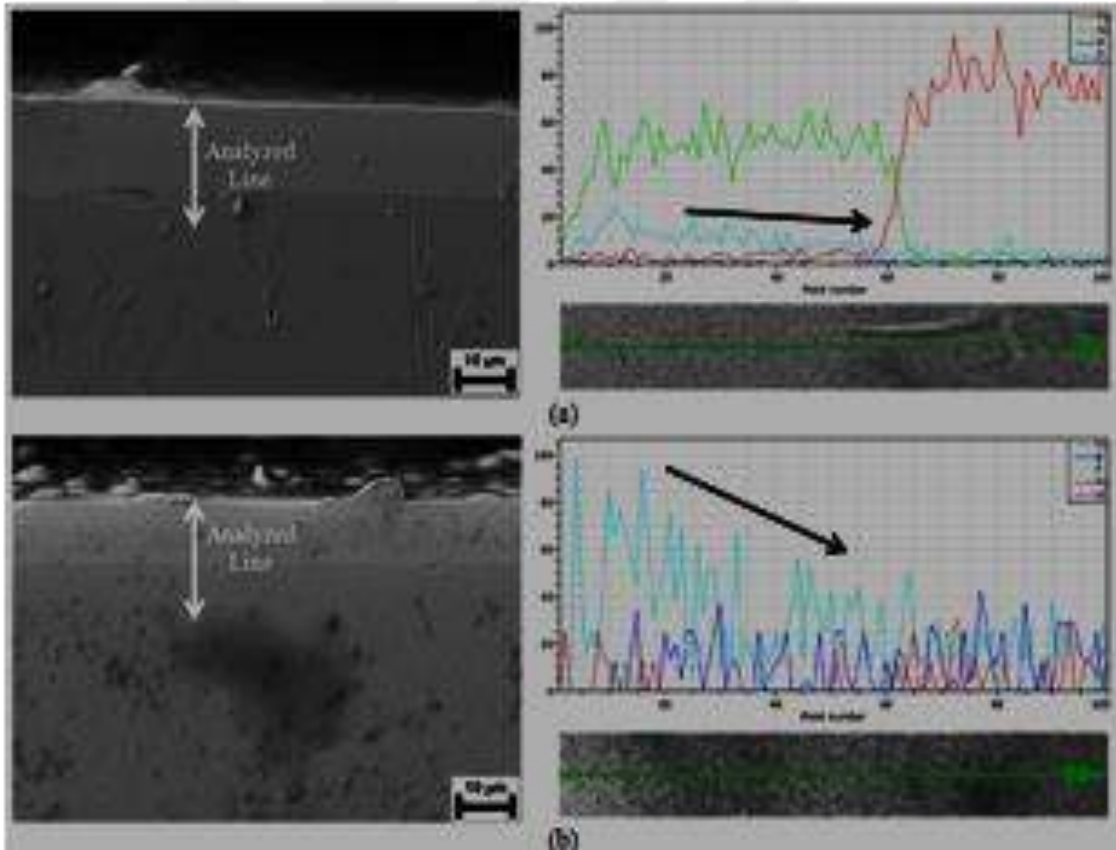


Şekil 7.3. Akımsız Ni-P-B-W kaplamanın (a) düşük (5000X) ve (b) yüksek (10000X) büyütmeli SEM yüzey görüntüleri (Şekil 7.3.a’ da Ni-P-B-W kaplamanın kesit SEM görüntüsü).

Ni-P matrisine B ve W ilavesi ile Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalarda amorf ve kristal yapı bir büyümenin gerçekleştiği ve kaplama tabakalarının çelik yüzeyi tamamen örttüğü görülmektedir (Şekil 7.4). Şekil 7.4’ de görüldüğü gibi, sırasıyla yaklaşık $2\theta=45^\circ$ ve $2\theta=52^\circ$ de (111) ve (200) düzlemlerini gösteren geniş difraksiyon pikleri elde edilmiştir. Şekil 7.5’ de akımsız kaplama yöntemiyle üretilen Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların kesiti boyunca EDS lineer analiz sonuçları verilmektedir. Ni-P-B kaplamanın kesiti boyunca P içeriği hemen hemen aynıken, Ni-P-B-W kaplamanın kesiti boyunca P içeriği yüzeyden itibaren azalmaktadır. Ni ($r=1,62 \text{ Å}$), P ($r=1,23 \text{ Å}$) ve B’den ($r=1,17 \text{ Å}$) daha büyük olan W ($r=2,02 \text{ Å}$) ilave edilmesi ile 2θ açısı sağa doğru kayarak pik genişliğinde (full width at half maximum, FWHM) bir azalma meydana gelirken, (111) düzlemine ait pik şiddetinin artması (Şekil 7.4) Ni-P-B-W kaplama bünyesinde P içeriğindeki azalmadan kaynaklanmaktadır (Şekil 7.5). Çizelge 7.1’ de incelenen kaplamaların pürüzlülük ve sertlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarına göre Ni-P-B-W kaplama en yüksek yüzey pürüzlülüğü sergilemiştir. Sertlik sonuçları incelendiğinde, işlem görmemiş çeliğin sertlik değeri $158 \pm 3.8 \text{ HV}_{0.025}$ iken Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların kesitinde sırasıyla $655 \pm 10 \text{ HV}_{0.025}$ ve $571 \pm 35 \text{ HV}_{0.025}$ sertlik değerleri elde edilmiştir. Ni-P-B-W kaplamanın enine kesit sertliği oldukça geniş aralıkta değişmektedir ve bu durum Ni-P-B-W kaplamanın kesiti boyunca kademeli olarak P içeriğinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.4. Akımsız Ni-P-B and Ni-P-B-W kaplamaların XRD paternleri.



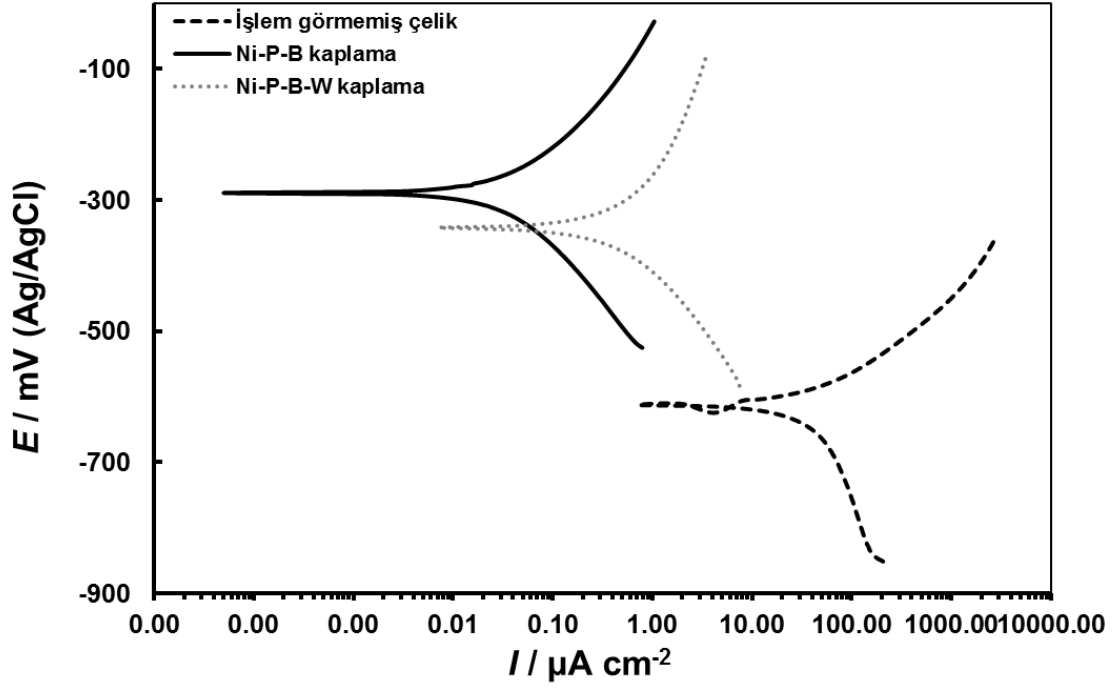
Şekil 7.5. (a) Ni-P-B ve (b) Ni-P-B-W kaplamaların EDS analizi ile gerçekleştirilen kesit gözlemleri.

Çizelge 7.1. İşlem görmemiş çelik ve kaplamaların yüzey pürüzlülük (R_a , R_y , R_z , R_q , R_t) ve sertlik değerleri.

Yüzey	Yüzey Pürüzlülük Değerleri (μm)					Sertlik (HV _{0,025})
	R_a	R_y	R_z	R_q	R_t	
İşlem görmemiş çelik	0,06	1,00	0,70	0,09	1,00	158±3.8
Ni-P-B kaplama	0,11	1,90	1,10	0,19	1,90	655±10
Ni-P-B-W kaplama	0,36	6,40	3,90	0,55	6,40	571±35

7.2. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları

İşlem görmemiş çelik, akımsız kaplamaların elektrolitik korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal korozyon parametreleri sırasıyla Şekil 7.6 ve Çizelge 7.2’ de verilmiştir. Ni-P-B kaplamanın korozyon potansiyeli (E_{kor}) Ni-P-B-W kaplamaya (-0,342 V) göre bir miktar daha pozitif değere (-0,289 V) artmıştır ve bununla birlikte Ni-P-B kaplamanın anodik akım yoğunluğu ($0,0411 \mu\text{Acm}^{-2}$) Ni-P-B-W kaplamanın akım yoğunluğuna ($0,851 \mu\text{Acm}^{-2}$) göre düşük olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli numunenin korozyon eğilimini göstermektedir. Bu değer ne kadar negatif olursa, elektrokimyasal korozyon meydana gelme olasılığı o kadar yüksektir. Korozyon akım yoğunluğu ise numune korozyona maruz kaldığında ne kadar hızlı korozyona uğrayacağını temsil etmektedir. İşlem görmemiş çeliğin potansiyodinamik eğrileri ile karşılaştırıldığında her iki kaplamanın E_{kor} değerleri yaklaşık 0,3 V civarında pozitif yönde olup, Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların E_{kor} değerleri ise işlem görmemiş çeliğe göre sırasıyla yaklaşık 200 ve 10 kat daha düşüktür. Sonuçlar, akımsız kaplamaların NaCl çözelti içinde çeliğe yeterli koruma sağlayabileceğini göstermektedir.



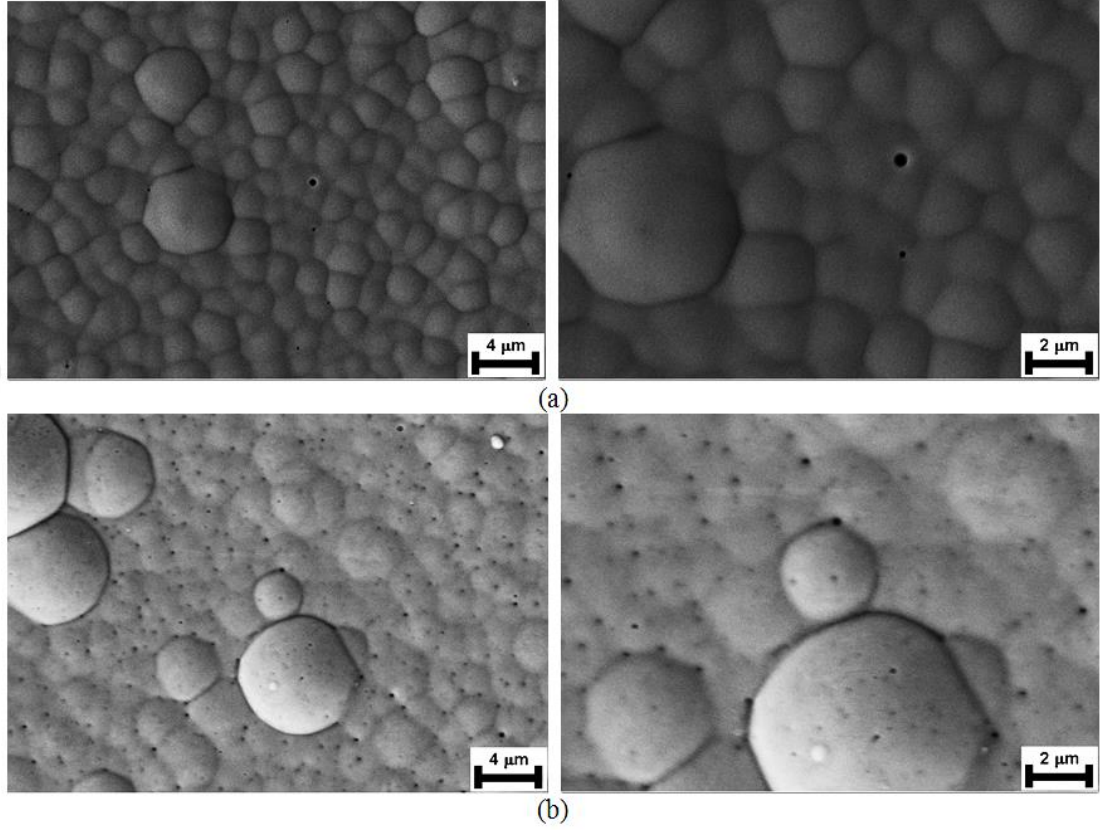
Şekil 7.6. İşlem görmemiş çelik ve akımsız kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 7.2. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluk değerleri.

Yüzey	E_{corr} vs Ag/AgCl (V)	I_{corr} (μAcm^{-2})
İşlem görmemiş çelik	-0.612	8.38
Ni-P-B kaplama	-0.289	0.0411
Ni-P-B-W kaplama	-0.342	0.851

Düşük ve yüksek büyütmelelerde her iki kaplamanın korozyon morfolojileri Şekil 7.7’ de verilmiştir. Ni-P-B kaplama yüzeyinde sadece birkaç mikro boşluk olacak şekilde daha az hasar söz konusu iken (Şekil 7.7.a), Ni-P-B-W kaplama yüzeyinde ise önemli oranda oyuklar meydana gelmiştir ve kaplamada etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk tipi (pitting) korozyon olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.7 b). Ni-P-B-W kaplama yüzeyinde farklı boyutlardaki nodüller üzerinde birçok nano boşluk bulunduğu gözlenmiştir. Kaplama

yapısındaki bu boşluklar korozyona yatkınlığını önemli ölçüde etkileyebileceği açıktır. Gözenekli bir kaplamanın korozyona karşı duyarlı olması, elektrolitin gözenek boyunca kaplamaya nüfuz etmesi ve bu boşluklarda bulunan çözelti korozyon için elverişli bir ortam sunmaktadır.

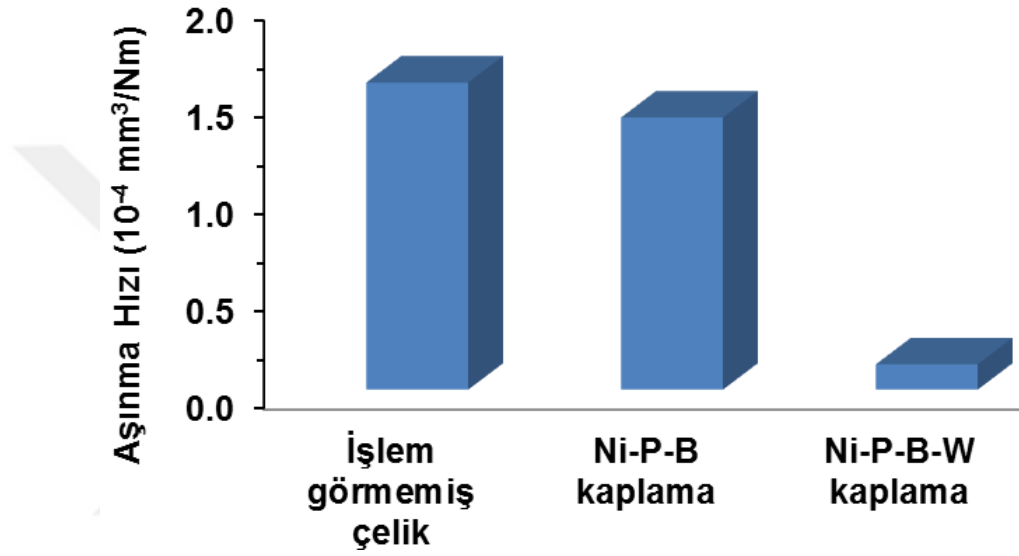


Şekil 7.7. Düşük (5000X) ve yüksek (10000X) büyütmelerde (a) Ni-P-B ve (b) Ni-P-B-W kaplamaların korozyon yüzeyleri.

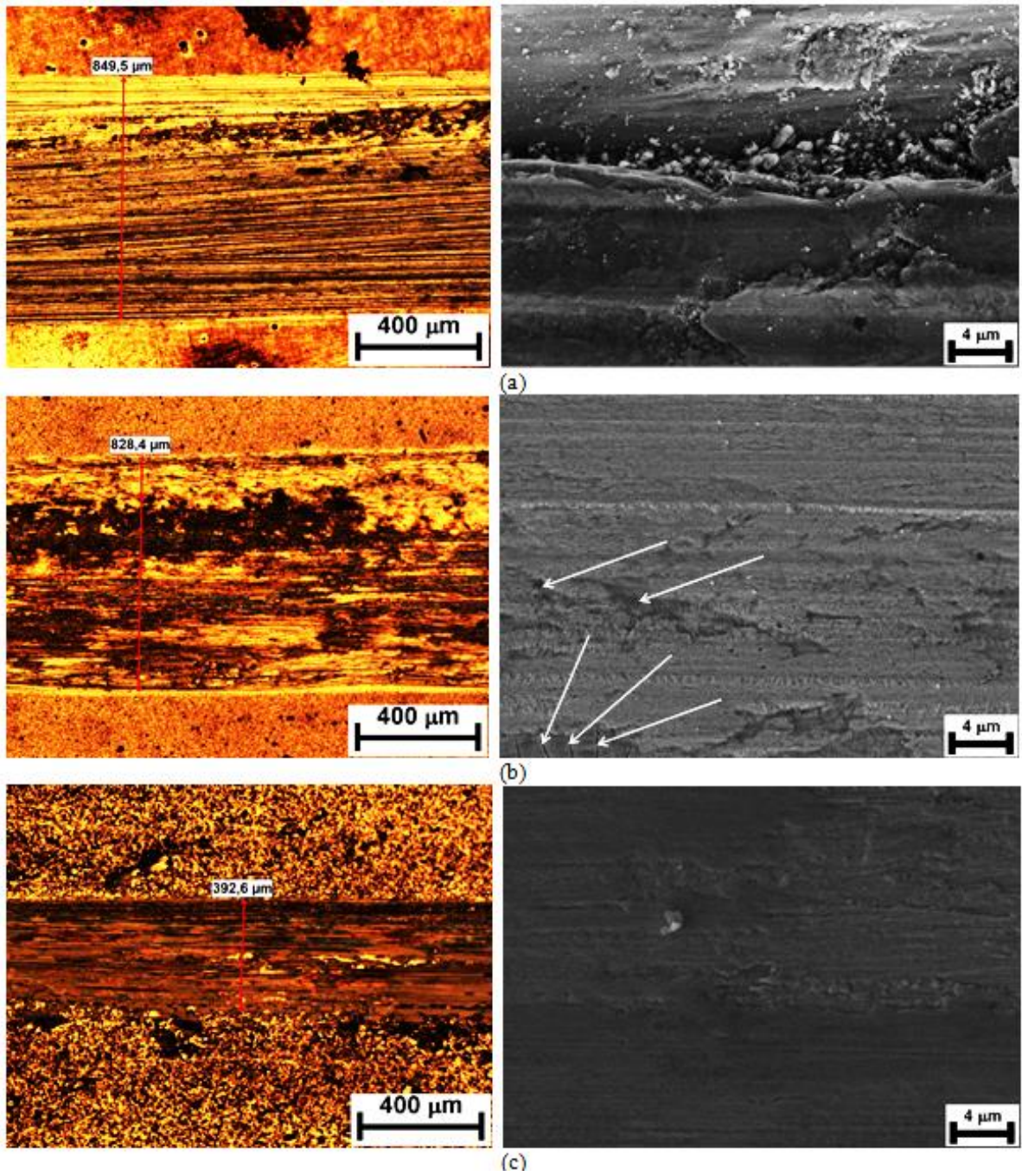
7.3. Aşınma Deney Sonuçları

Şekil 7.8 kuru ortam aşınma deneylerinde işlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma hızları verilmektedir. Kuru ortam aşınma koşulları altında Ni-P-B kaplamaya kıyasla Ni-P-B-W kaplama daha iyi aşınma direnci sergilemektedir. Şekil 7.9’ da, aşınma iz genişliği ve mekanik kararlılığı dikkate alındığında Ni-P-B-W kaplama daha küçük aşınma iz genişliği ve daha iyi mekanik kararlılık gösterdi. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalar farklı aşınma yüzeyi morfolojileri sergiledi. İşlem görmemiş çeliğin kayma yönünde abrasif çizikler içeren geniş aşınma izi gözlenmiştir (Şekil 7.9 a). Aşınma yüzey görüntülerinden, Ni-P-B kaplamanın yüzeyi üzerinde kayma yönüne dik yorulma çatlaklarının oluştuğu görülmektedir (Şekil 7.9 b) ve bu çatlaklar daha büyük aşınma ürünlerinin oluşmasına yol açmaktadır (Mindivan vd., 2003: 532). Ancak, Ni-P-B-W

kaplamanın aşınma izi içerisinde kayma yönünde bazı oyuklar gözlenmiştir (Şekil 7.9 c). Ni-P-B-W kaplamanın aşınma izinde çatlak oluşmaması, Ni-P-B kaplamaya W' nin ilave edilmesiyle çatlakların etkili bir şekilde engellendiği sonucuna varılabilir. Sonuç olarak, sertlikte önemli bir saçılma gösteren Ni-P-B-W kaplama, Ni-P-B kaplamadan daha iyi aşınma direnci sergiledi. Benzer bir sonuç kaplama yüzeyinden içeriye doğru azalan P içeren Ni-P kaplamalar için rapor edilmiştir (Wang vd., 2006: 3719). Yine bileşim olarak üniform olmayan Ni-W kaplamalar, homojen kaplamalara kıyasla önemli ölçüde daha düşük kalıntı gerilme ve üstün çizik direnci göstermiştir (Bathini vd., 2022: 128728).



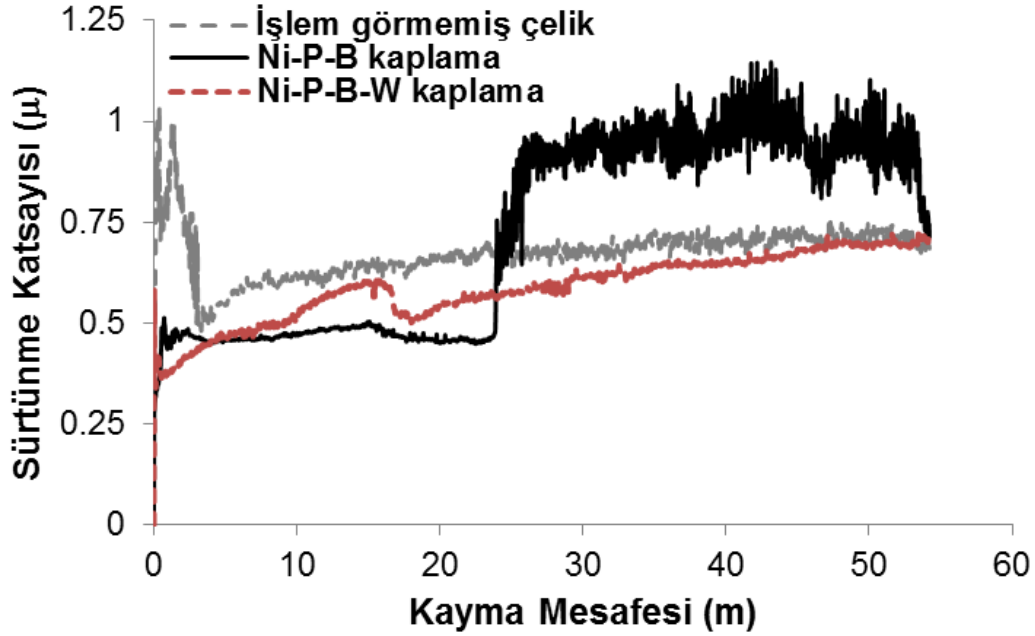
Şekil 7.8. Kuru ortam aşınma koşulları altında işlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma hızı.



Şekil 7.9. (a) İşlem görmemiş çelik, (b) Ni-P-B ve (c) Ni-P-B-W kaplamaların aşınma yüzeyinin OM ve SEM görüntüleri.

İşlem görmemiş çelik ve kaplamaların sürtünme katsayısı-kayma mesafe eğrileri Şekil 7.10' da verilmektedir. İşlem görmemiş çelik yaklaşık ilk 5 m' lik mesafede, sürtünme katsayısı önce arttı ve ardından kararlı bir davranış $0,68 \pm 0,01$ sergiledi. Ni-P-B kaplamanın başlangıç düşük yüzey pürüzlülüğü (Çizelge 7.1) nedeniyle Ni-P-B-W kaplamaya kıyasla aşınmanın ilk aşamalarında daha düşük sürtünme katsayısı ($0,45 \pm 0,02$) gösterdi. Ancak, Ni-P-B kaplama 22

m kayma mesafesinden sonra sürtünme katsayısı aniden $0,45 \pm 0,02$ ' den $0,9 \pm 0,13$ ' a yükseldi ve deneyin sonuna kadar geniş salınım gösterdi. En yüksek sertliğe sahip olan Ni-P-B kaplamanın sürtünme katsayısında gözlenen bu ani artış ise aşınma izi içerisinde çatlaklardan kaynaklanmaktadır.

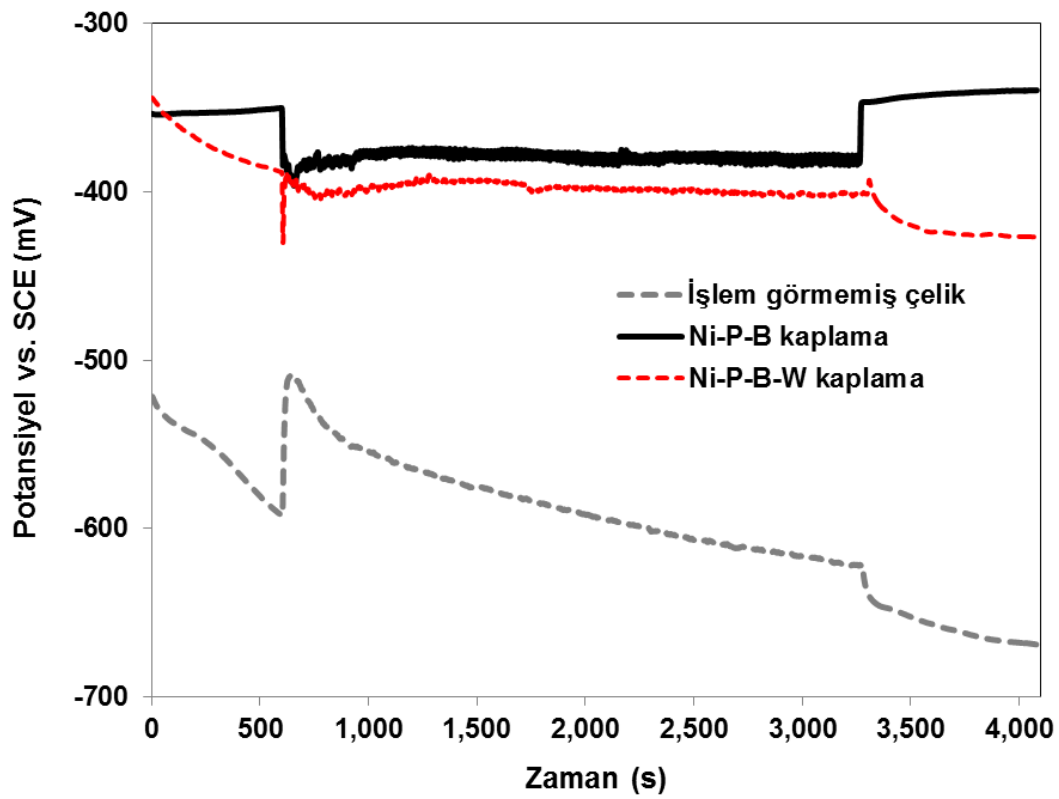


Şekil 7.10. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların sürtünme davranışı.

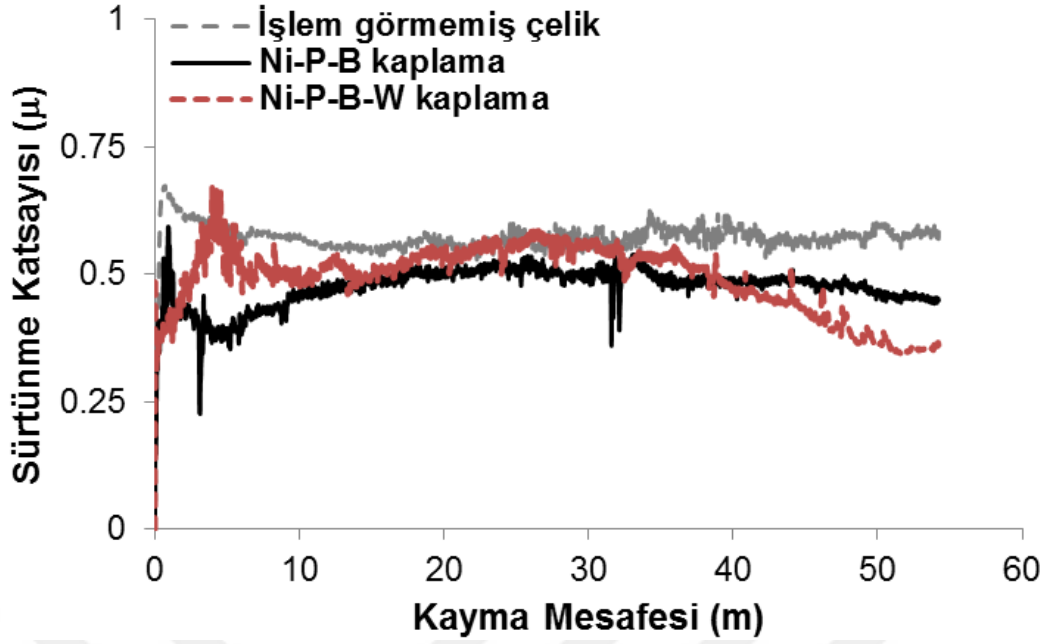
7.4 Tribokorozyon Deney Sonuçları

İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalara ait açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü ile aynı anda yapılan aşınma deneylerinden elde edilen potansiyel değişimleri ve sürtünme katsayıları Şekil 7.11' de verilmiştir. İşlem görmemiş çeliğin başlangıç OCP değeri -522 mV iken -586 mV değerine doğru azalan bir eğilim gösterirken bu değer akımsız Ni-P-B kaplama için -351 mV olarak ölçülmüştür. Ancak Ni-P-B-W kaplama başlangıç OCP değeri -344 mV iken -385 mV değerine doğru azalma göstermiştir. Akımsız Ni-P-B kaplamada aşınma başladığı anda OCP değerinde hızlı bir azalma meydana gelir ve -381 mV değerine ulaşır. Ancak Ni-P-B-W kaplama aşınma deneyinin başlamasıyla OCP değerleri daha negatif değerlere ötelenmiş olup -398 mV değerine varmıştır. Bunun sebebi, denge halindeki yüzeyin aşınmadan dolayı aktif hale gelmesidir. Pasif aşınmamış yüzey (katot) ile aktif aşınma yüzey (anot) arasındaki galvanik çift oluşmaktadır (Ponthiaux vd., 2004: 459; Berradja vd., 2006: 987). Aşınma sona erdiği zaman OCP yüksek bir hızla artmaya başlar ve başlangıç OCP

değere ulaşır. Bu durum aşınma izinde yüzeyin tekrar pasif duruma geçtiğini göstermektedir. Ancak işlem görmemiş çelik farklı bir davranış göstermiştir ve aşınma başladığı zaman azalma yerine OCP değerinde hızlı bir artış ve ardından aşınma testinin sonuna kadar kararlı bir şekilde azalma sergilemiştir. Aşınma sona erdiğinde OCP’ de tedricen azalma meydana gelmiştir. Diğer yandan, sürtünme katsayıları işlem görmemiş çelik deney boyunca sabit ve değerce yüksektir ($0,57 \pm 0,008$). Akımsız Ni-P-B kaplamada deneyin başında yüksek olan sürtünme katsayısı değeri azalarak 0,4 m kayma mesafesinden itibaren kararlı kalmıştır ($0,48 \pm 0,04$). Akımsız Ni-P-B-W kaplama aşınma sırasında maksimum 0,67 gibi bir sürtünme katsayısı değerine ulaşsa da bu değer tüm test boyunca yaklaşık $0,5 \pm 0,06$ seviyesine ulaşmıştır.

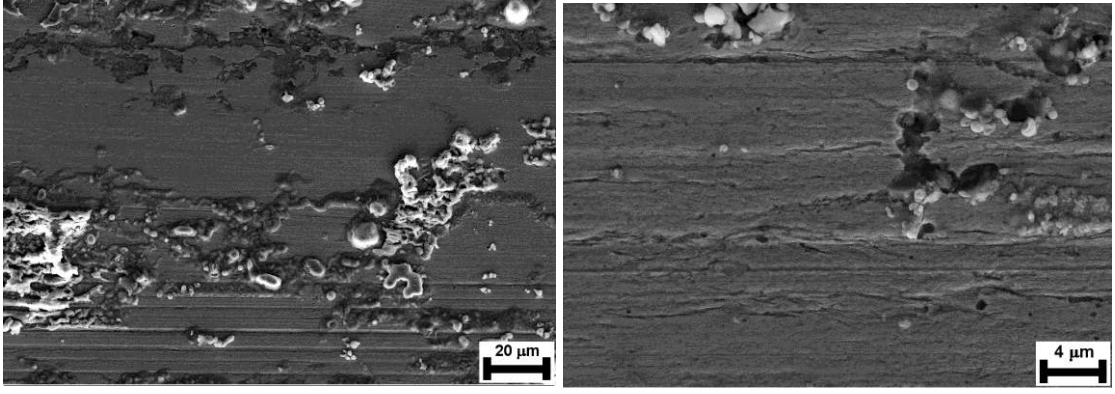


Şekil 7.11. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli eğrileri.

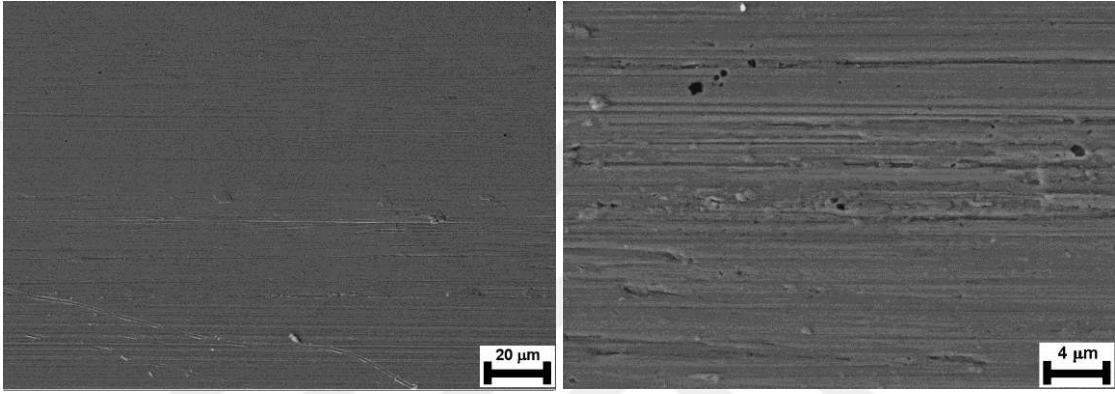


Şekil 7.12. İşlem görmemiş çelik, akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamaların aşınma esnasındaki sürtünme katsayısı eğrileri.

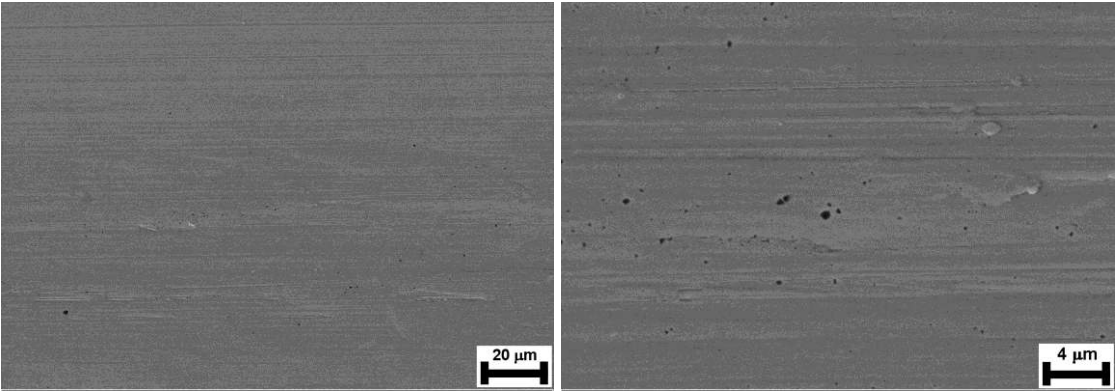
İşlem görmemiş çelik kayma yönünde korozyon ürünleri ve abrasif çizikler içeren geniş aşınma izi gözlenmiştir (Şekil 7.13 a). Bunun sebebi olarak Al_2O_3 bilyenin abrasif etkisiyle oksit yüzey filmin kaldırılmasından dolayı çeliğin çözünmesi olarak düşünülmektedir. Akımsız kaplama prosesi ile aşınma yüzeyindeki hasar önemli oranda azalmaktadır (Şekil 7.13 b ve c). Akımsız kaplamaların yüksek sertliğinden (Çizelge 7.1) dolayı nispeten düz yüzey karakteristiği sergilediği için aşınma izinde daha az plastik akış ve çok az ince çizikler mevcuttur. Böylece, işlem görmemiş çeliğe göre akımsız kaplamaların aşınma izi daha az aktif olmaktadır. Daha az aktif olan yüzey daha yüksek açık devre potansiyel sergileyecek ve çok hızlı bir şekilde pasifleşecektir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.13. Düşük (1000X) ve yüksek (5000X) büyütmelerde (a) işlem görmemiş çelik, (b) Ni-P-B ve (c) Ni-P-B-W kaplamaların aşınma yüzeyinin SEM görüntüleri.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada ticari kalitede düşük karbonlu çelik üzerine akımsız Ni-P-B ve Ni-P-B-W kaplamalar oluşturuldu. Bu kaplamalarda yapılan mikroyapı incelemeleri, mikrosertlik ölçümleri, korozyon, aşınma ve tribokorozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Akımsız kaplamalar, amorf ve kristal yapının bir karışımından oluşmaktadır. Ni-P-B-W kaplama ile karşılaştırıldığında, Ni-P-B kaplamadaki nodül boyutu daha küçüktür. Ni-P-B kaplamada kesit boyunca P içeriği hemen hemen aynıken, Ni-P-B-W kaplamada ise kesit boyunca P içeriği yüzeyden kademeli olarak azalmaktadır.

2. Akımsız Ni-P-B kaplama, en yüksek sertlik değeri, korozyon direnci ve tribokorozyon performansı sergilemiştir.

3. Akımsız Ni-P-B-W kaplama, kuru kayma koşuluna maruz kaldığında, işlem görmemiş çelik ve Ni-P-B kaplama ile karşılaştırıldığında en düşük aşınma hızı ve sürtünme katsayısı göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Agarwala, R. C., & Agarwala, V.** (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review. *Sadhana*, 28(3), 475-493.
- Algul, H., Uysal, M., & Alp, A.** (2021). A Comparative Study on Morphological, Mechanical and Tribological Properties of Electroless NiP, NiB and NiBP Coatings. *Applied Surface Science Advances*, 4, 100089.
- Balaraju, J. N., & Rajam, K. S.** (2009). Surface Morphology and Structure of Electroless Ternary NiWP Deposits with Various W and P Contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1-2), 468-473.
- Balaraju, J. N., Narayanan, T. S., & Seshadri, S. K.** (2003). Electroless Ni-P Composite Coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(9), 807-816.
- Balaraju, J. N., Raman, N., & Manikandanath, N. T.** (2014). Nanocrystalline Electroless Nickel Poly-Alloy Deposition: Incorporation of W and Mo. *Transactions of The IMF*, 92(3), 169-176.
- Baranwal, R. K., Mukherjee, A., Banerjee, S., Sarkar, S., & Majumdar, G.** (2020). Micro-Hardness Study of Ni-P, Ni-W-P, and Ni-P/Ni-W-P Electroless Coating. *Manufacturing Engineering*. Springer, Singapore. (pp. 61-71)
- Barati Q., & Hadavi S. M. M.** (2020). Electroless Ni-B and Composite Coatings: A Critical Review on Formation Mechanism, Properties, Applications and Future Trends. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100702.
- Bathini, L., Prasad, M.J.N.V., Wasekar, N.P.** (2022). Development of continuous compositional gradient Ni-W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact. *Surface & Coatings Technology*, 445, 128728.
- Benea, L., Willems, G., Celisa, J-P.,
- Berradja, A., Bratu, F., Benea, L., Willems, G., Celis, J-P.** (2006). Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear*, 261, 987-993.
- Biswas, N., Baranwal, R. K., Majumdar, G., & Brabazon, D.** (2018). Review of Duplex Electroless Coatings and Their Properties. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 4(3), 448-465.
- Bülbül, F., Altun, H., Ezirmik, V., & Küçük, Ö.** (2013). Investigation of Structural, Tribological and Corrosion Properties of Electroless Ni-B Coating Deposited on 316L Stainless Steel. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 227(6), 629-639.

- Castaño, J. G., Arias, S., & Galvis, O.** (2020). High-Temperature Oxidation Resistance of Ni-P and Ni-B Electroless Coatings on Mild Steel After Long-Term Tests. *Corrosion Engineering. Science and Technology*, 55(1), 83-89.
- Chou, Y. H., Bai, C. Y., Ger, M. D., Lee, S. J., Lee, C. Y., & Chao, C. L.** (2008). Studies on Ni-Mo-P Coatings by Electroless Deposition. Key Engineering Materials. *Trans Tech Publications Ltd*, 364, 333-339.
- Çapkın, M. S.** (2014). Akımsız Kaplama Tekniği Kullanılarak ASTM A105 Kalitede Çeliğin Nikel Kaplanması; Mikro Yapısına, Korozyon Direncine ve Sertliğine Isıl İşlem Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Dil, G.** (2012). Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dong, D., Chen, X. H., Xiao, W. T., Yang, G. B., & Zhang, P. Y.** (2009). Preparation and Properties of Electroless Ni-P-SiO₂ Composite Coatings. *Applied Surface Science*, 255(15), 7051-7055.
- El Mahallawy, N., Bakkar, A., Shoeib M., Palkowski H., & Neubert V.** (2008). Electroless Ni-P Coating of Different Magnesium Alloys. *Surface and Coatings Technology*, 202(21), 5151-5157.
- Elansezhian, R., Ramamoorthy, B., & Nair, P. K.** (2008). Effect of Surfactants on the Mechanical Properties of Electroless (Ni-P) Coating. *Surface and Coatings Technology*, 203(5-7), 709-712.
- Eraslan, S., & Ürgen, M.** (2015). Oxidation Behavior of Electroless Ni-P, Ni-B And Ni-W-B Coatings Deposited on Steel Substrates. *Surface and Coatings Technology*, 265, 46-52.
- Fayyad, E. M., Abdullah, A. M., Hassan, M. K., Mohamed, A. M., Jarjoura, G., & Farhat, Z.** (2018). Recent Advances in Electroless-Plated Ni-P and its Composites for Erosion and Corrosion Applications: A Review. *Emergent Materials*, 1(1), 3-24.
- Gadhari, P., & Sahoo, P.** (2016). Electroless Nickel-Phosphorus Composite Coatings: A Review. *International Journal of Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering (IJMMME)*, 6(1), 14-50.
- Gao, Y., Huang, L., Zheng, Z. J., Li, H., & Zhu, M.** (2007). The Influence of Cobalt on the Corrosion Resistance and Electromagnetic Shielding of Electroless Ni-Co-P Deposits on Al Substrate. *Applied Surface Science*, 253(24), 9470-9475.

- Hamdy, A. S., Shoeib, M. A., Hady, H., & Salam, O. F.** (2008). Electroless Deposition of Ternary Ni–P Alloy Coatings Containing Tungsten or Nano-Scattered Alumina Composite on Steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(3), 385-394.
- Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., & Kavimani, P. M.** (2006). An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(6), 1917-1926.
- Krishnaveni, K., Narayanan, T. S., & Seshadri, S. K.** (2005). Electroless Ni–B Coatings: Preparation and Evaluation of Hardness and Wear Resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190(1), 115-121.
- Kundu S., Das S. K., & Sahoo P.** (2014), Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature-A Review. *Procedia Engineering*, 97, 1698–1706.
- Kundu, S., Das, S. K., & Sahoo, P.** (2019). Friction and Wear Behavior of Electroless Ni-PW Coating Exposed to Elevated Temperature. *Surfaces and Interfaces*, 14, 192-207.
- Kundu, S., Das, S. K., & Sahoo, P.** (2019). Tribological Behavior of Autocatalytic Ni–P–B Coatings at Elevated Temperatures. *Applied Physics A*, 125(8), 1-20.
- Loto, C. A.** (2016). Electroless Nickel Plating–A Review. *Silicon*, 8 (2), 177-186.
- Luo, H., Leitch, M., Behnamian, Y., Ma, Y., Zeng, H., & Luo, J. L.** (2015). Development of Electroless Ni–P/Nano-WC Composite Coatings and Investigation on its Properties. *Surface and Coatings Technology*, 277, 99-106.
- Mainier, F. B., Fonseca, M. P. C., Tavares, S. S., & Pardal, J. M.** (2013). Quality of Electroless Ni-P Coatings Applied in Oil Production Equipment with Salinity. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 1(6), 1-8.
- Mindivan, F.** (2021). AISI 316L Paslanmaz Çeliğin Yüzey Özelliklerine Akımsız Ni-B, Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P Kaplamaların Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Mindivan, F., & Mindivan, H.** (2017). The Study of Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coating on HVOF-Sprayed Martensitic Stainless Steel Coating. *Acta Physica Polonica A*, 131(1), 64-67.
- Mindivan, H.** (2016). Comparative Study of Tribocorrosion Properties of Some Biobased Materials in Simulated Artificial Saliva. *Machines, Technologies, Materials*, 10(12), 58-60.

- Mindivan, H.** (2019) Yoğuşmalı Kombilerin Isı Değiştiricisinde Meydana Gelen Korozyon Hasarının İncelemesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 327-335.
- Mindivan, H., Çimenoglu, H., Kayali, E.S.** (2003). Microstructures and wear properties of synchronizer rings. *Wear*, 254, 532-537.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., & Sahoo, P.** (2018). Effect of Heat Treatment on the Characteristics of Electroless Ni-B, Ni-BW And Ni-B-Mo Coatings. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3306-3315.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., & Sahoo, P.** (2021). Co-Deposition of W and Mo in Electroless Ni-B Coating and Its Effect on The Surface Morphology, Structure, and Tribological Behavior. *Proceedings of The Institution Of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 235(1), 149-161.
- Narayanan, T. S., Krishnaveni, K., & Seshadri, S. K.** (2003a). Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coatings: Preparation and Evaluation of Microhardness, Wear and Corrosion Resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 771-779.
- Narayanan, T. S., Selvakumar, S., & Stephen, A.** (2003b). Electroless Ni-Co-P Ternary Alloy Deposits: Preparation and Characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 298-307.
- Parkinson, R.** (1997). Properties and Applications of Electroless Nickel. Nickel Development Institute. *Toronto*, 37, 1-33.
- Paz, A. S.** (2020) Development and Characterization of Novel Electroless Nickel Coatings: Multifunctional Applications from the Micro to the Nanoscale. Doktora Tezi, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.
- Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D., Celis, J.P.** (2004). Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes, *Wear*, 256, 459-468.
- Popoola, A. P. I., Loto, C. A., Osifuye, C. O., Aigbodion, V. S., & Popoola, O. M.** (2016). Corrosion and Wear Properties of Ni-Sn-P Ternary Deposits on Mild Steel Via Electroless Method. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2901-2908.
- Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., & Vathsala, K.** (2010). Development of Electroless Ni-Zn-P/Nano-TiO₂ Composite Coatings and Their Properties. *Applied Surface Science*, 256(24), 7377-7383.
- Riddle, Y. W., & Bailerare, T. O.** (2005). Friction and Wear Reduction Via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys. *Jom*, 57(4), 40-45.

- Rouzmeh, S. S., Naderi, R., & Mahdavian, M.** (2017). A Sulfuric Acid Surface Treatment of Mild Steel for Enhancing The Protective Properties of an Organosilane Coating. *Progress in Organic Coatings*, 103, 156-164.
- Sahoo, P., & Das, S. K.** (2011). Tribology of Electroless Nickel Coatings – A Review. *Materials & Design*, 32(4), 1760–1775.
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U. S., Wang, Y., & Gao, W.** (2014). Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(10), 5520-5536.
- Sivandipoor, I., & Ashrafizadeh, F.** (2012). Synthesis and Tribological Behaviour of Electroless Ni-P-WS₂ Composite Coatings. *Applied Surface Science*, 263, 314-319.
- Song, Y. W., Shan, D. Y., & Han, E. H.** (2008). High Corrosion Resistance of Electroless Composite Plating Coatings on AZ91D Magnesium Alloys. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2135-2143.
- Straffelini, G., Colombo, D., & Molinari, A.** (1999). Surface Durability of Electroless Ni-P Composite Deposits. *Wear*, 236(1-2), 179-188.
- Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W.** (2013). Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings - A Critical Review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183–204.
- Vitry, V., & Delaunois, F.** (2015). Formation of Borohydride-Reduced Nickel-Boron Coatings on Various Steel Substrates. *Applied Surface Science*, 359, 692–703.
- Vitry, V., Bonin, L., & Malet, L.** (2018). Chemical, Morphological and Structural Characterisation of Electroless Duplex NiP/NiB Coatings on Steel. *Surface Engineering*, 34(6), 475-484.
- Vitry, V., Hastir, J., Mégret, A., Yazdani, S., Yunacti, M., & Bonin, L.** (2022). Recent Advances in Electroless Nickel-Boron Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 429, 127937.
- Vitry, V., Kanta, A. F., & Delaunois, F.** (2011). Mechanical and Wear Characterization of Electroless Nickel-Boron Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 1879-1885.
- Wang, L. L., Chen, H. J., & Chen, Z. L.** (2011). Study on Post-Treatments for Electroless Ni-P Coating. *Surface Engineering*, 27(1), 57–60.
- Wang, L., Gao, Y., Xue, Q., Liua, H., Xu, T.** (2006). A Novel Electrodeposited Ni-P Gradient Deposit for Replacement of Conventional Hard Chromium. *Surface and Coatings Technology*, 200, 3719-3726.

Zhang, L., Jin, Y., Peng, B., Zhang, Y., Wang, X., Yang, Q., & Yu, J. (2008). Effects of Annealing Temperature on the Crystal Structure and Properties of Electroless Deposited Ni–W–Cr–P Alloy Coatings. *Applied Surface Science*, 255(5), 1686-1691.

