

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PLASTİK ENJEKSİYON KALIPLAMADA KULLANILAN BERİLYUM-BAKIR
ALAŞIMININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİHRİBAN KABAKCI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2022

10507098

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PLASTİK ENJEKSİYON KALIPLAMADA KULLANILAN BERİLYUM-BAKIR
ALAŞIMININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİHRİBAN KABAKCI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2022

10507098

BEYAN

Plastik Enjeksiyon Kalıplamada Kullanılan Berilyum-Bakır Alaşımının Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi 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 Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		☒	DESTEK ALINMAMIŞTIR
Destek alındı ise;			
Destekleyen Kurum: BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	☒	2021-01.BŞEÜ.01-02	
2- TÜBİTAK	☐		
Diğer;			

MİHRİBAN KABAKCI

... / ... / 2022

İmza

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren daima yanımda olan, araştırmalarımın tüm aşamalarında değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Harun MİNDİVAN'a sonsuz teşekkür ederim. Yüksek lisans ders aşamasında, tez aşamasında ve laboratuvar çalışmalarında yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2021-01.BŞEÜ.01-02). Desteklerinden dolayı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan annem Gülsün KABAKCI'ya, babam İsmail KABAKCI'ya, ablam Serap KABAKCI'ya bana göstermiş oldukları destek, sabır ve anlayıştan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

MİHRİBAN KABAKCI

2022

ÖZET

PLASTİK ENJEKSİYON KALIPLAMADA KULLANILAN BERİLYUM-BAKIR ALAŞIMININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Berilyum bakır (Be-Cu) alaşımları, yüksek termal iletkenlikleri nedeniyle termoplastik enjeksiyon kalıplarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlar 250 ve 400 °C arasındaki sıcaklıklarda çökelme sertleşmesine izin verse de aşınma direncini arttırmak için yine de yüzey koruma kaplamaları tercih edilmektedir. Bununla birlikte, bu kaplamaların belirli sıcaklık aralıkları altında gerçekleştirilmesi durumunda bu alaşımların aşırı yaşlanmasına neden olabilir. Bu durumda altlık malzeme olarak kullanılan Be-Cu alaşımının mekanik özelliklerinde önemli bir kayba neden olarak yüksek doğruluk istenen göbek pimleri ve dar kapatma bölgelerine sahip maça ve kalıp boşluğu gibi bazı endüstriyel uygulamaların imalatını olanaksız hale getirir. Bu çalışmada akımsız Nikel-Fosfor (Ni-P), Nikel-Bor (Ni-B) ve Nikel-Fosfor/Nikel-Bor (Ni-P/ Ni-B) kaplama yöntemiyle Be-Cu alaşımının korozyon ve aşınma direncini arttırmak için bir çözüm olarak önerilmektedir. Kaplamalar ve altlık malzeme olarak kullanılan Be-Cu alaşımının sertliği, kesit boyunca ölçülerek değerlendirildi. Kaplamalar ve Be-Cu alaşımının mikroyapısı ve kristallliği, sırasıyla optik metal mikroskobu (OM) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak karakterize edildi. Kaplama-altlık sistemlerinin korozyon ve aşınma davranışı, ileri-geri aşınma deneyleri, elektrolitik korozyon deneyleri, yüzey profilometresi ve OM ile değerlendirildi. Ni-P kaplama ~12 µm kalınlığında düz bir yüzey sergilerken, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar ise sırasıyla ~7-8 µm ve ~12-13 µm ortalama kalınlıkta pürüzlü ve dalgalı bir yüzey görüntüsüne sahiptir. XRD analizi ile akımsız kaplamaların amorf ve kristalin fazların karışımından oluştuğu ve akımsız dubleks kaplamanın tekli kaplamalara kıyasla daha amorf yapı sergilediği belirlenmiştir. Altlık malzeme olarak kullanılan Be-Cu alaşımı sertliğini korurken, akımsız Ni-P kaplamanın sertliği 2,2 kat, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın ise 3,7 kat artmıştır. Yüksek yük altında (7,5 ve 10 N) Ni-P kaplamaya kıyasla Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın aşınma direnci önemli oranda artmıştır. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların korozyon direnci altlık malzeme olarak kullanılan Be-Cu alaşıma nazaran yeterli koruma sağlayabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız kaplama, Berilyum bakır alaşımı, Korozyon, Kuru aşınma, Ni-P/Ni-B dubleks kaplama.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF BERYLLIUM-COPPER ALLOY USED IN PLASTIC INJECTION MOLDING

Beryllium-Copper (Be-Cu) alloys are widely used to manufacture thermoplastics injection molds due to their high thermal conductivity. Even though these alloys admit precipitation hardening at temperatures between 250 and 400 °C, they still call for surface protection coatings to improve their wear resistance. However, if these coatings are carried out under specific deposition temperature ranges, it can cause over-aging of these alloys. In this case, it causes a significant loss in the mechanical properties of the Be-Cu alloy used as the substrate material, making it impossible to manufacture some industrial applications such as core pins with high accuracy, and cores and cavities injection mold with narrow closure regions. This work proposes a solution to increase corrosion and wear resistance of Be-Cu alloy through an electroless Nickel-Phosphorus (Ni-P), Nickel-Boron (Ni-B) and Nickel-Phosphorus/Nickel-Bor (Ni-P/ Ni-B) coating. Hardness of coating and substrate was evaluated by measuring the cross-sectional hardness profile. Microstructure and crystallinity of coating and substrate were characterized using optical metal microscopy (OM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Corrosion and wear behavior of coating-substrate systems were evaluated by reciprocating wear tests, electrolytic corrosion tests, surface profilometry and OM. While the Ni-P coating presented a flat surface with a thickness of ~12 µm, the Ni-B and Ni-P/Ni-B duplex coatings had a rough and wavy surface appearance with an average thickness of ~7-8 µm and ~12-13 µm, respectively. By XRD analysis, it was determined that the electroless coatings are composed of a mixture of amorphous and crystalline phases and the electroless duplex coating exhibits a more amorphous structure compared to the single coatings. While the Be-Cu alloy used as the substrate material maintained its hardness, the hardness of the electroless Ni-P coating increased 2.2 times, and the Ni-B and Ni-P/Ni-B duplex coating increased 3.7 times. The application of Ni-B and Ni-P/Ni-B duplex coating increased the wear resistance compared to Ni-P coating under high load (7.5 and 10 N). It has been observed that the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-B coatings can provide sufficient protection compared to the Be-Cu alloy used as the substrate material.

Keywords: Electroless coating, Beryllium copper alloy, Corrosion, Dry sliding, Ni-P/Ni-B duplex coating.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. AKIMSIZ KAPLAMALAR.....	2
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR.....	4
3.1. Akımsız Ni Kaplamaların Tarihi.....	6
3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Avantajları	7
3.3. Akımsız Ni Kaplamaların Kullanım Alanları	9
3.4. Akımsız Ni Kaplama Banyosu Bileşenleri	10
3.4.1. Ni İyon Kaynağı.....	11
3.4.2. İndirgen Madde	12
3.4.2.1. Sodyum Hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	13
3.4.2.2. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	14
3.4.2.3. Dimetilaminboron (DMAB) – (CH_3) ₂ NHBH ₃)	15
3.4.2.4. Hidrazin (H_2NNH_2)	16
3.4.3. Kompleks Oluşturucular	16
3.4.4. Kararlaştırıcılar (Stabilizörler).....	16
3.4.5. Enerji.....	17

3.5. Akımsız Ni Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Parametreler.....	17
3.6. Akımsız Ni Alaşım Kaplamalar	19
3.6.1. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamalar	22
3.6.1.1. Akımsız Ni-P Kaplamaların Homojenliği ve Fiziksel Özellikleri	24
3.6.1.2. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamaların Aşınma ve Sertlik Özellikleri	25
3.6.1.3. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamaların Korozyon Davranışı ve Mekanizması	26
3.6.2. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamalar	27
3.6.2.1. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamaların Aşınma ve Sertlik Özellikleri.....	28
3.6.2.2. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamaların Korozyon Özellikleri.....	29
3.6.3. Akımsız Dupleks Kaplamalar	30
4. BERİLYUM-BAKIR ALAŞIMLARI	32
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	34
6. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
6.1. Deney Düzeneği ve Numune Hazırlanması	38
6.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu	39
6.2.1. Optik Metal Mikroskop (OM) Çalışmaları	39
6.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları	39
6.2.3. Mikrosertlik Ölçümleri	39
6.2.4. Yüzey Pürüzlüğü Ölçümleri.....	39
6.2.5. Elektrolitik Korozyon Deneyleri.....	39
6.2.6. Aşınma Deneyleri	40
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	41
7.1. Yapısal Karakterizasyon ve Sertlik Sonuçları	41
7.2. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları	45
7.3. Aşınma Deney Sonuçları	49

8. SONUÇLAR	56
KAYNAKÇA	57



TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Elektrolitik ve Akımsız Ni Kaplamaların Karşılaştırılması.	8
Tablo 3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Farklı Sektörlerde Kullanım Oranları.	10
Tablo 3.3. Farklı Akımsız Ni Kaplama Banyolarında Kullanılan Bileşenler ve Çalışma Koşulları.....	11
Tablo 3.4. Ni İyonu İçeren Tuzlar ve Bileşimleri.....	11
Tablo 3.5. Akımsız Ni Banyolarında Kullanılan İndirgen Maddeler.	12
Tablo 3.6. Akımsız Ni-B/P Kaplamaların Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.	22
Tablo 3.7. Akımsız Ni-P Kaplamaların Sertlik Değerleri	25
Tablo 3.8. Ni-P Kaplamalarının Mekanik Özellikleri.	26
Tablo 3.9. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Isıl İşlemin Sertliğe Etkisi.	29
Tablo 3.10. Akımsız Ni-B Kaplamaların Çeşitli Ortamlardaki Korozyon Direnci.	30
Tablo 6.1. Be-Cu Alaşımın Bileşimi.	38
Tablo 6.2. Akımsız Ni-B Kaplama Banyosu Bileşenleri.	38
Tablo 6.3. Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dubleks Kaplama Şartları.	39
Tablo 7.1. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı ve Akımsız Kaplamaların Sertlik Değerleri.	45
Tablo 7.2. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı ve Akımsız Kaplamaların Korozyon Potansiyeli ve Korozyon Akım Yoğunluk Değerleri.	46

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Akımsız Kaplamalarda Yaygın Olarak Kullanılan Düzeneğin Gösterimi.....	3
Şekil 3.1. Elektrolitik Kaplama ve Akımsız Ni Kaplama.	4
Şekil 3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Genel Kategorileri.....	5
Şekil 3.3. Akımsız Ni Kaplamaların Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı.	6
Şekil 3.4. $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Kimyasal Yapısı.....	14
Şekil 3.5. NaBH_4 Yapısı.	15
Şekil 3.6. DMAB Kimyasal Yapısı.	15
Şekil 3.7. Sıcaklığın Kaplama Hızına Etkisi.	17
Şekil 3.8. Çözelti pH Değerinin Kaplama Hızı ve Birikintinin Fosfor İçeriğine Etkisi.	19
Şekil 3.9. Ni-P Denge Faz Diyagramı.	20
Şekil 3.10. Ni-B Denge Faz Diyagramı.....	21
Şekil 3.11. Ni-P ve Ni-B Alaşım Bileşiminin Yoğunluk Değişimi.	23
Şekil 6.1. Elektrolitik Korozyon Deney Düzeneği.....	40
Şekil 7.1. Akımsız (a) Ni-P, (b) Ni-B ve (c) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Kesit ve Yüzey OM Görüntüleri.	42
Şekil 7.2. Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Yüzey Pürüzlülük Değerleri.....	43
Şekil 7.3. (a) Be-Cu Alaşımı, (b) Ni-P, (c) Ni-B ve (d) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Yüzey Topografyaları.....	43
Şekil 7.4. Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların XRD Paternleri.....	44
Şekil 7.5. İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı ve akımsız kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 7.6. Düşük (200X) ve Yüksek (1500X) Büyütmelerde (a) Be-Cu Alaşımı, (b) Ni-P, (c) Ni-B ve (d) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Korozyon Deneyi Sonrası Yüzey Görüntüleri.....	48

Şekil 7.7. (a) İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Akımsız (b) Ni-P, (c) Ni-B (d) Ni-P/Ni-B Dupleks Kaplamaların Kuru Ortam Sürtünme Katsayısı Değerlerinin Mesafeye Bağlı Değişimi.....	49
Şekil 7.8. Kuru Ortam Aşınma Koşulları Altında İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dupleks Kaplamaların Aşınma Kayıpları.....	50
Şekil 7.9. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin Düşük Büyütme (50X) Görüntüleri.....	51
Şekil 7.10. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin 3-D Yüzey Topografik Profilleri.....	52
Şekil 7.11. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin Yüksek Büyütme (1000X) Görüntüleri.....	53
Şekil 7.12. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dupleks Kaplamalara Temas Eden Karşı Malzemelerin Temas Yüzey Görüntüleri (50X).....	55

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

μ : Sürtünme katsayısı

μm : Mikrometre

cm : Santimetre

nm : Nanometre

m^2 : Metrekare

g : Gram

dk. : Dakika

ağ. : Ağırlıkça

% : Yüzde

$^{\circ}\text{C}$: Celsius (Santigrat Derece)

N : Newton

GPa : Gigapaskal

MPa : Megapaskal

TPa : Terapaskal

Cu : Bakır

Be : Berilyum

OM : Optik Mikroskop

Ni : Nikel

Ni-B : Nikel Bor

Ni-P : Nikel Fosfor

Ni-P-B : Nikel Fosfor-Bor

Al_2O_3 : Alümina

HV : Vickers sertlik

HK : Knoop Sertlik

HRC : Rockwell Sertlik

dev. : Devir

s. : Saniye

1. GİRİŞ

Malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için kullanılan kaplama teknikleri sıklıkla tercih edilmektedir (Barati vd., 2020: 100702). Termal sprej, elektrolitik kaplama, elektroforetik kaplama, akımsız kaplama, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sol-jel ve iyon implantasyon gibi kaplama yöntemleri bunlardan birkaçıdır (Khantakhti, 2014: 31; Eseroğlu, 2019: 3). Bu kaplamalar arasında, mükemmel korozyon ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik sağlayabilme özellikleri sayesinde akımsız kaplamalar son yıllarda dikkat çeken kaplama tekniklerinden biri olmuştur. Yirminci yüzyılın ortalarında Brenner ve Riddell tarafından geliştirilen akımsız kaplama tekniği elektrik akımı gerektirmeyen, otokatalitik bir metal kaplama işlemidir (Sahoo ve Das, 2011: 1760). Ticari ve endüstriyel alanda yüzey özelliklerini değiştirmeye yardımcı, hatta karmaşık şekilli parçalara ve partiküllere homojen bir yüzey kaplaması sağlayan akımsız kaplamalar, son zamanlarda alüminyum, çelik, bakır gibi birçok malzemenin ve plastik gibi iletken olmayan malzemelerde dahil, çeşitli uygulama alanlarına ve avantajlı özelliklere sahiptir. Akımsız kaplama, indirgeme reaksiyonu ve birikimi için gerekli elektronların çözeltideki kimyasal bileşiklerin oksidasyonu (indirgeyici ajanlar) ile sağlanarak kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olarak da bilinmektedir. Bu kaplama yöntemi sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi daha iyi yüzey özelliklerini geliştirerek, elektrolitik kaplama gibi diğer kaplama yöntemlerine göre avantajlı özellikler sunmaktadır (Barati vd., 2020: 100702; Loto, 2016: 178). Akımsız kaplamaların uygulama alanlarına; otomotiv sektörü, havacılık-uzay, kimya-petrol, elektrik-elektronik, denizcilik donanımı, gıda, madencilik ve kalıpcılık örnek verilebilir (Agarwala ve Agarwala, 2003: 477).

Termoplastik enjeksiyon kalıplarında kullanılan berilyum-bakır (Be-Cu) alaşımları, yüksek ısı iletkenlikleri ve mukavemetleri sayesinde, enjeksiyon süresinin azalması ve proses verimlilikleri artmasından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu alaşımların düşük aşınma direnci, özellikle aşındırıcılar içeren polimer matriksli kompozitlerin kalıplama işlemleri için enjeksiyon kalıplarındaki uygulamalarını sınırlandırmıştır (Reis vd., 2022: 1). Bu amaçla, bu çalışmada yaşlandırılmış Be-Cu alaşım yüzeyi, akımsız tek tabakalı nikel bor (Ni-B), akımsız tek tabakalı nikel fosfor (Ni-P), dubleks nikel fosfor/bor (Ni-P/Ni-B) akımsız kaplamalar yapılarak korozyon ve aşınma gibi yüzey özellikleri incelenerek, kaplanmamış Be-Cu alaşımının özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

2. AKIMSIZ KAPLAMALAR

Maliyetleri en aza indirmek ve seri üretim kabiliyetine sahip malzemelerin hizmet ömrünü uzatmak için malzemelerin uygun bir yüzey modifikasyon işlemi ile kaplanması gerekmektedir (Mindivan, 2013: 710). Yüzey modifikasyon işlemlerinden biri olan akımsız kaplamalar yüzey mühendisliğinde, özellikle metal yüzeylerinin kaplanmasında sık kullanılan uygulamalardan biri olarak bilinmektedir. Akımsız kaplama işlemi girintili, çıkıntılı ve karmaşık şekle sahip parçalar üzerinde homojen bir yüzey oluşturmak için en uygun yöntemdir (Khantakhti, 2014: 31; Ulu, 2019: 2). Akımsız kaplamalarda işlem sonrasında az sayıda gözenek ve üstün korozyon direnci elde edilmektedir. Aynı zamanda aşınmaya karşı dirençli kaplamalar üretilip, sertlik değerinin yüksek olması için ısıtılma işlemi de uygulanmaktadır (Çam, 2009: 4). Akımsız kaplamalar, metalik iyon kaynağı, dengeleyici (stabilizör), indirgeyici madde, kompleks yapıcı ajan içeren bir kaplama prosesidir (Khantakhti, 2014: 31).

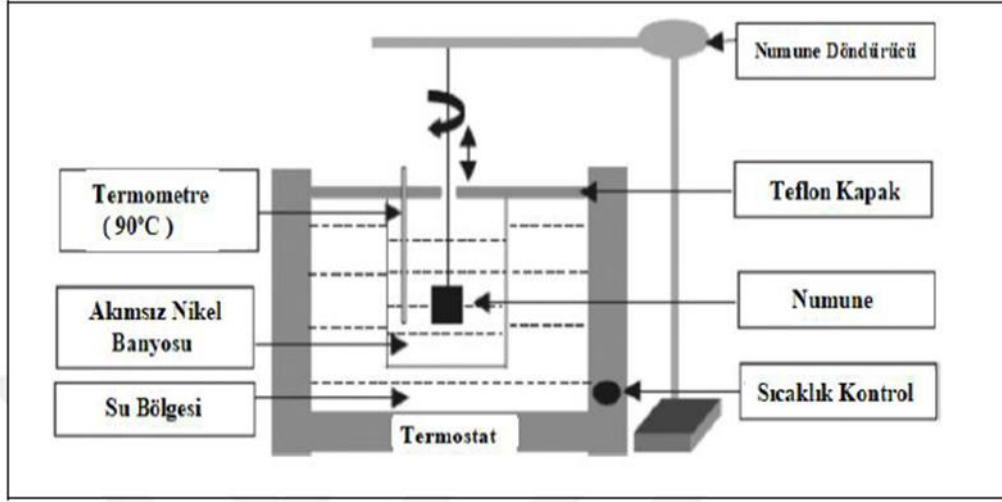
Akımsız kaplama herhangi bir elektrik akım kaynağı gereksinimi olmadan metal biriktirme prosesi olup, çözeltideki kimyasal reaksiyonlardan elde edilen elektronlarla metal iyonlarının indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Akımsız kaplama prosesi 2 başlık altında incelenebilir:

1-Yük veya iyon değişimi ile biriktirme işlemi,

2-İçerisinde indirgen maddeler bulunan banyodan metal biriktirme işlemi,

Yük ve iyon değişimi ile biriktirme işleminde, metal malzeme kaplayıcı metal tuzu içeren banyoya daldırılır. Bu proseste indirgen madde ana metalin kendisidir. İyon değişimi esasına dayanarak gerçekleştirilen metal biriktirme uygulamaları kısıtlıdır. Kaplanacak metalin yüzeyi çözelti metaliyle kaplandığında işlem tamamlandığı için kaplama kalınlığı arttırılamamaktadır. Bu metotla gerçekleşen kaplamanın yapışma kalitesi, akımlı kaplamalar kadar iyi sonuçlar vermektedir. Bu çözeltiyi içeren banyolar katalitik olarak aktif yüzeylerde gerçekleşmektedir. Son zamanlarda akımlı kaplamanın kullanılmadığı durumlarda özellikle Cu, Ni içeriğine sahip akımsız kaplama prosesleri, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çekmiştir (Kaya, 2007: 26).

Akımsız kaplama yöntemleri içerisinde akımsız nikel (Ni) kaplamalar, üstün özellikleri sayesinde sayısız uygulama alanlarına sahip hale gelmişlerdir (Khantakhti, 2014: 32). Şekil 2.1'de yaygın olarak akımsız kaplamada kullanılan düzeneğin şematik gösterimi bulunmaktadır (Yılmaz, 2019: 8).

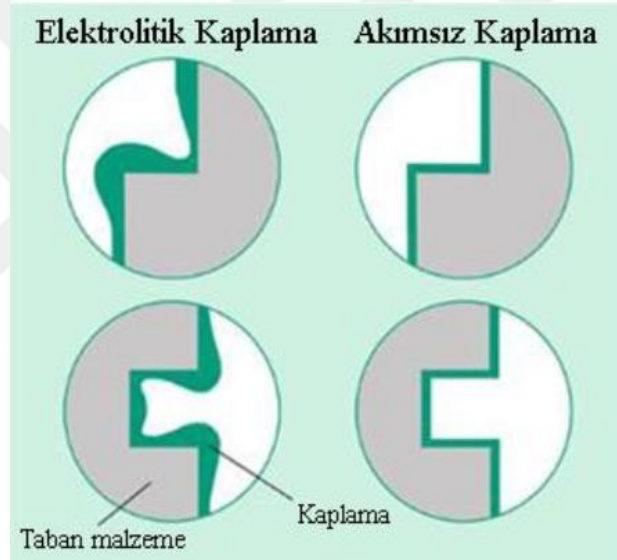


Şekil 2.1. Akımsız Kaplamalarda Yaygın Olarak Kullanılan Düzeneğin Gösterimi.

Kaynak: (Yılmaz, 2019: 8)

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

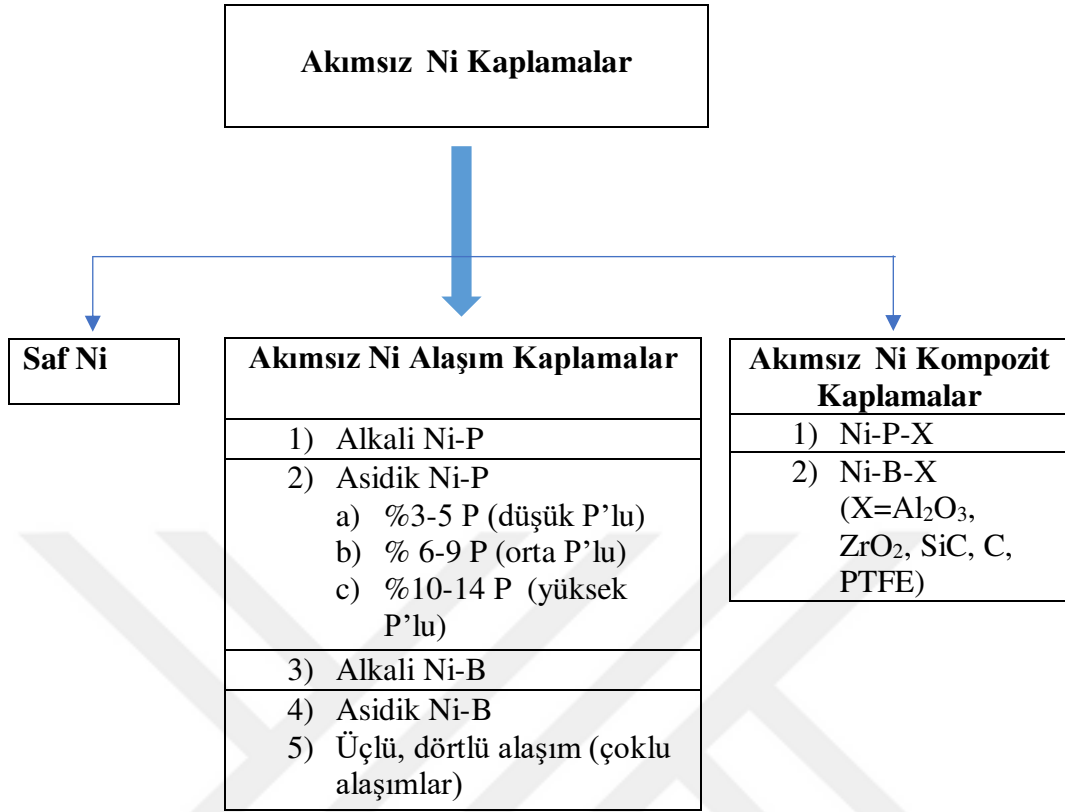
Akımsız Ni kaplamaların son yıllarda yaygınlaşması birçok endüstriyel uygulamada kullanmasına olanak sağlamıştır. Uygulama alanlarının genişlemesi ile mekanik özellikleri iyileştirmek, kullanım ömrünü ve deformasyon direncini arttırmak önem kazanmaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda uygulamalarda akımsız Ni kaplama önemli bir yere sahiptir (Çam, 2009: 7). Akımsız Ni kaplamalar, Ni tuzları içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi "iletken ve katalitik" bir altlık üzerinde indirgeyici ajanların etkisiyle Ni iyonlarının Ni metaline indirgenmesiyle elde edilmektedir. Bu süreçte Ni, serbest kalan P veya B ile birleşerek bir alaşım oluşturmaktadır. Katalitik olarak Ni ile indirgeme işlemi devam etmektedir. Bu sebeple "oto katalitik kaplamalar" olarak isimlendirilmektedir (Eraslan, 2010; 5). Şekil 3.1'de kaplamanın, elektrolitik ve akımsız kaplamada malzeme üzerindeki dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrolitik Kaplama ve Akımsız Ni Kaplama.

Kaynak: (Eraslan, 2010: 6)

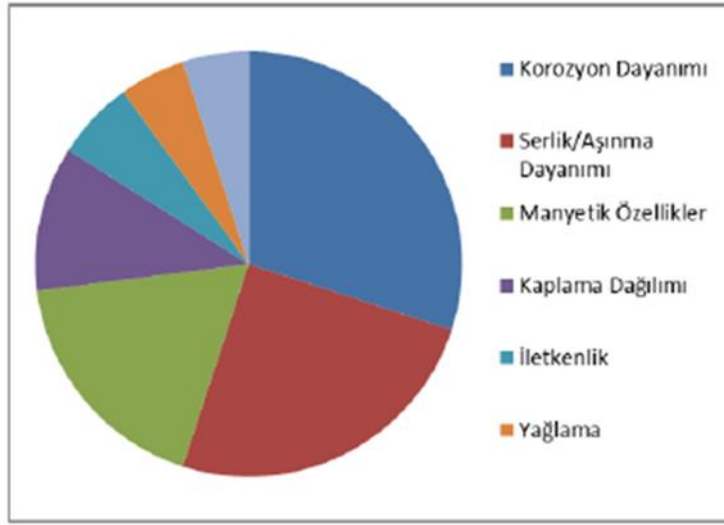
Akımsız Ni kaplamalar banyo ömrü, fiziksel ve mekanik özellikleri bakımından elektrolitik kaplamalara kıyasla avantajlı kaplama teknikleri arasında yer almaktadır. Bu işlemde elektrolizle kaplanmış parlak Ni ile karşılaştırılabilir derecede parlak yüzeyler sunmaktadır. Kaplama banyosundan istenilen özellikler, farklı pH, sıcaklık ve banyo bileşimi seçilerek değiştirilmektedir. Akımsız Ni kaplamalar, akımsız kaplamalar arasında en büyük ticari önemi üstlenmektedir (Sudagar vd., 2013: 184). Akımsız Ni kaplamaların genel kategorileri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Genel Kategorileri.

Kaynak: (Sudagar vd., 2013: 185)

Uygun koşullar altında birçok metal akımsız olarak kaplanabilmektedir. Ancak akımsız Ni kaplama, yüksek sertliği, üstün aşınma ve korozyon direnci, düşük işçilik maliyeti ve uygulama kolaylığı nitelikleri sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Akımsız Ni kaplama, son zamanlarda artış gösteren sağlık ve çevresel kaynaklı kısıtlamalar sebebiyle krom kaplamanın yerine ikame edilmek istenmesi, istenen fiziksel ve mekanik özelliklerinin olduğu birçok uygulamalarda bir alternatif olmaktadır. Bununla beraber kurşun ve kadmiyum gibi katkı maddesi içermeyen, süreci kimyasal olarak kontrol edebilen ve performansını iyileştirebilen akımsız Ni kaplama banyoları da bulunmaktadır. Bunlar, akımsız Ni kaplamaların uygulama alanını genişletmektedir (Tubun, 2013: 3-4). Akımsız Ni kaplamaların özelliklerine göre kullanım dağılımı Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Akımsız Ni Kaplamaların Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı.

Kaynak: (Tubun, 2013: 3)

3.1. Akımsız Ni Kaplamaların Tarihi

Brenner ve Riddell, 1946 yılında sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2) katkı maddesinin elektrolitik Ni kaplama banyosunda % 100'den fazla belirgin katot verimliliğine neden olduğunu gözlemlediklerinde, elektrolitik olmayan Ni kaplamayı ortaya çıkarmışlardır. Araştırmacıların akımlı Ni kaplama banyolarında istenmeyen oksidasyon ürünlerini ortadan kaldırmak için kullandıkları redükleyici olan NaH_2PO_2 , Ni birikmesine neden olmuş, neticesinde önemli bir endüstriyel metal kaplama metodu kalıcı olarak keşfedilmiştir. Bilim insanların yapmış oldukları çalışmalarla, “Akımsız Kaplama” olarak adlandırdıkları süreç gelişmeye devam etmiştir (Schlesinger ve Paunovic, 2010: 447; Eraslan, 2010; 5).

Brenner ve Riddell'den önce Wurtz tarafından, 1844'te Ni'in hipofosfit ile indirgenebileceği bulunmuştur. Daha sonraki senelerde bu tepkime üzerine birçok çalışma yapılmıştır. 1916'da Roux; sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfitsitrat ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız Ni kaplama patentini almıştır. Fakat yapılan tepkimelerde yalnızca toz şeklindeki Ni çökelekleri elde edilebilmiştir. Bu kaplama metodunun endüstriyel uygulamaya geçişi, Brenner ve Riddell'in 1946 yılında yapmış oldukları keşif ve araştırmalar ile mümkün olmuştur. Sonraki yıllarda da birçok proses çeşitleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında 1952'de Kanigen'in yöntemi geniş ve devamlı gelişen uygulama alanına sahip olmuştur. Akımsız Ni'in ilk ticari uygulaması 1955'te Amerika Birleşik Devletleri'nde “Akımsız Kaplama” adı altında başlamış, ardından 1968'de Durnicoat bu uygulama sürecini izlemiştir. Bir yandan hipofosfit süreci

gelişirken, diğer yandan akımsız Ni kaplama için uygun indirgeyici ajanlar aranmıştır. 1970'lerin sonlarında, indirgeyici madde olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4)'ün kullanıldığı "Nibodur" adlı yeni bir banyo meydana gelmiştir. Günümüzde üçlü Ni alaşımlı kaplamalar elmas, silisyum karbür veya teflon gibi katı parçacıklar içeren kompozit kaplamalar, günden güne daha önemli hale gelen farklı uygulama türlerinde yerini almıştır (Tubun, 2013: 4).

3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Avantajları

Akımsız Ni kaplamaların üstün fonksiyonel performansa sahip olması, mühendislik uygulamalarında farklı alanlar için yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu kaplama işlemi, denizcilik ve petrol endüstrisinin özel uygulama alanlarında, korozyon ve erozyona karşı tabaka sağlayabilmesi sayesinde diğer geleneksel kaplama işlemlerinden bir adım öne çıkmaktadır. Akımsız Ni kaplama tekniğinin düzensiz şekil, köşe kenarları veya herhangi bir şekil üzerinde eşit miktarda birikmesi diğer önemli avantajlarından. Ayrıca bu kaplama yönteminin kendinden yağlama özelliği, aşınma hızını azaltmakta ve sertliği ısıl işlem ile de arttırılmaktadır. Kaplamanın bileşimi her kalınlıkta homojen olduğundan, fiziksel ve mekanik özellikler de homojen olmaktadır. Çözelti bileşimi, pH ve çalışma sıcaklıklarının doğru seçilmesiyle, biriktirme hızının endüstriyel uygulamalar için yeterince hızlı olan 20-25 mm/s kadar yüksek olduğu belirlenmiştir. Numune üzerinde akımsız Ni kaplamaların bir diğer kazanımı ise sünekliği büyük ölçüde iyileştirebilmesidir. Böylece şekillendirme gibi kaplama işlemleri kolayca gerçekleştirilmektedir (Kumar vd., 2020: 5679; Krishnan vd., 2006: 1917).

Akımsız Ni kaplamanın avantajları aşağıdaki maddelerle sıralanabilir:

- Yüksek aşınma direnci
- Yüksek korozyon direnci
- Yüksek elektrik direnci
- Lehimlenebilirlik
- Homojenlik
- Öz direnç ve manyetik özelliklerin iyileştirilmesi
- Kaplama kalınlığının belirlenebilmesi
- Yüksek sertliğin elde edilebilmesi ve sonrasında ısıl işlem yapılabilme kabiliyeti
- Az gözenekli yapı ve kaygan yüzeye sahip olması
- Metal ve metal olmayan yüzeylere uygulanabilirliği
- Kitlesel veya askıda kaplama uygulanabilirliği

- Herhangi bir elektrik kaynağın kullanımı gerçekleşmemesinden kaynaklı maliyetli teçhizatlara gerek duyulmaması (Kaya, 2007: 28; Eraslan, 2010: 7).

Akımsız Ni kaplamaların avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Akımlı kaplamalara kıyasla düşük kaplama hızına sahip olması
- Alüminyum alaşımlarına kaplama yapılmadan önce ek işlem için kalay, kurşun, çinkoya gerek duyulması
- Kimyasal maliyetinin olumsuz etkilemesi (Kaya, 2007: 28).

Akımlı ve akımsız kaplamalar birçok açıdan karşılaştırılmaktadır. Farklı kimyasal yapıları ve biriktirme mekanizmaları sebebiyle kaplanan malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde ciddi farklılıklar gözlenmektedir. Akımsız Ni kaplamalar; sertlik ve aşınma direnci açısından üstün özellikleri ile avantajlı iken, akımlı Ni kaplamalar ise; çok iyi elektriksel iletkenlik ve manyetik özellikleri ile avantajlı duruma düşerek birbirlerinden ayrılmaktadır. Tablo 3.1’de akımsız ve akımlı kaplamaların performans karşılaştırılması gösterilmiştir (Tubun, 2013: 5).

Tablo 3.1. Elektrolitik ve Akımsız Ni Kaplamaların Karşılaştırılması.

Kaplamanın Özelliği	Elektrolitik Ni Kaplama	Akımsız Ni-P Kaplama
Bileşimi	+ %99 Ni	%85-98 Ni + %2-15 P
Görünüşü	Mat-Parlak	Yarı Parlak
Yapısı	Kristal	Amorf
Yoğunluk	8,9 g/cm ³	7,9 g/cm ³
Kalınlık Dağılımı	Değişken	%10
Ergime Noktası	1455 °C	~890 °C
Sertlik	40-150 VSD	500-600 VSD
Isıl İşlem Sonrası Sertlik	Etkisiz	1000 VSD
Aşınma Direnci	Orta	Çok İyi
Korozyon Direnci	İyi (gözenekli)	Çok İyi
Relatif Manyetik Duyarlılık	%36	%4
Elektriksel Direnç	7 mikroohm/cm	60-100 mikroohm/cm
Isıl İletkenlik	0,16 cal/cm.s. °C	0,01-0,02 cal/cm.s. °C
% Uzama	6-30	2
Çeliğe Göre Sürtünme Katsayısı		
Yağlanmış	Yapışma	0,38
Yağlanmamış	0,2	0,2

Kaynak: (Tubun, 2013: 6)

3.3. Akımsız Ni Kaplamaların Kullanım Alanları

Akımsız Ni kaplamalar yüksek sertlik, mükemmel korozyon ve aşınma direnci, süneklik, yağlayıcılık, lehimlenebilirlik ve üstün elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde diğer kaplama yöntemlerine kıyasla endüstrilerde daha çok tercih edilmektedir. Kullanımını daha yaygın hale getiren en önemli özelliklerinden biri, vanalarda, derin girintilerde, deliklerde, iç yüzeylerde, kör deliklerde ve dişli parçalarda düzgün birikintiler sağlayabilme yeteneğidir. Bu geniş uygulama alanı, kaplama kalınlığının homojenliği ve manyetik özellikler de dahil olmak üzere iyi bilinen bir özellik kombinasyonu ile açıklanmaktadır. Üstün korozyon direnci ve yüksek sertliğe sahip olması ile bu kaplama prosesinin özellikle petrol sahası ve denizcilik sektöründe, ağır hizmet koşullarına maruz kalan bileşenlerin ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır. Akımsız bir Ni alaşımının homojenliği, yapısı, metalurjik bileşimi ve düşük gözenekliliğinin, diğer aşındırıcılar arasında çoğu organik sıvıya, zayıf asitlere ve halojenlere, kuru amonyak gazına, nötr veya alkali sulu tuz çözeltilerine, hidrokarbonlara ve ketonlara karşı mükemmel korozyon direncine katkıda bulunduğu bilinmektedir. Akımsız Ni kaplamaların tuzlu suya, hidrojen sülfüre ve diğer endüstri ile ilgili aşındırıcı elementlere dayanıklı olduğu literatürde tanımlanmıştır (Bonin vd., 2017: 61; Loto, 2016: 178). Genel olarak uygulama alanları otomotiv-makine, elektrik-elektronik, kimya-petrol, döküm-kalıp, havacılık, gıda, madencilik, matbaacılık sanayileri olarak sıralanmaktadır. Karbüratör aksamı, dişli ve dişli aksamaları, su pompası aksamaları, yakıt pompası motorları, motor milleri, stator halkalarının rotor kanatları, konektörler kilitler, servo valfler, kompresör kanatları, motor ana mili, pilot masaları, türbin ön yatak kasaları, kesme cıvataları, esnek yatak destekleri, ısı eşanjörleri, üretim tüpleri, basınçlı kaplar, reaktörler, mikser milleri, paslanmaz çelik vanalar uygulama alanlarının bir diğer örneklerindendir (Agarwala ve Agarwala, 2003: 477; Akay, 2010: 47). Kaplamanın farklı uygulama alanlarında kullanım oranları Tablo 3.2’de gösterilmiştir (Çam, 2009: 33).

Tablo 3.2. Akımsız Ni Kaplamaların Farklı Sektörlerde Kullanım Oranları.

Sektör	Kullanım Oranı
Uzay	%9
Otomotiv	%5
Bilgisayar-Elektronik	%28
Gıda	%3
Hidrolik	%3
Makina	%8
Nükleer	%2
Petrol	%3
Plastik	%5
Enerji	%3
Matbaa	%3
Pompa	%4
Tekstil	%5
Vanalar	%12
Petrokimya	%2
Diğerleri	%5

Kaynak: (Çam, 2009: 33)

3.4. Akımsız Ni Kaplama Banyosu Bileşenleri

Akımsız Ni kaplamanın banyo bileşenleri aşağıdaki maddelerle sıralanabilir:

- Ni iyon kaynağı
- İndirgeyici ajan
- Kompleks yapıcı ajan
- Stabilizör/İnhibitör
- Enerji (Li ve An, 2008: 86).

Banyo parametrelerinin değiştirilmesiyle sıcaklık, pH ve banyo içindeki bileşenlerin konsantrasyonu gibi istenilen özellikler elde edilmektedir (Barati vd., 2020: 100702). Farklı akımsız Ni kaplama banyolarında kullanılan bileşenler ve çalışma koşulları Tablo 3.3’de gösterilmiştir (Bilaç, 2018: 8).

Tablo 3.3. Farklı Akımsız Ni Kaplama Banyolarında Kullanılan Bileşenler ve Çalışma Koşulları.

Akımsız Banyo Türü			
Banyo Parametresi	Saf Ni	Asidik Ni-B/P	Alkali Ni-B/P
pH	10,5-11	4,5-6,5	8,5-14
Sıcaklık	85-90	75-95	25-95
Kaplama Kalınlığı	6-12	10-25	10-15
Metal İyon Kaynağı	Ni Asetat	Ni Sülfat, Ni Klorür	Ni Sülfat, Ni Klorür
İndirgeyici Madde	Hidrazin	Sodyum Hipofosfit, Sodyum Bor hidrür, Dimetilamine Boran (DMAB)	Sodyum Hipofosfit, Sodyum Bor hidrür, Dimetilamine Boran (DMAB)
Kompleks Yapıcı	EDTA, Glikolik Asit	Sitrik, Laktik, Glikolik, Propiyonik Asit, Sodyum Sitrat	Sitrik, Laktik, Glikolik, Propiyonik Asit, Sodyum Sitrat, Sodyum Pirofosfat
Stabilizör		Tiyoüre, Kurşun Asetat, Ağır Metal Tuzları	Tiyoüre, Kurşun Asetat, Ağır Metal Tuzları, Talyum, Selenyum
pH Düzenleyici		Sodyum Hidroksit, Sülfürik Asit	Sodyum Hidroksit, Sülfürik Asit, Amonyum Hidroksit

Kaynak: (Bilaç, 2018: 8)

3.4.1. Ni İyon Kaynağı

Ni içeren herhangi bir tuz, Ni kaplamalar için bir Ni kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ni kaynağı olarak uygulamalarda sıklıkla Ni sülfat tercih edilmesine rağmen, diğer Ni tuzları olan, Ni klorür ve Ni asetatta sınırlı alanlarda kullanılmaktadır (Tablo 3.4). Uygulama alanında korozyona karşı direnç istenmesi durumunda sülfat kullanılmaktadır. Ni asetatin, Ni sülfata göre avantajı düşük maliyetidir (Shakoor vd., 2016: 2489; Kaya, 2007: 30).

Tablo 3.4. Ni İyonu İçeren Tuzlar ve Bileşimleri.

Tuz	Kimyasal Formülü	%Ni Oranı
Ni Sülfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% 23 Ni
Ni Klorür	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% 24,7 Ni
Ni Asetat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	% 23,6 Ni

Kaynak: (Büyükbayram, 2018: 15)

3.4.2. İndirgen Madde

Hipofosfit, amino boranlar, NaBH_4 ve H_2NNH_2 bilinen ve yaygın kullanılan indirgeyici maddelerdir. DMAB ise bir tür amino borandır (Sudagar vd., 2013: 187). Akımsız Ni kaplama banyolarında uygulamaları bulunan indirgeyicilerin detaylı gösterimi Tablo 3.5’de gösterilmektedir (Tubun, 2013: 11).

Tablo 3.5. Akımsız Ni Banyolarında Kullanılan İndirgen Maddeler.

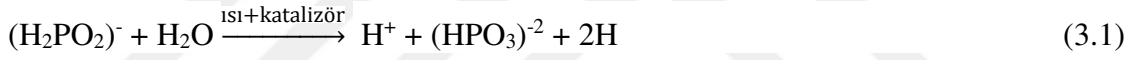
İndirgeyici Ajan	Yapı	Serbest Elektronlar	Redoks Potansiyeli (V)
Sodyum Hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		2	-1.4
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)		8	-1.2
Dimetilaminboron (DMAB) ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)		6	-1.1
Hidrazin (H_2NNH_2)		6	-1.2

Kaynak: (Tubun, 2013: 11)

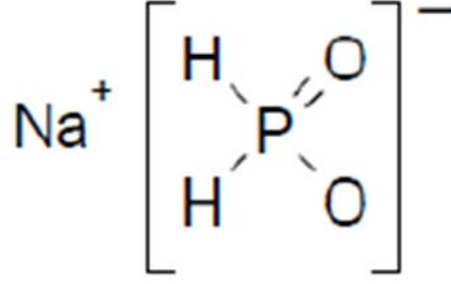
3.4.2.1. Sodyum Hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Hipofosfit banyosu ile akımsız kaplama, B ve H_2NNH_2 kullanılan banyolara göre üstündür. Hipofosfit banyosu ile düşük maliyetli ve daha iyi korozyon direnci sağlanmaktadır. Metal iyonlarının hipofosfit tarafından indirgenme mekanizması iki reaksiyon içermektedir. Hipofosfit iyonları katalitik olarak oksitlenir ve katalitik yüzeyde Ni iyonları indirgenir. Salınan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeyde emilmesi ile anodik reaksiyon, katalizörün yüzeyindeki Ni iyonu daha sonra absorbe edilen aktif hidrojen tarafından indirgenmesi ile katodik bir tepkime meydana gelir. Literatürde yapılan çalışmalarda, birikme reaksiyonunun kimyasal indirgemeye bağlı olmadığı ancak elektrokimyasal bir mekanizma tarafından kontrol edildiği rapor edilmiştir. Bu karma potansiyel teoride, genel akımsız kaplama mekanizması anodik ve katodik kısmi elektrokimyasal reaksiyon açısından yorumlanmaktadır (Sudagar vd., 2013: 187).

İndirgeyici ajan olarak hipofosfit kullanıldığında meydana gelen kimyasal reaksiyonun mekanizması için birçok hipotez önerilmiştir. En yaygın olarak kabul edilen mekanizmalar aşağıda sunulmuştur:



Yeterli ısı ve katalitik yüzey olduğunda hipofosfit iyonları ortofosfite dönüşürler. Serbest kalan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzey Denklem 3.1 tarafından absorblanır. Katalizörün yüzeyindeki Ni iyonları, absorblanan aktif hidrojen Denklem 3.2 tarafından indirgenir ve böylece Ni kaplama oluşur. Tepkimede absorblanan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeyindeki az miktarda hipofosfiti, su, hidroksil iyonu ve P'a indirger. Ayrıca ortamdaki hipofosfitin çoğunluğu, bir katalizörün Denklem 3.3 etkisi altında ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir. Bu reaksiyon, pH'ı artırır ve kaplamanın etkinliğini azaltır (Tubun, 2013: 13). Şekil 3.4'de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in kimyasal yapısı görülmektedir (Büyükbayram, 2018: 18).



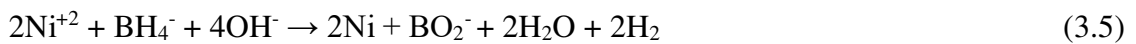
Şekil 3.4. NaH₂PO₂.H₂O'in Kimyasal Yapısı.

Kaynak: (Büyükbayram, 2018: 18)

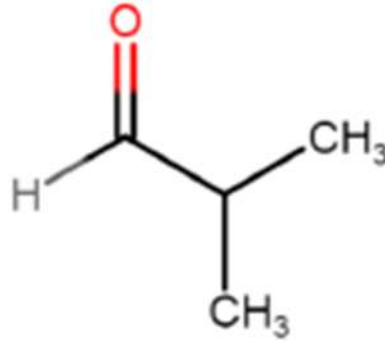
3.4.2.2. Sodyum Borhidrür (NaBH₄)

Borhidrürün güçlü indirgeme kabiliyeti, akımsız Ni kaplama uygulamalarında onu önemli bir indirgeyici madde yapmaktadır. NaBH₄, DMAB ve NaH₂PO₂.H₂O ile karşılaştırıldığında üstün indirgeme verimliliğine sahiptir. Yüksek verimli NaBH₄, birebir kimyasal reaksiyon için metal indirgeme işlemi sırasında NaH₂PO₂.H₂O (iki elektron) ile karşılaştırıldığında daha fazla sayıda elektron (sekiz elektrona kadar) sağlama özelliği ile açıklanmaktadır. Borhidrür kaplama banyoları, DMAB banyolarına göre daha ekonomik olması diğer avantajlarından. Tek dezavantajı, borhidrür iyonlarının asidik veya nötr ortama maruz kaldıklarında kolayca hidrolize olması ve Ni iyonlarının varlığında kaplama banyosunda Ni borür meydana getirmesidir. Bu durum kaplama banyosunun hızlı bozulmasını önlemek ve herhangi bir ekstra masraftan kaçınmak için sürekli pH kontrolünü gerektirmektedir (Shakoor vd., 2016: 2489). Alkali çözeltilerde (pH değeri 13'ün üzerinde), borhidrür katalitik olarak ayrışır. Ni iyonlarının varlığında Ni borür oluşur. Genel olarak, 1 kg Ni'i indirmek için 600 g NaBH₄ gerekir ve Ni tortuları %92,97'den fazla saflık içermektedir. Banyo pH'nın 12'nin altına düşmesine izin verilirse, kendiliğinden çözelti ayrışması meydana gelmektedir. Yüksek çalışma pH'ı nedeniyle, alüminyum yüzeyler için borhidrür kaplama banyoları kullanılmamaktadır (Sudagar vd., 2013: 187).

Akımsız Ni-B kaplama sentezi reaksiyonları, aşağıdaki kimyasal denklemler ile temsil edilmektedir: (Shakoor vd., 2016: 2490).



Denklem 3.5 Ni iyonlarının indirgenmesini, Denklem 3.6 ise geliştirilen kaplamalarda B içeriğini sağlamaktadır. NaBH₄'ün yapısı Şekil 3.5'de gösterilmektedir (Uçar, 2019: 37).

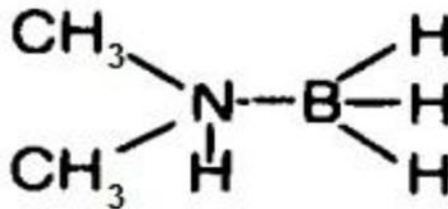


Şekil 3.5. NaBH₄ Yapısı.

Kaynak: (Uçar, 2019: 37)

3.4.2.3. Dimetilaminboron (DMAB) – (CH₃)₂NHBH₃)

Ticari kullanımda DMAB ve N-dietilaminboron (DEAB) olmak üzere iki tip aminoboron bulunmaktadır. Borohidritlere kıyasla daha geniş pH aralığı ile etkili indirgeyici ajanlar grubundadır. Ni banyolarında amino boranlar hem asit hem de alkali banyolarda çalışmaktadır. Genel indirgeme reaksiyonları metalik Ni ve Ni borid üretmektedir (Sudagar vd., 2013: 187). DMAB kaplama banyoları yüksek banyo kararlılığı, düşük çalışma sıcaklıkları, iyi korozyon direnci, düşük elektrik direnci ve kaplamada yüksek saflık gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Shakoor vd., 2016: 2489). Bu banyolarla elde edilen kaplama yüzeyinin B içeriği %0,4 ile %5 arasında değişmektedir. Şekil 3.6'da DMAB kimyasal yapısı gösterilmektedir (Yıldız, 2012: 35).



Şekil 3.6. DMAB Kimyasal Yapısı.

Kaynak: (Yıldız, 2012: 35)

3.4.2.4. Hidrazin (H_2NNH_2)

Saf akımsız Ni üretmek için H_2NNH_2 banyoları saf olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda kararsız olması nedeniyle banyoların kontrol edilmesi oldukça zordur (Sudagar vd., 2013: 187). H_2NNH_2 ile indirgenmiş akımsız Ni kaplamalarda % 97-% 99 Ni kaplama tabakası oluşmakta ancak metalik bir görüntü sunmamaktır. H_2NNH_2 içeren banyolarda yapılan kaplamalar üzerinde gerilimin fazla olması ve düşük korozyon direnci göstermesi, H_2NNH_2 'in uygulama alanlarını azalmaktadır (Değirmencioğlu, 2005: 24).

3.4.3. Kompleks Oluşturucular

Akımsız kaplama banyolarında kompleks oluşturucu maddeler,

1. Çözeltinin pH'nın hızlı düşmesini engelleme
2. Ni tuzları gibi kaplama banyosu bileşenlerinin çökmesini engelleme
3. Kaplama banyosundaki serbest Ni iyonlarının miktarını en aza indirmek için yarı kararlı kompleks bileşiklerin oluşumunu kolaylaştırma gibi amaçlar için kullanılmaktadır.

Kompleks oluşturucu maddelerin reaksiyon mekanizması ve kaplama oluşum hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir. İlk aşamalarda artan kompleksleştirici madde miktarı ile kaplamaların oluşum hızı artmaktadır. Fakat ilerleyen zamanlarda azalmaya başlamaktadır. Günümüzde etilendiaminin (EDA), akımsız Ni kaplamaların geliştirilmesi için kullanılan popüler bir kompleks oluşturucu ajan ve optimum konsantrasyonunun 90 g/l olduğu belirtilmektedir. Hem organik (asetat, süksinat, propiyonat, sitrat, vb.) hem de inorganik bileşikler (pirofosfat, amonyum iyonu vb.) kompleks yapıcı maddeler olarak kullanılmaktadır (Shakoor vd., 2016: 2490).

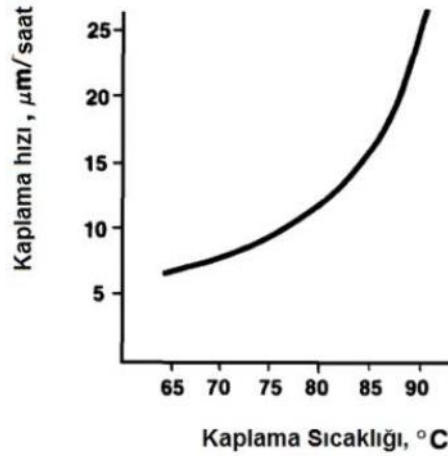
3.4.4. Kararlaştırıcılar (Stabilizörler)

En etkili kompleksleştirici maddenin kullanılmasına rağmen, çözeltide metal tozu birikmeleri ve yetersiz kararlılık meydana gelmektedir. İstenmeyen metal tozu birikmelerini azaltmak ve önlemek için, kaplama çözeltisine kararlaştırıcı olarak adlandırılan maddeler ilave edilmektedir. Banyo içerisinde indirgeme reaksiyonu sonunda biriktirme oranını kontrol eden ve sadece alt tabakada kaplama tabakası oluşumunu sağlayan kararlaştırıcıların dikkatli seçimi ile kontrol edilmektedir. Kararlaştırıcılar çözeltide bulunan birçok partikülün yüzeyine absorbe edilmekte ve böylece Ni azalması önlenmektedir (Shakoor vd., 2016: 2491). Akımsız banyoda kararlaştırıcı olarak kurşun nitrat, kurşun asetat, süksinik asit ve tiyoüre kullanılmaktadır. Kararlaştırıcıların önemli işlevleri, akımsız kaplama kompozit banyolarını stabilize etmek ve

kompozit kaplamaların korozyon direncini arttırmaktır. Banyoda uygun ve kesin miktarda kararlaştırıcı akımsız kaplamaların biriktirme hızını etkilemekte olup, fazla miktarı biriktirme hızını azaltmaktadır (Gadhari ve Sahoo, 2016: 16).

3.4.5. Enerji

Akımsız Ni kaplama çözeltisindeki enerji ve ısı, kaplama performansını etkilemektedir. Kaplama banyosunun sıcaklığı, enerjisinin ölçütü olarak nitelendirilmektedir. Sıcaklık, asit hipofosfit indirgeme çözeltisinin kaplama hızı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. 65 °C'nin (150 °F) altındaki sıcaklıklarda, kaplama hızı genellikle yavaş olmaktadır. Ancak sıcaklıkla, kaplama hızı paralellik göstermekle beraber, sıcaklık yükseldikçe kaplama hızı da yükselmektedir (Değirmencioğlu, 2005: 27). 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda banyo çözelti ürünlerin bozulma ihtimali bulunmaktadır. Sıcaklık değerinin artmasıyla beraber kaplama hızındaki değişim Şekil 3.7'de gösterilmektedir (Yıldız, 2012: 38).



Şekil 3.7. Sıcaklığın Kaplama Hızına Etkisi.

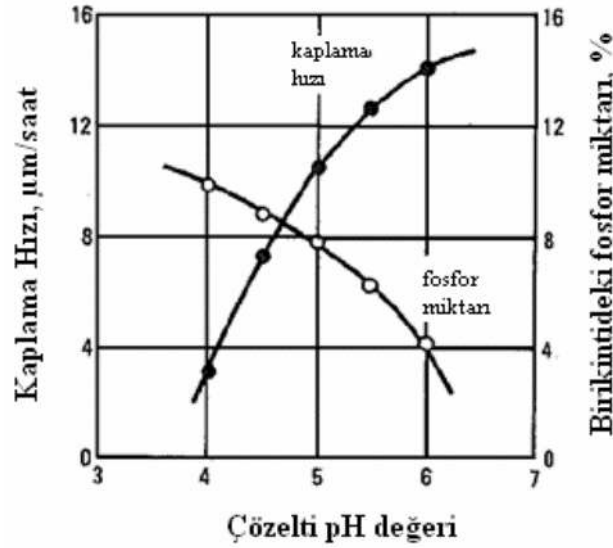
Kaynak: (Yıldız, 2012: 38)

3.5. Akımsız Ni Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Parametreler

Kaplama kalitesinin artırılması için, kaplama banyosunun bileşimi fark etmeksizin, içerisindeki bazı etkenler düzenlenilerek arttırılmaktadır. Akımsız Ni kaplamanın kalitesini etkileyen parametreler şunlardır:

- 1) Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
- 2) Konsantrasyon ve karıştırma
- 3) Banyo kaplama sıcaklığı
- 4) Banyonun bileşimi
- 5) Kolloidlerin etkisi
- 6) Banyonun pH'ı
- 7) Kullanılan anot ve katot
- 8) Banyo kabı (Topçu, 2009: 35).

Ni tuzu konsantrasyonundaki değişiklik; Ni'in indirgeme hızı üzerinde önemli bir etkisi olmamasına rağmen, indirgeyici madde; konsantrasyonun değiştirilmesinde önemli bir etkiye sahiptir. İndirgeyici ajan hipofosfitin arttırılması; yüksek oranda Ni indirgemesine yol açmasına ve çözelti kütlesinde indirgemeye neden olmaktadır. Bu nedenle uygun miktarda hipofosfit, reaksiyon sırasında banyonun durumuna göre ayarlanmaktadır. Düşük hidrojen oluşumu; düşük hipofosfit konsantrasyonunun az olmasından kaynaklanırken, verimli hidrojen oluşumu; aşırı hipofosfitin varlığını göstermektedir. İndirgeme reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen iyonları (H), banyonun pH'ın da azalmaya yol açmaktadır. Salınan hidrojen miktarı, kullanılan indirgeyici ajan ile bağlantılıdır. Hipofosfitler tarafından indirgenen çözeltiler, B bileşikler tarafından indirgenen çözeltilerden daha fazla hidrojen iyonu oluşturma eğilimindedirler. Banyo pH'ının hem çözelti süreci hem de kaplama bileşimi üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. 82 °C'de 33 g/L nikel sülfat, 20 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren banyonun, değişen pH miktarının kaplama hızı ve kaplamanın P içeriği üzerindeki etkisi Şekil 3.8'de gösterilmektedir (Kaya, 2007: 37).



Şekil 3.8. Çözelti pH Değerinin Kaplama Hızı ve Birikintinin P İçeriğine Etkisi.

Kaynak: (Kaya, 2007: 38)

NaBH_4 içeren banyolarda pH değeri yaklaşık 12-14 arasındadır. Aksi halde, pH değerinin azalması, çözelti içindeki NaBH_4 'ün hidrolize etmektedir. Bu sebeple pH devamlı kontrol edilmeli ve pH düşmesi durumunda tampon kimyasallar banyoya ilave edilmelidir. Akımsız Ni kaplama için banyoyu karıştırmak şart olmamasına rağmen, genellikle tavsiye edilmektedir. Bunun nedeni olarak; difüzyon hızının artması, kaplanacak yüzeye reaksiyona girecek maddelerin daha iyi taşınması ve reaksiyon sonrası meydana çıkan ürünleri daha etkili ortadan kaldırılması ile açıklanmaktadır. Bu durum bilhassa büyük çukurlar ve kör deliklere sahip karmaşık geometrilerin, iç duvarları için gerçekleştirilmektedir (Kaya, 2007: 38).

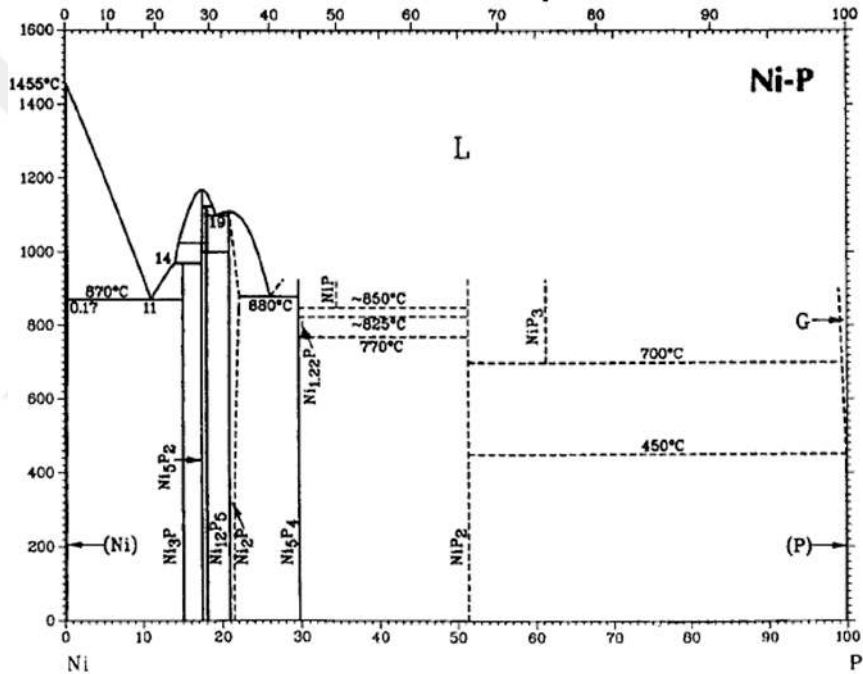
3.6. Akımsız Ni Alaşımli Kaplamalar

Akımsız Ni alaşımli kaplamalar aşağıda gösterildiği gibi genel olarak P ve B kaplama banyolarının asit-baz değerlerine göre ve polialaşımilar olarak gruplandırılmaktadır:

- Asit banyo: Ni-P alaşımı, düşük %3–5 P, orta %6–9 P, yüksek %10–14 P.
- Alkali banyo: Ni-P alaşımı.
- Asit banyo: Ni-B alaşımı, düşük %0,1–2 B, orta %2–5 B, yüksek %5–10 B.
- Alkali banyo: Ni-B alaşımı.
- Polialaşımilar (Mindivan, 2021: 7).

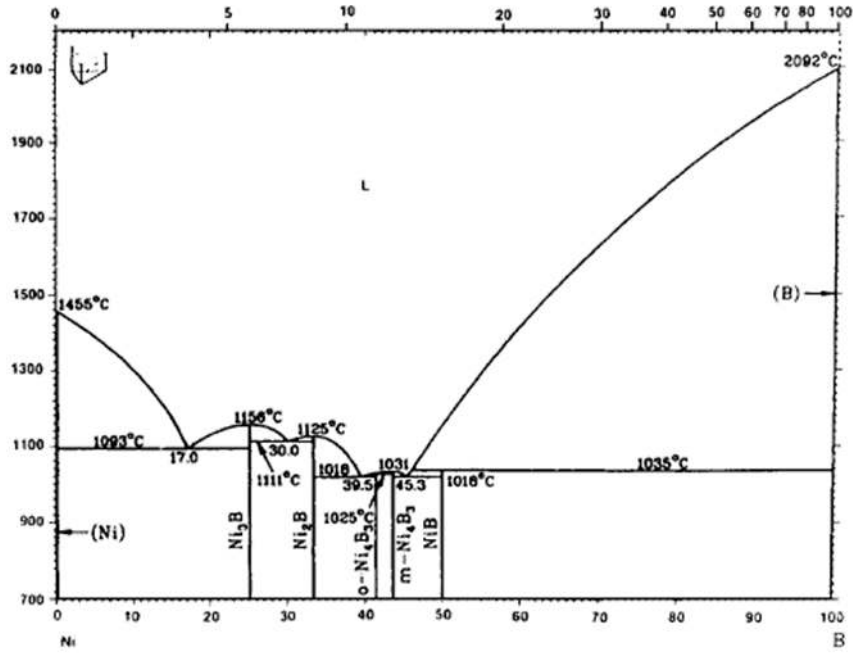
Isıl işlem uygulanmamış akımsız Ni kaplamalar yarı kararlı aşırı doymuş alaşımlardır. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilen Ni-P ve Ni-B denge faz diyagramlarında, ortam

sıcaklıklarında Ni içinde P veya B'un katı çözünürlük göstermediği görülmektedir. Bu nedenle alaşımlar denge koşulları altında esasen saf Ni ve intermetalik bileşiklerden, Ni_3P veya Ni_3B , oluşmaktadır. Bununla birlikte, kaplama sırasında mevcut olan koşullar, intermetalik bileşiklerin oluşumuna izin vermemektedir. Küçük kristallerin büyümesi çok sayıda atomun yüzey difüzyonunu içermektedir. Bu hareket, bir sonraki atom katmanını oluşmadan önce gerçekleşmemektedir. Böylece P veya B atomları Ni atomları arasında sıkışmakta ve aşırı doygunluğa neden olmaktadır. Bu şekilde hapsedilen P atomlarının eşit olarak dağılmadığına dair literatürde deneysel sonuçlar bulunmaktadır. Atomların üçte biri P olan çok küçük ve esasen saf Ni'in bulunduğu bölgeler bulunmaktadır (Mallory ve Hadju, 1990: 111).



Şekil 3.9. Ni-P Denge Faz Diyagramı.

Kaynak: (Keong ve Sha, 2002: 331)



Şekil 3.10. Ni-B Denge Faz Diyagramı.

Kaynak: (Mallory ve Hadju, 1990: 113)

Akımsız Ni alaşım kaplama işleminin, farklı kimyasal bileşimlerde P/B alaşımı oluşturmak için uygulanan bir proses olduğu bilinmektedir. Prosesin kimyasal miktarına bağlı olarak, film bileşimleri P ağı.% 2-14 ve B ağı.% 0,1-10 arasında değişmektedir. Akımsız Ni-P/B kaplamalarının tipik fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 3.6’da özetlenmiştir (Yılmaz, 2019: 26).

Tablo 3.6. Akımsız Ni-B/P Kaplamaların Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.

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

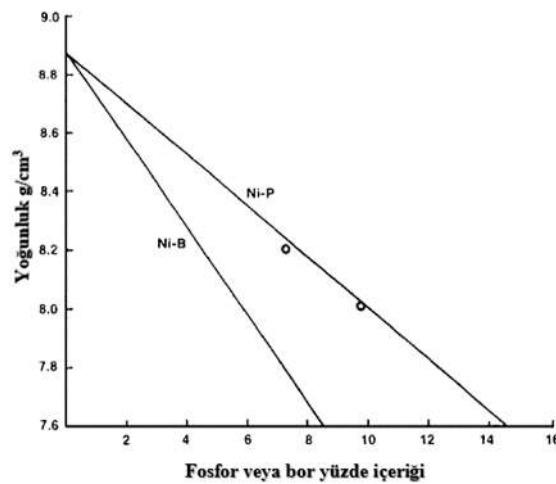
Kaynak: (Yılmaz, 2019: 27)

Son zamanlarda, aşınmayla ilgili uygulamalarda kullanılan endüstriyel bileşenlerin hizmet ömrünü uzatmak için Ni bazlı alaşımlara olan ilgi artmaktadır (Mindivan ve Mindivan, 2013: 730).

3.6.1. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamalar

Akımsız Ni-P alaşımlı kaplamalar korozyon önleyici, sürtünme direnci ve elektromanyetik özelliklerde iyi performansa sahip kaplamalardır. Paramanyetizma, yüksek hidrojen sertliği ve elektro-katalitik aktivite özelliklerinden dolayı yaygın olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Hu vd., 2016: 555; Rongjie vd., 2007: 349). Akımsız Ni-P kaplamaların yapısı, bileşimi, pH'ı, sıcaklığı, kaplama hızı ve özellikleri, Ni iyon

konsantrasyonu, hipofosfit konsantrasyonunun önemli olduğu çeşitli faktörler tarafından belirlenmektedir. Kaplama banyosunun yüksek kararlılığı, işlemin kontrol edilebilirliği ve tekrarlanabilirliği yüzey modifikasyon teknolojisi için etkili bir araç olarak benimsenmektedir (Palaniappa vd., 2007: 165). Akımsız Ni-P kaplamaların mekanik özelliklerinin üstünlüğü yaygın olarak kullanımını sağlamaktadır. Akımsız Ni-P kaplamanın; düzensiz yüzeyler üzerinde düzgün bir kaplama oluşumu, yüzey aktif iletken olmayan maddeler üzerinde doğrudan kaplama oluşumu ve az gözenekli, daha fazla korozyona dayanıklı kaplamaların oluşumu başlıca avantajlarındandır. Akımsız Ni kaplamada Ni-P birikintilerinin sertliği ısıtma işlemi ile değiştirilebilmektedir. Yüksek P birikintileri 260 °C ile 300 °C aralığında daha yavaş sertleşmekte, ancak aynı zamanda 400 °C ile 600 °C’de sertliğinin azalması daha düşük alaşım içeriğine sahip olanlara göre daha uzun sürmektedir (Mallory ve Hadju, 1990: 119). Akımsız Ni’in yoğunluğu, atomlar arası boşluğa ve gözeneklilik miktarına bağlıdır. Yoğunluğun alaşım içeriği ile değişimi Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Şekil 3.11’de görüldüğü gibi P içeriğinin artmasıyla doğrusal bir azalma görülmektedir. P atomları Ni atomlarının arasındaki aralığı arttırdığından, aşırı doymamış katı çözelti daha düşük yoğunluğa sahiptir. Kristalin malzeme, amorf tipten daha yoğundur. Örneğin, %12 P içeren amorf akımsız Ni’in yoğunluğu 7.9 g/cm³ değerindeyken, kristalin malzemede 8,1 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Atomlar arasındaki boşluk tane sınırlarında daha büyüktür. Mikrokristalin malzemelerin yoğunlukları önemli miktarda tane sınırı içerdiğinden, daha büyük taneli elektro kaplamaların yoğunluklarından daha düşüktür. Ni-B kaplamaların yoğunluğu alaşım içeriği ile esasen doğrusal olarak değişmektedir (Mallory ve Hadju, 1990: 122).



Şekil 3.11. Ni-P ve Ni-B Alaşım Bileşiminin Yoğunluk Değişimi.

Kaynak: (Mallory ve Hadju, 1990: 123)

İntermetalik bileşiklerin oluşumu ve amorf yapıların kristalleşmesi ile sonuçlanan ısıtıl işlem, elektriksel direnci önemli ölçüde azaltmaktadır. Amorf yapının kristalleştiği sıcaklık aralığındaki dirençte keskin bir azalma gözlenmektedir. Akımsız Ni-P birikintilerinin manyetik özellikleri kristal veya amorf yapıya göre belirlenmektedir. Kristal çökeltiler ferromanyetiktir, amorf bir yapıya sahip olanlar ise esasen manyetik olmamaktadır (Mallory ve Hadju, 1990: 123). Akımsız Ni-P kaplama iyi yağlama ve elektronik uygulamalarda kullanılmasını sağlayan iyi lehimlenebilirlik özellikleri sergilemektedir. Aynı zamanda akımsız Ni-yüksek içerikli P kaplama, Ni-B, Ni-orta P, Ni-düşük P kaplama gibi diğer akımsız tek katmanlı kaplamalara kıyasla daha iyi korozyon önleyici özellik sunmaktadır (Kumar vd., 2020: 5679). Ticari olarak kullanılan çoğu akımsız Ni alaşımları P içeriğine sahip yapıdadır. Akımsız Ni kaplamanın P içeriği, mekanik özellikleri, kaplamanın korozyona karşı direncini etkileyen en önemli parametrelerindendir. Kaplamanın yüksek sıcaklıklara maruz kalması akımsız Ni kaplamaların özellikleri üzerindeki dezavantajlarından (Mai, 1988: 236; Lonyuk vd., 2007: 783).

3.6.1.1. Akımsız Ni-P Kaplamaların Homojenliği ve Fiziksel Özellikleri

Akımsız Ni kaplamada, kaplama oranı ve kaplama kalınlığı, kaplama çözeltisine maruz kalan parçanın her bölümünde homojen olmaktadır. Oluklar ve kör delikler, parçanın dışıyla eşit miktarda kaplamaya sahiptir. Katalitik metallerle meydana gelen ilk reaksiyon, banyoların, kaplama malzemesinin altlık ile metalik ve mekanik bağlar kurmasını sağlamaktadır. Paslanmaz çelik gibi katalitik olmayan ve pasif metallerle, ilk reaksiyonun meydana gelmemesi altlık ile kaplama malzemesi arasındaki etkileşimi azaltmaktadır. Bununla birlikte, uygun ön işlem ile kaplamanın yapışma mukavemeti genellikle iyileştirilmektedir. Alüminyum gibi metallerle, kaplamanın yapışmasını arttırmak için kaplamadan sonra parçalar fırınlanmaktadır. Bu işlemler hidrojeni hem parçadan hem de tortudan arındırmaktadır. Aynı zamanda kaplama ile altlık malzeme arasında çok az miktarda ortak difüzyon sağlamasına olanak sağlamaktadır (Dadvand, 2002: 20-21). Akımsız Ni kaplamanın yoğunluğu, P içeriği ile ters orantılıdır. Yoğunluk, düşük P'lu birikintilerde, %10-%11 ağırlıkça P içeren bir kaplama için yaklaşık 8,5 g/cm³ ile 7,75 g/cm³ arasında değişmektedir. Bu kaplamaların termal ve elektriksel özellikleri bileşime göre değişmektedir. Bakır veya gümüş gibi geleneksel iletkenlerden önemli ölçüde daha az iletken yapıya sahiptir. Isıl işlemler genellikle alaşımdaki P'nin çökmesine neden olmakta ve iletkenliği 3-4 kat arttırmaktadır. Kaplama çözeltisinin formülasyonu iletkenliği etkilemektedir. Kaplamanın P içeriği akımsız Ni kaplamanın termal genişlemesi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olmaktadır. Biriktirildiğinde, % 10'dan fazla P içeren kaplamalar tamamen manyetik olmamaktadır. Bununla birlikte, daha düşük P'lu kaplamalar, bir miktar manyetik

duyarlılığa sahiptir. Ancak 300 °C üzerindeki sıcaklıklarda ısıtma işlemi, akımsız Ni'nin manyetik tepkisini iyileştirmektedir (Dadvand, 2002: 21).

3.6.1.2. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamaların Aşınma ve Sertlik Özellikleri

Akımsız Ni kaplamalar yüksek mukavemete, sünekliğe ve üstün elastisite modülüne sahiptir. Süneklik, düşük P içerikli kaplamalar ve metalik, kükürt safsızlıkları içeren birikintilerle beraber büyük ölçüde azalmaktadır. Sertleştirme için yapılan ısıtma işlemleri akımsız Ni birikintilerinin mukavemetini ve sünekliğini azaltmaktadır. Akımsız Ni kaplamaların mikrosertliği değeri yaklaşık 500-600 HV₁₀₀, 100 mg yükte Vickers sertliğidir. Bu alaşımlarda, ısıtma işlemi sonrası yaşlandırılarak 1100 HV₁₀₀'e kadar sertlik değerine ulaşılabilir. Elde edilen sertlik değeri birçok ticari sert krom kaplamaya karşılık gelmektedir. Endüstriyel alanda kullanılan parçaların bükülebilirliği göz önünde bulundurularak, alt tabakanın mukavemetini azaltmaması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmamaktadır. İstenilen sertlik değerine ulaşmak için, uzun süreli ve düşük sıcaklıklar kullanılmaktadır. Akımsız Ni kaplamalar, hem kaplanmış hem de sertleştirilmiş koşullarda aşınmaya karşı mükemmel bir direnç sahiptir. Isıtma işlemi sonrası, yüksek P içerikli kaplama en iyi aşınma direncini sağlamaktadır (Dadvand, 2002: 22).

Akımsız Ni kaplamalarda kroma eşdeğer bir sertlik elde etmek için ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Maksimum sertlik değerine 1 saat süre ile 400 °C'de veya 10 saat süre ile 260 °C'de ulaşılır. Kaplamaların, yüksek sıcaklık çalışma şartlarında sertliğini koruma yeteneği, artan P içeriği ile ilişkilidir. Artan P ve B miktarı ile sertlik yükselmektedir. Ancak 385 °C'nin üzerinde azalmaktadır. P miktarı açısından kaplama ve ısıtma işlemi koşulları altında akımsız Ni kaplamaların sertlikleri Tablo 3.7'de karşılaştırılmıştır (Yılmaz, 2019: 32).

Tablo 3.7. Akımsız Ni-P Kaplamaların Sertlik Değerleri.

P içeriği	Kaplanmış halde	Isıtma işlemi uygulanmış halde (400 °C, 1 saat) (HV _{0.1})
% 2-3 P	650	1200
% 6-9 P	620	1100
% 10-12 P	520	1050

Kaynak: (Yılmaz, 2019: 32)

Yüksek P içerikli kaplamalar 260-300 °C aralığında daha yavaş sertleşmekte, ancak 400-600 °C'de sertliğinin azalması, daha düşük alaşım içeriğine sahip olanlara göre daha uzun sürmektedir. Daha yüksek alaşım içeriğine sahip kaplamalarda gözlenen tedrici azalma, Ni₃P

fazının daha büyük bir hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır (Mallory ve Hadju, 1990: 119). Tablo 3. 8’de akımsız Ni-P kaplamalarının mekanik özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.8. Ni-P Kaplamalarının Mekanik Özellikleri.

%P	Elastisite Modülü	Çekme Mukavemeti	%Uzama	HK₁₀₀
1-3	50-60 GPa	150-200 MPa	< 1	650
5-7	62-66 GPa	420-700 MPa	< 1	580
7-9	50-60 GPa	800-1100 MPa	1	550
10-12	50-70 GPa	650-900 MPa	1	500

Kaynak: (Mallory ve Hadju, 1990: 118)

3.6.1.3. Akımsız Ni-P Alaşım Kaplamaların Korozyon Davranışı ve Mekanizması

Akımsız Ni-P kaplamalar, çeşitli ortamlarda korozyondan koruma uygulaması için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, alt tabakayı aşındırıcı ortamlarda, koruyucu kaplamalar görevi görmektedir. Özellikle yüksek P içeren akımsız Ni-P kaplamalar, yüksek aşındırıcı ortamlarda mükemmel koruma sağlarken, akımsız Ni-düşük P ve Ni-orta P kaplamalar zorlu ortamlar için önerilmemektedir. Genel olarak herhangi bir alaşımın korozyon direncinin, bir yüzey koruyucu film oluşturma yeteneğine bağlı olduğu bilinmektedir. Hızlandırılmış Ni korozyonu, yüzeyde pasif bariyer film görevi gören Ni_3P , Ni_xP_y ve kararlı ara bileşiklerin oluşumunu sağlamaktadır. Ni-P kaplamalarla ilgili literatür çalışmalarında, Ni’in isteğe bağlı çözünmesinin meydana geldiği, yüzey tabakasında P’un zenginleşmesine yol açtığı ve bu zenginleştirilmiş P su ile reaksiyona girerek, absorbe edilmiş hipofosfit anyonlarından oluşan bir tabaka meydana geldiği belirtilmektedir. Bu tabaka elektrot yüzeyine su temasını engelleyerek, Ni^{2+} türleri veya pasif Ni filmi meydana getirmek için ilk aşama olarak kabul edilen Ni’in hidrasyonunu önlemektedir. Dolayısı ile akımsız Ni-P ve polialaşım kaplamalar için elde edilen üstün korozyon direnci, elektrot yüzeyindeki P’un zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon davranışı; amorf durumun derecesi, iç stresin değeri ve P içeriğinin yüzdesi olmak üzere üç ana faktör tarafından yönetilmektedir. Meydana gelen korozyon davranışı, bu faktörlerin tamamının veya herhangi birinin baskınlığından kaynaklanmaktadır. Akımsız Ni düşük P ve Ni-yüksek P kaplamalar arasındaki korozyon direncindeki fark, düşük P içeriğinde oluşturulan kaplamaların kristal ve homojen olmayan bir yapıya sahip, yüksek P içeriğinde ise amorf ve homojen bir yapı sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, yüksek P’lu (%12-14) Ni-P kaplamaların denizcilik uygulamalarında araştırılması söz konusu olmaktadır (Sahoo ve Das, 2011: 1769).

Akımsız Ni kaplamaların korozyon direnci, kaplamanın bileşiminin, özellikle P içeriğinin bir fonksiyonu olarak değişkenlik gösterdiği bilinmektedir. Yüksek P'lu akımsız kaplamalar, konsantre sodyum hidroksitte, düşük P'lu ve orta P'lu kaplamalara göre daha zayıf korozyon direncine sahiptir ve Ni ile karşılaştırılabilir bir korozyon direnci sergilemektedir. Asidik ortamlarda yüksek P'lu akımsız kaplamalar (ağ.% 10-12) daha dirençlidir. Genellikle akımsız bir kaplamada bulunan küçük bileşenler, korozyon direncinde P içeriğinden daha etkilidir. Bazı kaplamalar, inhibitör olarak kurşun, kalay, kadmiyum ve kükürt içeren banyolarda uygulanmaktadır. Bu elementlerin daha büyük miktarlarda birleştirilmesi, kaplamanın korozyon direncinin 5 ile 40 kat artmasına neden olmaktadır (Dadvand, 2002: 24).

Ni-P birikintileri 220 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında nikel fosfit partikülleri oluşmaya başlamaktadır. Kalan malzemenin P içeriği ve dolayısıyla kaplamanın korozyon direnci de azalmaktadır. Parçacıklar küçük aktif/pasif korozyon hücreleri oluşturarak kaplamanın yok edilmesine daha fazla katkıda bulunmaktadır. Ayrıca kaplama sertleştikçe büzülür, bu durum kaplamayı çatlatabilir ve alt tabakayı saldırıya maruz bırakabilmektedir (Dadvand, 2002: 25).

Artan gözeneklilik yapısı, kaplamanın korozyon direncini azaltmaktadır. Kaplama gözenekliliğini ve korozyona karşı nihai direnci belirleyen önemli faktörler; alt tabaka durumu, ön işlem ve akımsız Ni proses seçimi olarak sıralanmaktadır (Dadvand, 2002: 25).

3.6.2. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamalar

B'un sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı akımsız Ni-B kaplama üretimi günden güne ilgi görmektedir. Ni-B kaplamaların mekanik özellikleri ve kimyasal kararlılığı saf Ni kaplamalardan daha üstündür. Akımsız Ni-B kaplamalar, uygun sıcaklıklarda ısıtılma işleminden sonra, akımsız Ni-P kaplamalara kıyasla kaplamalı durumda yüksek sertlik göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamaların sertliğini etkileyen başlıca parametreler kaplamanın B içeriği, ısıtılma işlem sıcaklığı ve süresidir. B %1'den büyük olduğunda lehimleme ve ultrasonik bağlama özelliklerine sahip olmaktadır. Mikrosertlik değerleri, akımsız Ni-B kaplamalar için kaplama durumunda 550–750 HV ve 400 °C'de 1 saat süreyle ısıtılma işleminden sonra 950–1230 HV aralığındadır. Akımsız Ni-B kaplamalar, uygun sıcaklıklarda ısıtılma işleminden sonra, akımsız Ni-P kaplamalara kıyasla kaplamalı durumda yüksek sertlik göstermektedir. Malzemelerin sertliği ve aşınma direnci birbirleriyle önemli ölçüde ilişkilidir. Ayrıca, saf Ni kaplamaların kaplama banyosu, asidik Ni-B kaplama banyosundan daha yüksek bir sıcaklık ve daha az kararlılık göstermektedir. Akımsız Ni kaplama prosesleri, kaplama banyosunda kullanılan indirgeyici maddelere göre sırasıyla hipofosfit, borhidrür, DMAB ve H₂NNH₂ esas alınarak Ni-P, Ni-B ve

saf Ni olarak sınıflandırılmaktadır. Alkali ve asidik kaplama banyoları olmak üzere iki çeşit akımsız Ni-B kaplama banyosu bulunmaktadır. Akımsız bir Ni-B kaplama banyosu, her biri farklı işlevi olan beş temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; bir Ni iyonu kaynağı, indirgeyici ajan, stabilizatör, pH düzenleyici ve kompleks ajan olarak sıralanmaktadır. Banyo bileşenleri olarak tercih edilen kimyasallar, banyonun alkali veya asidik olmasına göre değişmektedir. En çok kullanılan Ni kaynakları; Ni klorür ve Ni sülfattır. Stabilizatörler; kurşun, talyum tuzları ve tiyoüre, kompleks ajanlar ise; EDA ve sodyum asetatdır. Akımsız Ni-B kaplamalar, indirgeyici ajanlar olarak aminoboran veya NaBH_4 kullanılarak üretilmektedir. DMAB ile indirgenmiş akımsız Ni-B kaplamalar, akımsız Ni-P kaplamalardan yüksek sertlik değerindedir. NaBH_4 , akımsız Ni kaplama işlemi için mevcut en güçlü indirgeyici ajandır (Venkatakrishnan ve Karthik, 2020: 2360; Gültekin vd., 2021: 127525). Ayrıca ısıtılan akımsız Ni-B kaplamaların sertliği, sert krom kaplamalar ile karşılaştırılabilir. Elde edilen sonuçlarda akımsız Ni-B kaplamaların sertliği sert krom kaplamalardan yüksek olabilmektedir (Kumar vd., 2020: 5679). Akımsız Ni-B kaplamaların proses optimizasyonu, ısıtılan işlemler ve mekanik özelliklerine odaklanan çok sayıda literatür bulunmaktadır. Başarılı ticari kullanımına rağmen, kaplamaların farklı mikro yapısının, farklı fazların hacim fraksiyonu, sertlik, aşınma ve sürtünme gibi mekanik özelliklerin belirlenmesindeki belirli rolleri hala araştırma konusudur (Pal ve Jayaram, 2018: 47).

Akımsız Ni-B kaplamalar yüksek sertlik, üstün aşınma direnci, iyi lehimlenebilirliği ve yağlanabilirliği nedeniyle; havacılık, otomotiv, kimya ve elektrik endüstrileri tarafından temel olarak kullanılmaktadır. Mühendislik endüstrilerinin ve diğer çeşitli endüstrilerin hızla değişen ihtiyaçlarını karşılamak için, yüksek sertliğe, üstün aşınma ve iyi korozyon direncine sahip kaplamalar geliştirmek gerekmektedir. Bu ihtiyaçlar doğrultusunda umut verici görünen kaplama yöntemi olarak akımsız Ni-B kaplamaların günden güne uygulamaları artmaktadır (Srinivasan vd., 2010: 154).

3.6.2.1. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamaların Aşınma ve Sertlik Özellikleri

Borhidrür indirgeme ile yapılan akımsız kaplamaların başlıca avantajları sertlik ve üstün aşınma direncidir. %5 B içeren kaplamalar, 650-750 VHN₁₀₀ mikrosertlik değerlerine sahip olmaktadır. 350-400 °C arasında 1 saat ısıtılan işleminden sonra 1200 VHN₁₀₀ sertlik değerine ulaşılmaktadır. 200-300 °C'de uzun süreli (30-40 hafta) uygulamalarda, 1700-2000 VHN₁₀₀ aralığında sertlik değerleri elde edilmektedir. Düşük sıcaklıklar, yüksek sıcaklıklara kıyasla daha ince bir Ni-B dağılımına neden olmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma direncinin daha yüksek olduğu ve ısıtılan işleminden sonra sert krom kaplamalara kıyasla aşınma direncinin eşit

veya daha fazla olduğu bilinmektedir (Dadvand, 2002: 29). Akımsız Ni-B kaplamaların ısıtılmasının sertlik değerine etkisi önemli bir etkidir. Tablo 3.9 Ni-B kaplamanın ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası sertlik değişimlerini göstermektedir.

Tablo 3.9. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Isıl İşlemin Sertliğe Etkisi.

	Isıl İşlem Öncesi (HV _{0,1})	Isıl İşlem Sonrası (HV _{0,1})
%1-5 B	700	1280
%5-10 B	570	1120

Kaynak: (Ulu, 2019: 20)

Akımsız Ni-B kaplamaların sütunlu yapısı, aşınma koşulları altında yağlayıcı özelliklerini korumasında yararlı bir etken olarak belirlenmiştir. Akımsız Ni-B kaplama, akımsız Ni-P kaplamaya kıyasla iyi lehimlenebilirliğe sahiptir, çünkü oksit tabakası incedir ve lehim kolayca nüfuz edebilmektedir (Srinivasan vd., 2010: 154).

3.6.2.2. Akımsız Ni-B Alaşım Kaplamaların Korozyon Özellikleri

Genel olarak, borhidrür ile indirgenmiş akımsız kaplamaların korozyon direnci, NaH₂PO₂.H₂O ile indirgenmiş kaplamalara kıyasla daha düşük değere sahiptir. Yüksek P'lu kaplamaların az korozyona neden olduğu ortamlarda (örneğin alkaliler ve çözücüler), akımsız Ni-B kaplamalar daha dirençlidir. Bununla birlikte, akımsız Ni-P kaplamaların orta derecede maruz kaldıkları korozyon saldırısına neden olan ortamlarda (örneğin, asitler ve amonyak çözeltileri), akımsız Ni-B kaplamalar önemli derecede korozyona uğramaktadır. Borhidrür ile indirgenmiş akımsız kaplamalar tamamen amorf olmadığından, yüzeyinde oluşan pasivasyon filmleri, yüksek P'lu kaplamalarda oluşan pasivasyon filmleri kadar camsı veya koruyucu yapıya sahip değildir. Kaplamalarda bulunan faz sınırları, korozyonun başlaması için tercih edilen yerler olan pasivasyon filmi süreksizlikleri de üretmektedir. B ve talyum, kaplama boyunca homojen olarak dağılmadığından, yüzeylerde farklı korozyon potansiyeli olan alanlar üretmektedir. Bu durum küçük aktif-pasif korozyon hücrelerinin oluşumuna yol açmaktadır. Böylece hızlandırılmış korozyon saldırısı meydana gelmektedir (Dadvand, 2002: 30). Akımsız Ni-B kaplamalar amorf yapıya sahip olmasından dolayı, korozyona karşı mükemmel direnç göstermektedir. Tablo 3.10'da akımsız Ni-B kaplamaların farklı ortamlarda korozyon direnci gösterilmektedir.

Tablo 3.10. Akımsız Ni-B Kaplamaların Çeşitli Ortamlardaki Korozyon Direnci.

Ortam	Ni-B (% 4-5 B)
Asetik asit	84
Aseton	Korozyona uğramaz
Amonyak %25	40
Amonyum nitrat %20	Çok hızlı
Amonyum sülfat	3,5
Sitrik asit	42
Etilen glikol	0,2
Formik asit % 88	90
Fenol %90	Korozyona uğramaz
Fosforik asit %85	Çok hızlı
Sodyum karbonat	Korozyona uğramaz
Sodyum sülfat %10	11

Kaynak: (Ulu, 2019: 20)

3.6.3. Akımsız Dupleks Kaplamalar

Mühendislik endüstrilerinin hızla değişen ihtiyaçları, yüksek sertliğe ve iyi aşınma direncine sahip kaplamaların geliştirilmesine sebep olmuştur. Akımsız Ni-P kaplamaların yüksek korozyon direnci ve düşük maliyeti, Ni-B kaplamaların ise iyi iletkenlik, düşük gözeneklilik ve yüksek kaplama verimliliğine sahip olduğu bilinmektedir. Akımsız Ni-B kaplamalar, takım çeliği ve sert krom kaplamalardan daha fazla aşınmaya dayanıklıdır. Ni-B kaplamaların dezavantajlı özelliği, akımsız Ni-P kaplamalara kıyasla nispeten zayıf korozyon direnci sergilemesidir. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların korozyon direncini; Cu, Zn, W, Mo gibi ilave bir alaşım elementleri veya silisyum nitrür gibi ikinci faz parçacıklarının dahil edilmesiyle arttığı bilinmektedir. Ni-P-B alaşım kaplamalar, aynı kaplama banyosunda iki indirgeyici ajan kullanılarak hazırlanmaktadır. Borhidrür sadece alkali koşullar altında kararlı olduğundan, Ni-P-B alaşım kaplamalar genellikle hipofosfit ilavesiyle hazırlanmaktadır. Borhidrürün, hipofosfitten daha güçlü bir indirgeyici ajan olması ve kaplama banyosu alkaline olduğundan, oluşan alaşım kaplamada P miktarını azalttığı için tercih edilmemektedir. Benzer

durum, Ni-Cu-P, Ni-W-P alaşım kaplamalardaki bakır, tungsten gibi elementlerin dahil edilmesinde, kaplamanın P içeriğini azaltmasıyla da tespit edilmiştir. Akımsız Ni-P kaplamalar, akımsız Ni-B kaplamalardan daha fazla korozyon direncine sahiptir, ancak akımsız Ni-P kaplamalarının aşınma direnci ve sertlik değeri akımsız Ni-B kaplamalardan daha düşüktür. Akımsız Ni-B kaplamaların aksine, akımsız Ni-P kaplamaların P içeriğindeki artış Ni-P kaplamalarının sertliğini azaltmaktadır (Narayanan vd., 2003: 771; Tohidi vd., 2017: 1735). Ayrıca akımsız Ni-P kaplamaların çekme mukavemeti P içeriğinden etkilenmektedir. Ni-P kaplamanın çekme mukavemeti, Ni-B kaplamadan daha yüksektir. Akımsız Ni kaplamada oluşan iç gerilme, kaplamanın bileşimine, özellikle P miktarına bağlı olmaktadır (Kumar vd., 2020: 5679). Ni-B ve Ni-P ikili kaplamalarının performansı, daha zorlu uygulamalarda kullanım olanağı sağlaması için dikkat çeken bir konu olmuştur. Kaplama oluşum hızının ve ortaya çıkan özelliklerin, indirgeyici ve stabilize edici ajanların kimyası ve konsantrasyonu, pH ve banyo çözeltisinin sıcaklığı dahil olmak üzere çeşitli işleme parametrelerine bağlı olduğu öne sürölmektedir. Ayrıca, elektrolitik kaplamalara istenen özellikleri kazandırmak için bu işleme parametrelerinin sıkı bir şekilde kontrol edilmesinin gerekli olduğu öne sürölmüştür. Örneğin, Ni-P ve Ni-B gibi ikili kaplamaların sertliği, P ve B'un ilgili içeriğinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Yusuf vd., 2018: 392).

4. BERİLYUM-BAKIR ALAŞIMLARI

Berilyum-Bakır (Be-Cu) alaşımı diğer ticari bakır alaşımlarına kıyasla mukavemeti ve sertliğinden dolayı en yaygın kullanılan bakır alaşımıdır (Mindivan, 2020: 3114). Be-Cu alaşımları, alaşım gereksinimlerine bağlı olarak % 0,3–2,0 Be içermektedirler. Yüksek mukavemetli alaşımların sertleştirilmesi durumunda, yaklaşık 1400 N/mm² çekme mukavemeti ve 45 HRC sertlik değeri sunmaktadır. Yüksek mukavemeti, şekillendirme kolaylığından dolayı elektrik fişi, konnektör gibi çoğu sektörde uygulamaları bulunmaktadır. Be-Cu alaşımlarının uçak alt takımları, bilyalı yataklardaki tamburlar, silindirlere yönelik burçlar gibi yorulmaya maruz kalan daha büyük bileşenlerde kullanılması ve endüstrinin çeşitli alanlarında güvenlikle ilgili yaylar ve bileşenler uygulama alanlarına örnek verilebilmektedir (Nagel, 2018: 31).

Mükemmel mukavemeti, üstün sertliği, iyi ısı iletkenliği, parlatılabilirliği ve korozyon direnci nedeniyle tercih edilen alaşım haline gelmektedir. Bu özelliklerin yanı sıra mükemmel yapışma ve sürtünme direnci gibi özelliklerinin kombinasyonu sayesinde optik, tribolojik endüstrilerde popüler olan heterojen ve benzersiz bir malzeme sınıfındadırlar. Enjeksiyon kalıplama aletlerinin yanı sıra, çelik kalıplarda, kalıplama aletlerinde ve kesici uçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek ısı iletkenliği (çelikten 3±10 kat daha yüksek), hızlı ısı alma ve parça deformasyonunu azaltma özellikleri bir diğer avantajlarından. Aynı zamanda Be-Cu alaşımları geleneksel metal kesmede iyi bir işlenebilirliğe de sahiptir (Rebelo vd., 2000: 389; Sharma vd., 2020: 439). Be-Cu alaşımlarını aşınmaya karşı doğal olarak iyi bir dirence sahip olması, minimum sürtünmeyi meydana getirmekte ve yüzey hasarı olan diğer metallerle temasına izin vermektedir. Kendisine veya paslanmaz çeliğe bağlı Be-Cu alaşımları aşırı aşınmış durumda bulunsa dahi karşı malzemeyi aşındırmamaktadır. Aşınma, temas eden yüzey malzemelerinin sertliği, pürüzlülüğü, ana malzemenin esnekliği, her iki yüzeyin kaplanması, yağlayıcının miktarı ve türü, temas yüzeylerindeki yük, her iki yüzeyin de birbirine göre hareket etme hızı ve temas yerinde ne tür bir kirlenmenin mevcut olduğu gibi bir dizi faktörden etkilenmektedir. Be-Cu alaşımları, 260 °C'ye kadar sıcaklıklarda son derece kararlı çekme dayanımı göstermektedir. Be-Cu alaşımlarının 260 °C sıcaklıkta bir numune üzerinde yapılan çekme testindeki değerler oda sıcaklığındaki değerleriyle hemen hemen aynı olmaktadır. Son derece iletken Be-Cu alaşımları, çekme mukavemetlerini yaklaşık 315 °C'ye kadar korumaktadır. Bu alaşımların sertliği, onları kaynak elektrotlarında, plastik enjeksiyon kalıplama için kalıp bileşenlerinde ve yüksek performanslı motorların valf parçalarında kullanımına olanak sağlamaktadır. Be-Cu alaşımlarının kararlılığı azalan sıcaklıklarla birlikte artmaktadır. Düşük sıcaklıklı ortamlarda kararlılığın yanı sıra tokluk da aynı anda artmaktadır.

Dolayısı ile Be-Cu alaşımları tok bir alaşım olmakla beraber yüksek mukavemetli çeliklerin aksine, sıcaklık değişimine karşı kırılğan hale gelmemektedir. Be-Cu alaşımlarının en eski ve iyi bilinen uygulamalarından biri, kıvılcımların tehlikeli olduğu ve kaçınılması gereken endüstriyel süreçlerde kıvılcımlanmayan araçlar için kullanılmasıdır. Sıcak Be-Cu alaşımı çarpma yoluyla parçalandığında hızla soğumakta ve tutuşmamaktadır. Kıvılcıma karşı direncine ek olarak, alaşımlar aletin uzun hizmet ömrü için gerekli sertliğe sahip olmaktadır (Nagel, 2018: 32). Alaşımlar optik endüstrisinde lazer veya kızılötesi uygulamalar için de kullanılmaktadır. Çünkü malzemeler uzun dalga boyu ve yüksek enerjili ışınlar için en yüksek hasar eşiklerini sergilemektedir (Hung vd., 1999: 293).

Be-Cu alaşımlarının, yüksek ısıl iletkenlikleri ve mukavemetleri nedeniyle termoplastik enjeksiyon kalıplarında kullanılması, proses verimliliklerinin artmasına neden olmaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra Be-Cu alaşımların düşük aşınma direncine sahip olması uygulama alanlarını sınırlandırmıştır. Be-Cu alaşımların aşınma direncini arttırmak için çeşitli yüzey işlemleri uygulanabilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), akımsız Ni kaplama, magnetron püskürtme ve plazma nitürleme yüzey işlemleri Be-Cu alaşımlarının aşınma direncinin artmasına neden olmaktadır. (Reis vd., 2022: 4). Bu yüzey işlemleri arasında mükemmel korozyon ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik sağlayabilme özelliklerinden dolayı akımsız kaplama metodunun da Be-Cu alaşımı üzerinde kullanımı üzerinde çalışılmaya devam eden bir konu olmuştur (Sahoo ve Das, 2011: 1760; Shakibhamedan vd., 2020: 1).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Be-Cu alaşımları, yüksek termal özellikleri nedeniyle termoplastik enjeksiyon kalıplarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlara 250 ile 400 °C arasındaki sıcaklıklarda yaşlandırma yapılsa dahi, aşınma direncini arttırmak için yüzey kaplama uygulamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak kaplama uygulamaları belirli kaplama sıcaklık aralıkları altında aşırı yaşlanmaya sebep olmaktadır. Bu durum altlık malzemenin mekanik özelliklerinde azalmalara neden olduğu için, bu alaşımların kullanıldığı bazı endüstriyel uygulamaları olanaksız hale getirmektedir (Reis vd., 2022: 1). Bu amaçla, bu çalışmada yaşlandırılmış Be-Cu alaşım yüzeyi, akımsız tek tabakalı Ni-B, akımsız tek tabakalı Ni-P, dubleks akımsız kaplamalar yapılarak korozyon ve aşınma gibi yüzey özellikleri incelenmiştir. Aşağıda farklı altlık malzemeler üzerine yapılan akımsız tek veya dubleks kaplama çalışmalarından bazıları özetlenmiştir. Bu çalışmalarda akımsız kaplamaların aşınma, korozyon ve sertlik gibi yüzey ve mekanik özellikler üzerine etkileri açıklanmıştır.

Reis vd. (2022) C17200 Be-Cu alaşımının abrazif aşınma direncini iyileştirmek için akımsız tek tabakalı Ni-P kaplama ve kaplama üzerine 200 °C’de 24 saat süreyle ısıtıl işlem uygulamıştır. Kaplamasız alaşımın yüzey sertliği akımsız kaplama ve ısıtıl işlem uygulandıktan sonra altlık malzeme sertliğini kaybetmeksizin 340 HV yüzey sertliği, 997 HV değerine ulaşmıştır. Kaplama işlemi sürtünme katsayısını azaltırken, yüzeylerde mikro abrazif aşınma izleri gözlemlenmiştir.

Algül vd. (2021) çalışmalarında, 6XXX serisi alüminyum alaşımları (Al-Si-Mg) üzerine akımsız tek tabakalı Ni-P, Ni-B ve Ni-B-P kaplamalar oluşturup, faz dönüşümlerini incelemek için 400 °C’de iki saat ısıtıl işlem uygulamışlardır. Akımsız tek tabakalı Ni-P, Ni-B ve Ni-B-P kaplamaların yüzey görüntüleri üniform ve çatlaksız yüzeylere sahip olduklarını göstermiştir. Ni-P kaplamalar tipik küresel nodüler yapı, Ni-B kaplamaların ise yine karakteristik karnıbahar morfolojisi sunmuştur. Ni-B-P kaplamalarda ise Ni-P morfolojisinin, Ni-B morfolojisinden daha baskın olduğu gözlemlenmiştir. Kaplamalar içerisinde en yüksek sertlik (8,76 GPa) ve elastisite modülü (180,36 GPa) değerlerine akımsız Ni-B-P kaplamanın sahip olduğu tespit edilmiştir. 400 °C’de yapılan ısıtıl işleminden sonra, akımsız Ni-B kaplamalar, Ni-P ve Ni-B-P kaplamalara kıyasla en yüksek sertlik (10,02 GPa) ve elastisite modülü (207,48 GPa) değerini göstermiştir. Akımsız Ni-B kaplamalar en yüksek elastisite modülü ve sertlik değerlerini sergilemesine rağmen, akımsız Ni-B-P kaplamalar, 1, 2 ve 3 N’ luk tüm yüklerde ve 100, 200 ve 400 mm/s’lik tüm kayma hızlarında aşınmaya karşı en iyi direnci göstermiştir.

Zhang vd. (2018) çalışmalarında, AZ91D Mg alaşımı üzerine akımsız dubleks Ni-B/Ni-P kaplamalar, iç tabakada Ni-B ve dış tabakada Ni-P kullanılarak, çevre dostu, florür içermeyen kaplama banyoları kullanılarak başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Dubleks kaplamanın amorf yapı sergilediği tespit edilmiştir. Tek tabakalı kaplamalara nazaran daha yüksek korozyon direnci sergilemiştir. Ni-B/Ni-P kaplama için mikrosertlik 500 HV olarak bulunmuştur, tek tabakalı Ni-B kaplama değerinden (650 HV) daha düşük ancak tek tabakalı Ni-P kaplama değerinden (400 HV) ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları yüksek mikrosertliğe sahip bir kaplama isteniyorsa tek tabakalı Ni-B kaplama, korozyon direnci arttırmak isteniyorsa Ni-P kaplama tercih edilebilir. Ancak hem sertlik hem de korozyon direncinin yüksek olması istendiğinde dubleks kaplamanın ideal bir seçim olabileceği önerilmiştir.

Tohidi vd. (2017), 410 paslanmaz çelik üzerine akımsız dubleks Ni-P/Ni-B ve tek tabakalı Ni-B kaplamalar oluşturmuşlardır. Yüksek P içeren Ni-P/Ni-B kaplamanın sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, dubleks Ni-yüksek P/Ni-B kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, tek tabakalı Ni-B kaplamanın yüzey pürüzlülüğünden daha düşük olduğu ve aşınmaya karşı en dayanıklı kaplama olduğu tespit edilmiştir.

Bonin ve Vitry (2016), St 37-DIN 17100 çelik altlık kullanılarak, oluşturulan akımsız dubleks Ni-B/Ni-B, Ni-P/Ni-P, Ni-B/Ni-P ve Ni-P/Ni-B kaplamaların aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Dubleks kaplamaların kesit görüntüleri tabakalar arasındaki uyumu göstermiştir. Kaplamaların pürüzlülük özelliklerinin yüzey morfolojisi ile bağlantılı olduğu belirlenmiştir. Üst tabakada Ni-P olduğunda dubleks kaplamalarda en düşük pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Dubleks kaplamalarda Ni-B, Ni-P kaplamalara kıyasla sertliği önemli ölçüde arttırmıştır. Kaplamalarda Ni-P üst tabakada bulursa dahi, Ni-B kaplamaların yüksek sertliğinden etkilendiği belirlenmiştir. Dubleks kaplamaların çizme testleri sonuçlarında, üst tabakada Ni-B kaplamaların alt tabakada ki Ni-P kaplamalara iyi yapıştığı, ancak alt tabakada Ni-B kaplamaların üzerine Ni-P kaplamaların daha zayıf yapıştığını göstermiştir.

Vitry vd. (2010) çalışmalarında St 37 çelik numuneleri üzerine akımsız Ni-B kaplama oluşturarak, farklı kaplama sürelerine göre kaplanma sürecinin aşamaları incelenmiştir. Alt tabakada gözlenen pürüzlülük değişiminin kaplamaların morfolojisi ve büyüme hızı üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça yüzeyde oluşan nodüler yapının yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Uzun süre kaplama sonucunda da oluşan nodüllerin homojenleşmesine ve yoğunlaşmasına neden olduğu da tespit edilmiştir.

Krishnaveni vd. (2005) çalışmalarında, akımsız Ni-B kaplamalar düşük karbonlu çelik, yüksek saflıkta bakır ve paslanmaz çelik (AISI 304) üzerine oluşturulmuştur. Kaplamaların amorf yapıda olduğu, daha sonra kaplamalar üzerine 350 °C ve 450 °C'de 1 saat ısıtılma işlemi yapıldığında amorf fazın kristal Ni₃B ve Ni₂B fazlarına dönüştüğü tespit edilmiştir. 1 saat boyunca 600 °C'de ısıtılma işlemi görmüş Ni-B kaplamaların XRD difraktogramları, kaplamaların Ni₂B fazına sahip olmadıklarını, Ni ve Ni₃B fazlarının baskın olduğunu göstermiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın mikrosertliği 570 HV₁₀₀ ve 1 saat boyunca 450 °C'de ısıtılma işlemi yapılmış kaplamalar için 908 HV₁₀₀ olarak ölçülmüştür. 450 °C'den daha yüksek sıcaklıkta yapılan ısıtılma işleminden sonra Ni₃B fazının yoğunlaşması sonucu kaplamaların sertlik değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Aşınma testinde uygulanan yükün 20 N'dan 40 N'a artmasıyla spesifik aşınma hızının arttığı, uygulanan tüm yüklerde ise spesifik aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değerlerinin, ısıtılma işlemi görmüş akımsız Ni-B kaplamalarda yalnızca kaplanmış örneklerle kıyasla daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Kaplamaların aşınma mekanizması ise adheziv aşınma olarak tespit edilmiştir.

Ziyuan vd. (2004) çalışmalarında, saf bakırın yüzey özelliklerini iyileştirmek için akımsız Ni-B kaplama tekniği uygulamışlardır. Kaplama banyosunun kimyasal bileşiminin kaplama hızına ve mikroyapı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, akımsız kaplama ile, saf bakır yüzeyinde homojen ve sert bir Ni-B kaplama tabakası elde edilebilmiştir ve kaplama ile bakır matris arasındaki arayüzde herhangi bir kusura rastlanmamıştır. Ni-B kaplamanın mikrosertliği, sıcaklığın 250 °C'den 350 °C'ye artmasıyla keskin bir şekilde artmıştır. Ni-B kaplamanın saf bakır üzerindeki mikrosertliği, 2 saat boyunca 350 °C'de yapılan ısıtılma işlemi işleminden sonra arttığı ve oluşturulan bu sert kaplamanın bakır matrisinin elektrik iletkenliği üzerinde çok az etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Narayanan vd. (2003) çalışmalarında, düşük karbonlu çelik üzerine akımsız dubleks Ni-P/Ni-B kaplamaları ikili banyolar kullanarak (asidik hipofosfit ve alkali borhidrür) yapmışlardır. Aynı kalınlıkta tek tabakalı Ni-P ve Ni-B, dubleks Ni-P/Ni-B kaplamaların, ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası (1 saat boyunca 450 °C'de) mikrosertlik, aşınma ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, tek tabakalı Ni-P ve Ni-B kaplamaların kaplanmış durumlarında amorf yapıya sahip oldukları, ısıtılma işleminden sonra hem Ni-P hem de Ni-B kaplamaların kristal yapı sergiledikleri belirlenmiştir. Tek tabakalı kaplamaların kristal yapısında bulunan Ni, Ni fosfit ve Ni borür üç fazın tümü, dubleks Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P kaplamalarda da ısıtılma işleminden sonra tespit edilmiştir. Dubleks kaplamaların homojen ve katmanlar arasındaki uyumlulukları da ayrıca rapor edilmiştir. Dubleks kaplamanın

mikrosertliği, aşınma direnci ve korozyon direnci, benzer kalınlıktaki tek tabakalı Ni-P ve Ni-B kaplamalardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İncelenen iki tip dubleks kaplama arasında, dış tabaka olarak Ni-B kaplamaya sahip kaplamalar için sertlik ve aşınma direnci daha yüksek iken, dış tabaka olarak Ni-P kaplamaya sahip kaplamalar daha iyi korozyon direnci sunmaktadır.



6. MATERYAL ve YÖNTEM

6.1. Deney Düzenegi ve Numune Hazirlanmasi

Moldmax HH Be-Cu alaşımı (20 x 10 x 5 mm) akımsız kaplama işlemleri için altlık malzeme olarak seçilmiştir. Altlık malzemesi olarak kullanılan Be-Cu alaşımın kimyasal analizi ağırlıkça (ağı.) % şeklinde Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Be-Cu Alaşımın Bileşimi.

Element	Be	Co + Ni	Cu
Ağı.%	1,9	0,25	Kalan

Kaplanacak alaşım örnekleri öncelikle 240 ile 1200 numaralı silisyum karbür (SiC) zımpara kağıtları ile ıslak olarak zımparalanmış, daha sonra yüzeyler alkolle temizlendikten sonra 1 m’lik Alümina (Al₂O₃) zltisi ile parlatılmıştır. Kaplama ncesi ön işlem olarak Be-Cu alaşımının yüzeyleri 60°C’ de, 5 dk. boyunca ağı. % 10 KOH zltisi içerisinde bekletilmiştir. Yüzeyi aktif hale getirmek için % 10 H₂SO₄ zltisi içerisinde 30 s boyunca bekletilmiştir (Ogihara vd., 2011: 14891).

Optimize edilmiş kaplama koşulları altında (Mindivan vd., 2017: 271; Mindivan, 2019: 631; Mindivan, 2021: 26) Ni-P ve Ni-B kaplama banyoları oluşturulmuştur. Akımsız Ni-P kaplama banyosu için kullanılan ticari DURNI-COAT DNC 520-9 zltisi 5 g/L nikel ve 40 g/L sodyum hipofosfit (NaH₂PO₂) içermektedir. Akımsız Ni-B kaplamanın banyo bileşimi ve kaplama parametreleri ise Tablo 6.2’de verilmiştir. Yağı banyosu içerisinde bulunan 250 ml’ lik bir beherde gerçekleştirilen akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplama karışımlarının çalışma şartları Tablo 6.3’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Akımsız Ni-B Kaplama Banyosu Bileşenleri.

NaBH ₄	1 g/l
NiCl ₂ .6H ₂ O	30 g/l
C ₂ H ₈ N ₂	90 ml/l
NaOH	90 g/l
CH ₃ COOTl	18 mg/l

Tablo 6.3. Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dubleks Kaplama Şartları.

	Ni-P	Ni-B	Ni-P/Ni-B
Sıcaklık	90°C	95 °C	95 °C
pH	4,6	14	14
Süre	60 dk.	60 dk.	60 dk.
Karıştırma	250	250	250
Hızı	dev/dk.	dev/dk.	dev/dk.

6.2. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

6.2.1. Optik Metal Mikroskop (OM) Çalışmaları

Kaplamaların yüzey morfolojisi, kesit analizi, aşınma ve korozyon deneyleri sonrası yüzey görünümleri optik metal mikroskop (OM) ile incelenmiştir. Mikroyapı incelemeleri için kaplamanın kesiti standart metalografik yöntemle hazırlanmıştır. Kaplamaya ait mikroyapısal görünümler OM ile elde edilmiştir.

6.2.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Çalışmaları

Kaplamaların faz analizleri Panalitcal X-ışını kırınım ölçer (XRD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılmıştır.

6.2.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların kesitleri parlatıldıktan sonra Shimadzu HVM mikrosertlik cihazında Vickers uç kullanılarak 10 g yük altında gerçekleştirilmiştir.

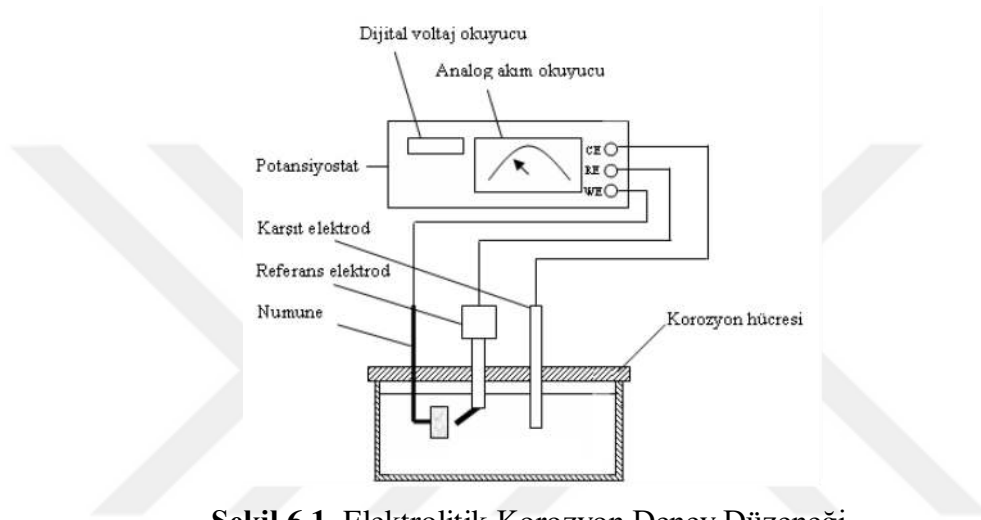
6.2.4. Yüzey Pürüzlüğü Ölçümleri

İşlem görmemiş Be-Cu alaşım ve akımsız kaplamaların yüzey pürüzlüğü yüzeyle doğrudan temas halinde çalışan Mitutoyo Surtest SJ-400 profilometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

6.2.5. Elektrolitik Korozyon Deneyleri

Akımsız kaplamaların elektrokimyasal davranışları, bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvonostat cihazı (Şekil 6.1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup deney hücresi içerisine, çalışma elektrotu olarak $0,2 \text{ cm}^2$ yüzey

alanına sahip incelenen numuneler, karşı elektrot görevini yapan platin tel (% 99,99 saflıkta) ve referans elektrot da doygun kalomel elektrot (SCE) yerleştirilmiştir. Korozyon deneyleri sırasında elektrolit içine çalışma elektrotunun ve referans elektrotunun daldırılmasından itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyellerinin mv olarak değişimi ilk 1800 sn süreyle, zamana karşı ölçülmüştür. Denge potansiyeline (E_{kor}) ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri -0,6 V'dan -0,1 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}) belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Elektrolitik Korozyon Deney Düzenegi.

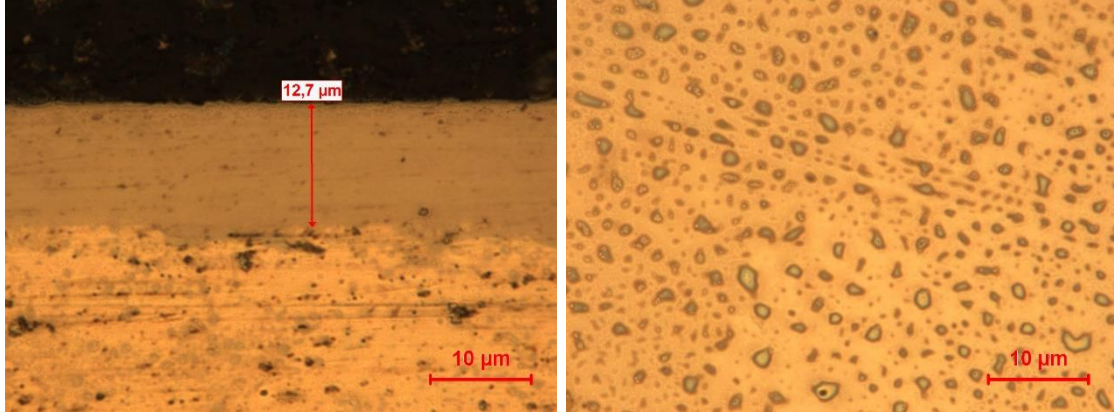
6.2.6. Aşınma Deneyleri

Altlık malzeme olarak kullanılan işlem görmemiş Be-Cu alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamaların oda sıcaklığında aşınma deneyleri ileri-geri aşınma (reciprocating) cihazıyla herhangi bir yağlayıcı olmadan kuru ortamda 10 mm çapında Al_2O_3 bilye ile gerçekleştirildi. Aşınma deneyleri 2,5, 5, 7,5 ve 10 N yük altında 1,9 cm/s hızda ve 57,5 m mesafe için yapılmıştır. Aşınma deneyi sırasında bağıl nem % 30 ± 5 olup, sürtünme katsayısı verisi elde edilmiştir. Aşınma deneyleri sonrasında aşınma izleri de profilometre cihazında incelenerek aşınma izi derinliği ve genişliği ölçülmüştür. Elde edilen veriler hacim kaybı hesabında kullanılmıştır. Hacim kaybı sonuçları birbiriyle karşılaştırılıp işlem görmemiş Be-Cu alaşımı ve akımsız kaplamaların aşınma karakteristiği hakkında yorum getirilmiştir.

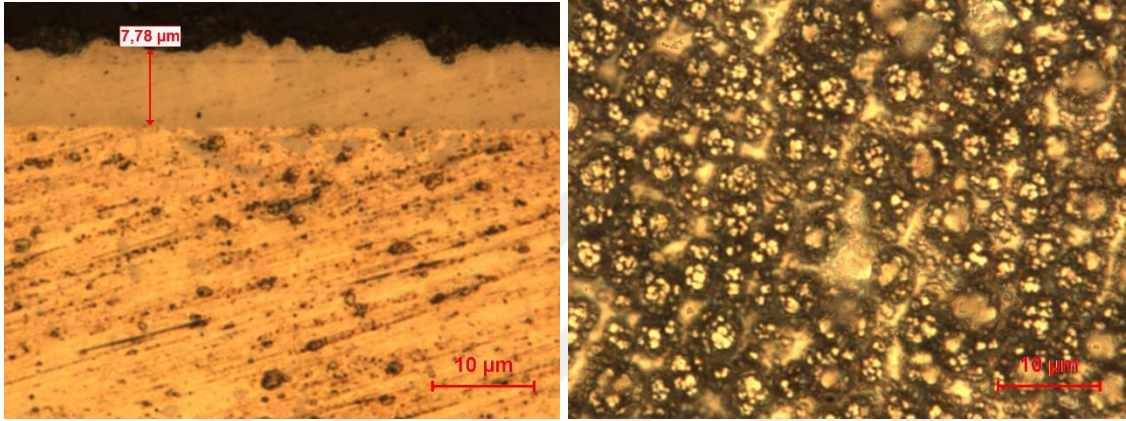
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

7.1. Yapısal Karakterizasyon ve Sertlik Sonuçları

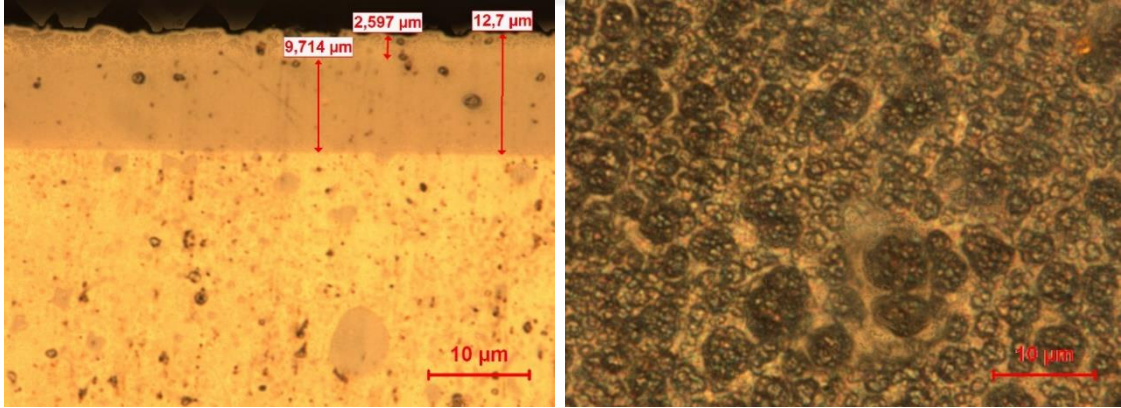
Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların kesit ve yüzey görüntüleri ve yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla Şekil 7.1-Şekil 7.3’de sunulmuştur. Ni-P kaplama, ~12 µm kalınlığa sahip düz bir yüzey sunarken, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar ise sırasıyla ~7-8 µm ve ~12-13 µm ortalama kalınlığa sahip olup pürüzlü ve dalgalı bir yüzey görüntüsü sergilemiştir (Şekil 7.1 - Şekil 7.3). Akımsız Ni-P kaplama yüksek yoğunluklu ve gözeneksiz yüzey görüntüsü (Şekil 7.1 a, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3) literatürde bahsedilen akımsız Ni-P kaplamaların yüzey görüntüleri benzerdir (Zhang vd., 2018:180). Akımsız Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar ise karnıbaharimsi birçok küresel tanenin sık, kompakt ve pürüzlü yüzey görüntüsü (Şekil 7.1 b, c, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3) daha önce yapılan çalışmalarla tutarlı olduğu belirlenmiştir (Matik, 2020: 249). Akımsız Ni-B kaplama çözeltisi hazırlanırken indirgeyici olarak borhidrür (BH_4^-) tercih edilmiştir.



(a)

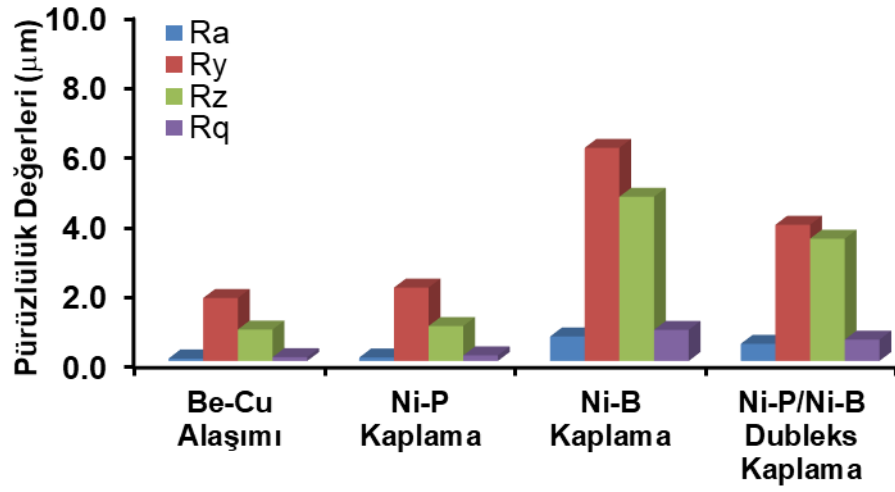


(b)

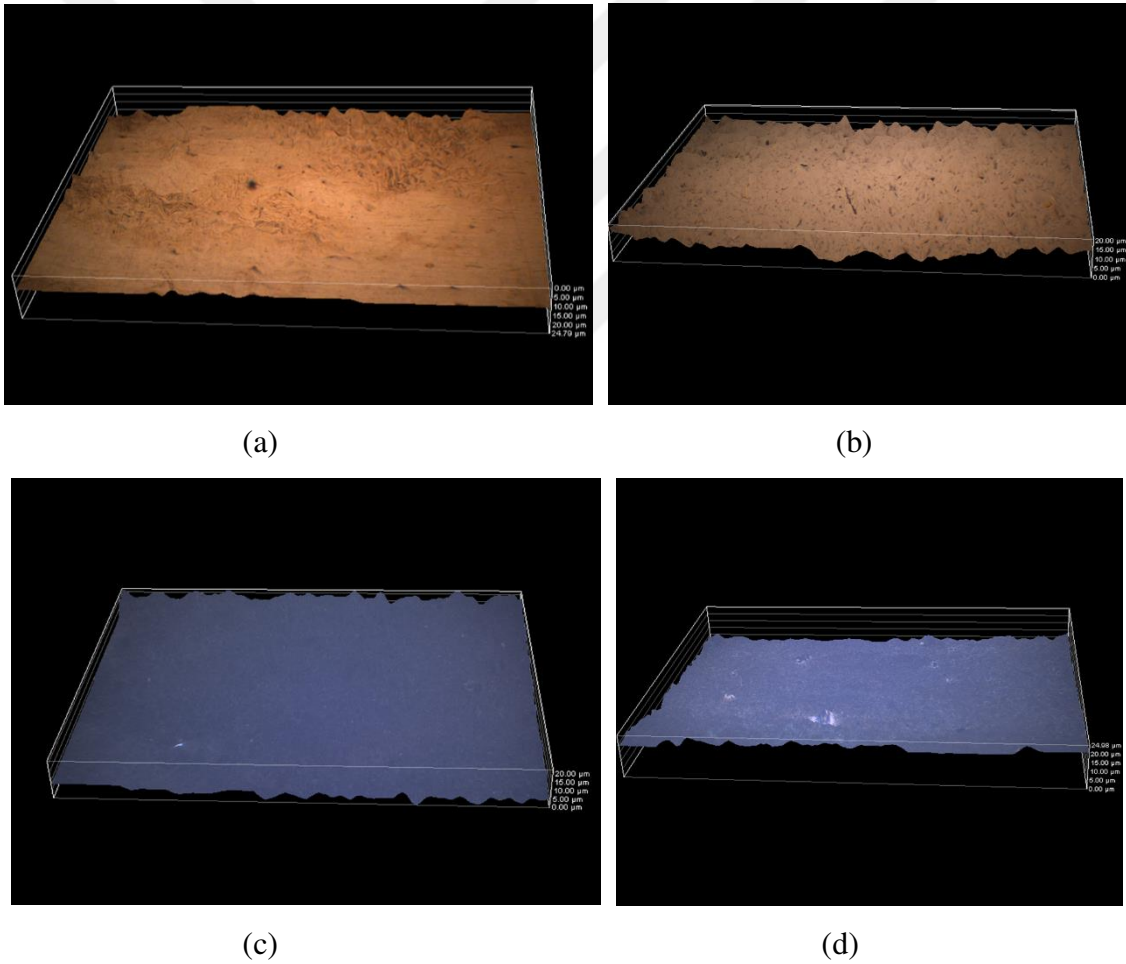


(c)

Şekil 7.1. Akımsız (a) Ni-P,(b) Ni-B ve (c) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Kesit ve Yüzey OM Görüntüleri.

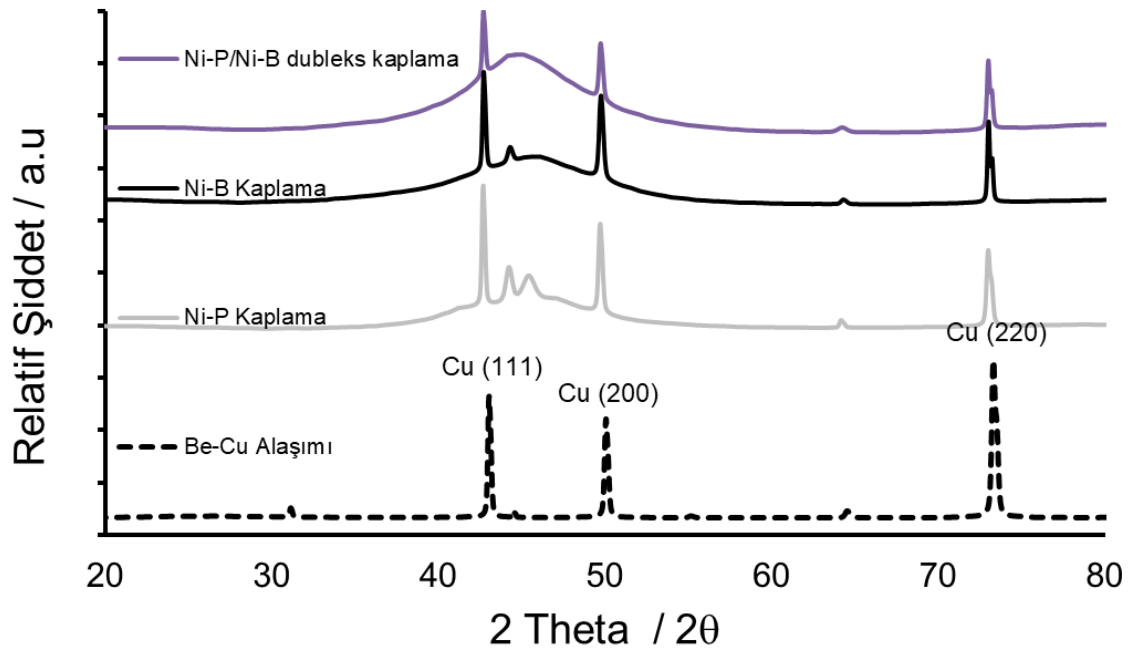


Şekil 7.2. Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Yüzey Pürüzlülük Değerleri.



Şekil 7.3. (a) Be-Cu Alaşımı, (b) Ni-P, (c) Ni-B ve (d) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Yüzey Topografyaları.

Altlık malzeme olarak kullanılan işlem görmemiş Be-Cu alaşımı ve akımsız kaplamalar XRD paternleri Şekil 7.4’de verilmiştir. Şekil 7.4’de $2\theta=42,99^\circ$ de Cu (111), $2\theta=50,00^\circ$ de Cu (200) ve $2\theta=73,26^\circ$ de Cu (220) düzlemlerine ait kristal pikleri gözlenmiştir. İşlem görmemiş Be-Cu alaşıma ait kristal pikleri literatür ile uyumludur (Zhang vd., 2019: 1125). Akımsız kaplamaların XRD paternlerinde ayrıca kısmen genişlemiş yani amorf yapının da mevcudiyetini gösteren piklerin varlığı açıkça tespit edilmiştir. Böylece akımsız kaplamaların hem amorf hem de kristal fazlara sahip olduğu görülmüştür. Farklı altlık malzemeler üzerine gerçekleştirilen akımsız kaplamalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Baskaran vd., 2006: 6891; Czagány vd., 2017: 163). Bazı akımsız kaplama çalışmalarında ise sadece amorf yapının varlığı rapor edilmiştir (Krishnaveni vd., 2005: 117; Mindivan ve Mindivan, 2017: 65). Akımsız kaplamaların genişlemiş bölgesi incelendiğinde Ni-P ve Ni-B kaplamalarda sırasıyla iki kristal pik ve tek kristal pik mevcut iken Ni-P/Ni-B kaplamada ise kristalin pikler kaybolmaktadır. Bu durum akımsız Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamaların akımsız Ni-P kaplamaya göre daha amorf yapı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 7.4. Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların XRD Paternleri.

İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı, akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların sertlikleri sırasıyla 202 HV_{0,01}, 460 HV_{0,01} ve 760 HV_{0,01} olarak ölçülmüştür (Tablo 7.1). Bu çalışmadan elde edilen sertlik sonuçları farklı altlık malzemeler üzerine gerçekleştirilen akımsız kaplamaların sertlik sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Örneğin AZ91D Mg alaşımı

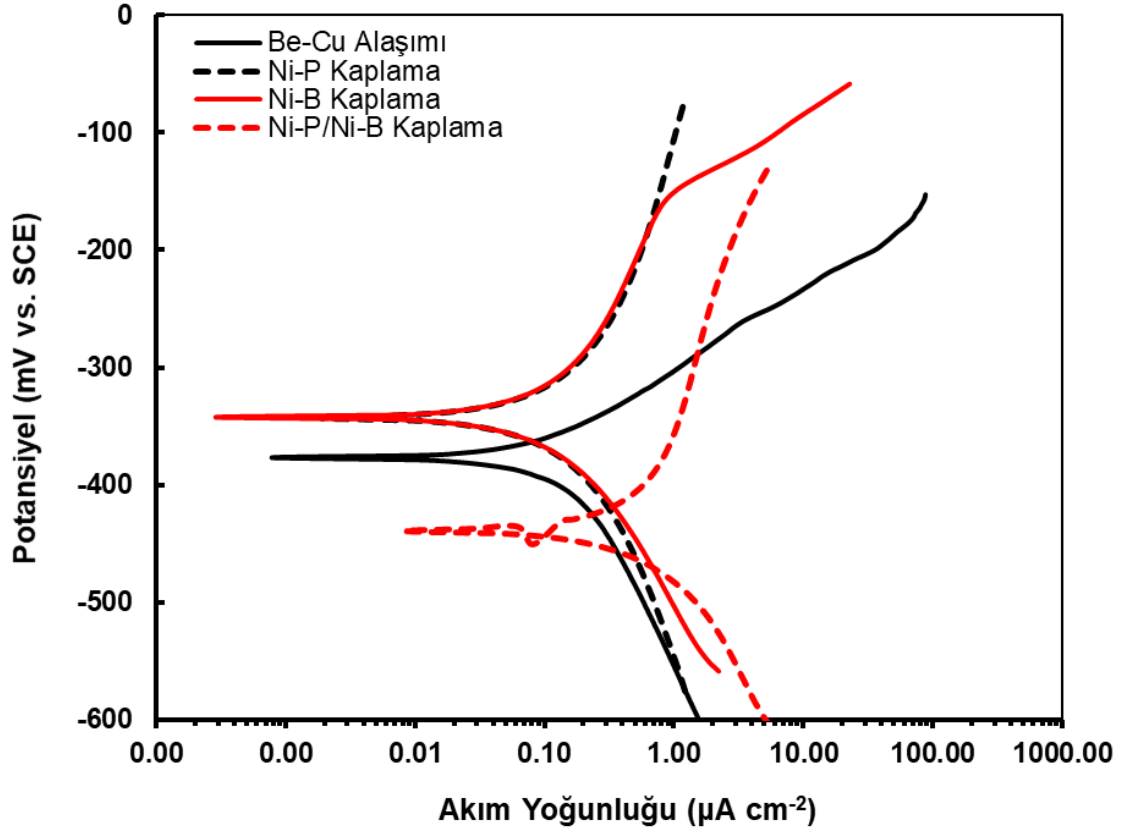
üzerine gerçekleştirdikleri Ni-P kaplamanın 400 HV_{0,01} ve Ni-B kaplamanın ise 650 HV_{0,01} olarak ölçülmüştür (Zhang vd., 2018:187). Akımsız Ni-B kaplamanın sertliğindeki artışın nedeni olarak bor'un nikel matriste arayer katı çözeltisi oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 7.1. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı ve Akımsız Kaplamaların Sertlik Değerleri.

Yüzey	Sertlik (HV _{0,01})
İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı	202
Ni-P kaplama	460
Ni-B kaplama	760
Ni-P/ Ni-B dubleks kaplama	760

7.2. Elektrolitik Korozyon Deney Sonuçları

İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı, akımsız kaplamaların korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 7.5'te, polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluk değerleri ise Tablo 7.2'de verilmiştir. Ni-P ve Ni-B kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{kor}) Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaya (-439 mV) göre daha pozitif değere (-342 mV) artmıştır ve bununla birlikte Ni-P ve Ni-B kaplamaların anodik akım yoğunlukları sırasıyla $3,55 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ ve $2,23 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ olup, Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın akım yoğunluğuna ($5,75 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$) göre düşük olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli incelenen numunenin korozyon eğilimini temsil etmektedir. Korozyon potansiyel değeri ne kadar negatif olursa, numunenin korozyona uğrama ihtimali o kadar yüksek olmaktadır. Korozyon akım yoğunluğu ise korozyona maruz kalan numunenin ne kadar hızlı korozyona uğrayacağını göstermektedir. İşlem görmemiş Be-Cu alaşımının potansiyodinamik eğrileri ile karşılaştırıldığında hem Ni-P ve Ni-B kaplamanın E_{kor} değerleri yaklaşık 35 mV civarında pozitif yönde olup, Ni-P ve Ni-B kaplamaların I_{kor} değerleri ise işlem görmemiş Be-Cu alaşıma göre nispeten yakın aralıktadır. Sonuçlar, akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların NaCl çözelti içinde Be-Cu alaşıma yeterli koruma sağlayabileceğini göstermektedir.



Şekil 7.5. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı ve Akımsız Kaplamalara Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri.

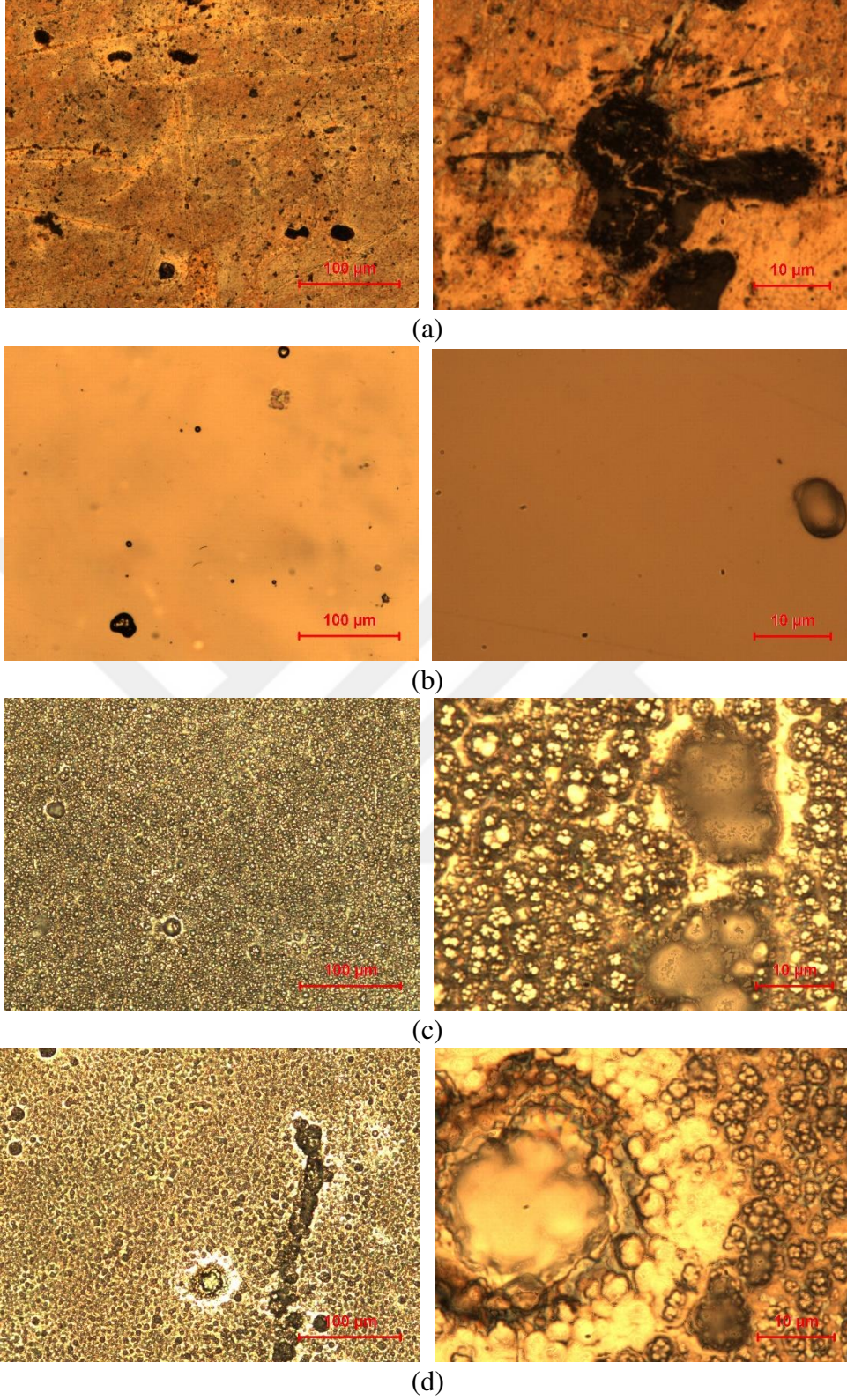
Tablo 7.2. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı ve Akımsız Kaplamaların Korozyon Potansiyeli ve Korozyon Akım Yoğunluk Değerleri.

Yüzey	E_{corr} vs Ag/AgCl (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$)
İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı	-377	1,53
Ni-P kaplama	-343	3,55
Ni-B kaplama	-342	2,23
Ni-P/ Ni-B dubleks kaplama	-439	5,75

Düşük ve yüksek büyütmelemlerde her iki kaplamanın korozyon morfolojileri Şekil 7.6'da verilmiştir. Ni-P ve Ni-B kaplama yüzeyinde sadece birkaç mikro boşluk olacak şekilde daha az hasar söz konusu iken (Şekil 7.6 b ve c), işlem görmemiş Be-Cu alaşımı ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplama yüzeyinde ise önemli oranda oyuklar meydana gelmiştir (Şekil 7.6 a ve d) ve

işlem görmemiş Be-Cu alaşımında etkin korozyon mekanizmasının çukurcuk (pitting) tipi korozyon olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.6 a). Ni-P/Ni-B dubleks kaplama yüzeyinde farklı boyutlardaki nodüller üzerinde boşluklar korozyona yatkınlığını önemli ölçüde etkilemektedir. Gözenekli bir kaplama korozyona karşı duyarlı olup, elektrolit gözenek boyunca kaplamaya nüfuz ederek korozyon için elverişli bir ortam oluşturmaktadır.

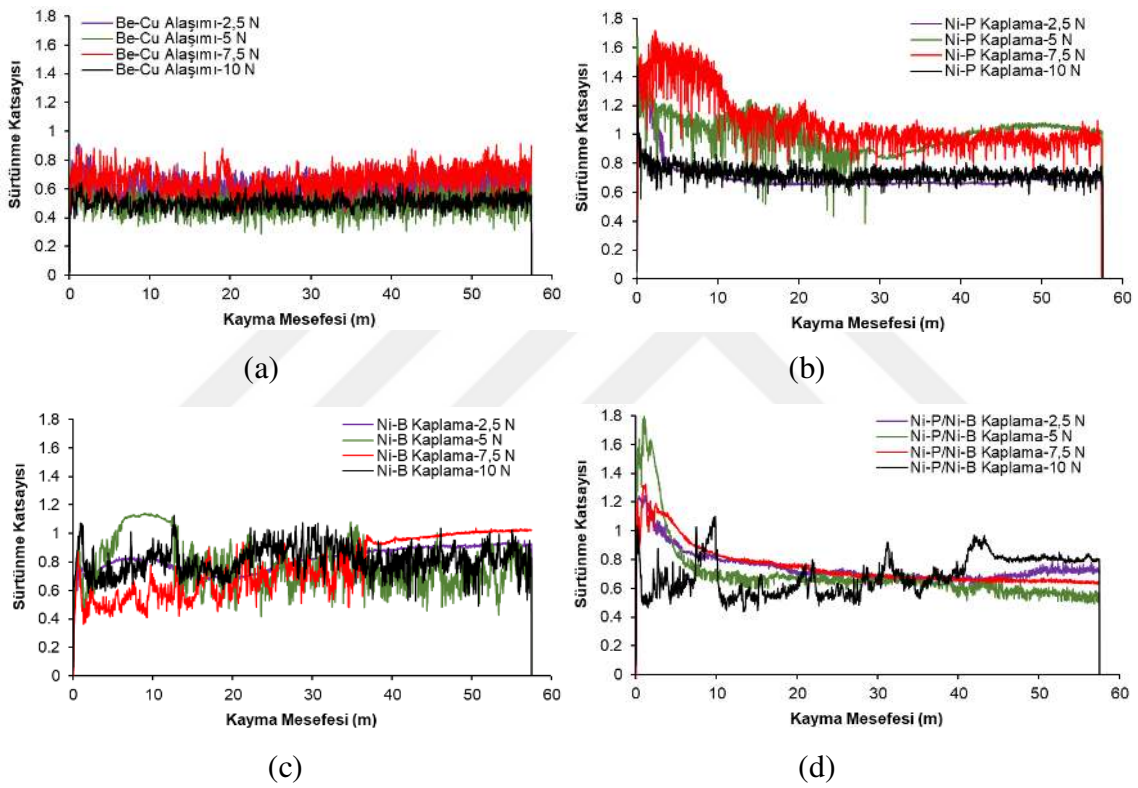




Şekil 7.6. Düşük (200X) ve Yüksek (1500X) Büyütmelerde (a) Be-Cu Alaşımı, (b) Ni-P, (c) Ni-B ve (d) Ni-P/Ni-B Kaplamaların Korozyon Deneyi Sonrası Yüzey Görüntüleri.

7.3. Aşınma Deney Sonuçları

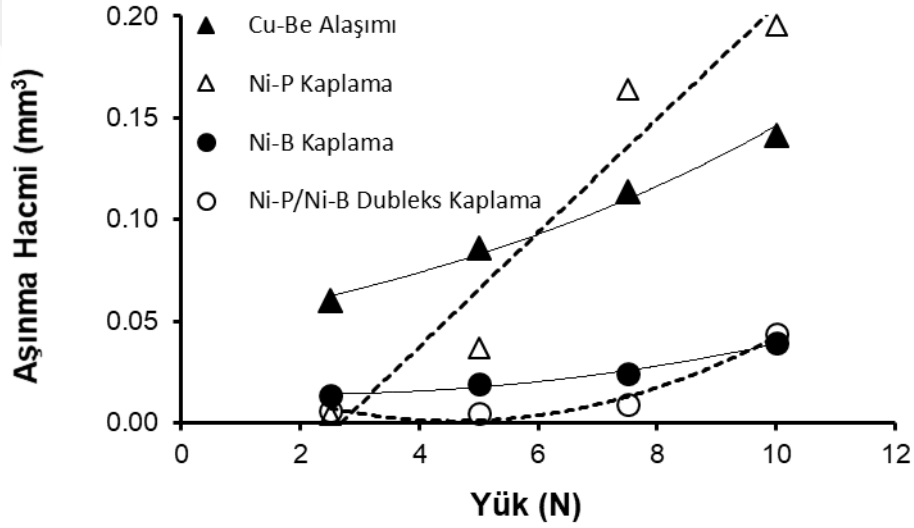
İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı ve kaplamaların sürtünme eğrileri Şekil 7.7’de görülmektedir. İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı tüm yüklerde en yüksek salınımda sürtünme katsayısı göstermiştir (Şekil 7.7 a). Akımsız Ni-P kaplama incelenen tüm yüklerde sürtünme katsayısı önce artmakta daha sonra azalan kararlı sürtünme davranışı sergilemiştir (Şekil 7.7 b). Akımsız Ni-B kaplamada deney yükü arttıkça sürtünme eğrilerinin salınımı artmaktadır (Şekil 7.7 c). Akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamada ise hemen tüm yüklerde sürtünme eğrileri önce atmakta ve ardından azalmaktadır (Şekil 7.7 d). Ayrıca Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların sürtünme eğrilerinin salınımı diğer akımsız tekli akımsız kaplamalardan daha düşüktür.



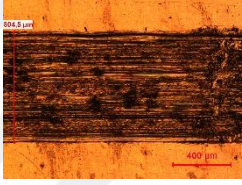
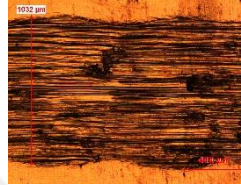
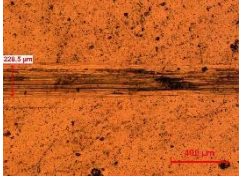
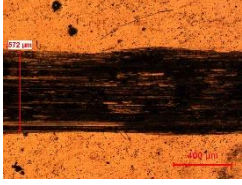
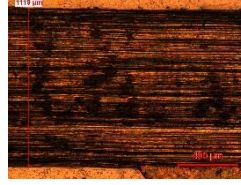
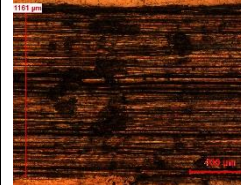
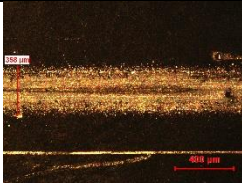
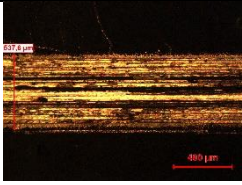
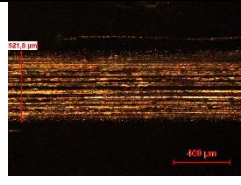
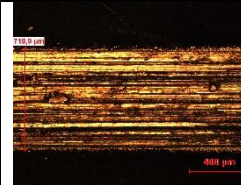
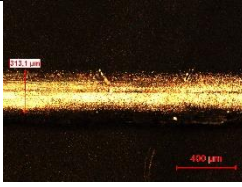
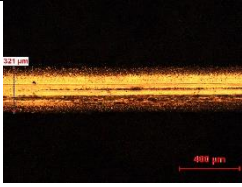
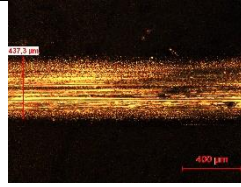
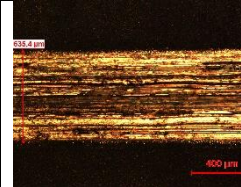
Şekil 7.7. (a) İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Akımsız (b) Ni-P, (c) Ni-B (d) Ni-P/Ni-B Dubleks Kaplamaların Kuru Ortam Sürtünme Katsayısı Değerlerinin Mesafeye Bağlı Değişimi.

Şekil 7.8 kuru ortam aşınma koşulları altında yüke bağlı olarak işlem görmemiş Be-Cu alaşımı, akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların aşınma sonuçları verilmektedir. Tüm yük aralığında (2,5-10 N) akımsız Ni-P kaplamaya kıyasla Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar daha iyi aşınma direnci sergilemektedir. Şekil 7.9 ve Şekil 7.10’da aşınma iz genişliği ve derinliği dikkate alındığında, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar daha küçük aşınma iz genişliği ve derinliği gösterdiği tespit edilmiştir. İşlem görmemiş Be-Cu alaşımı, Ni-

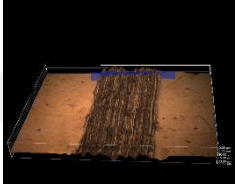
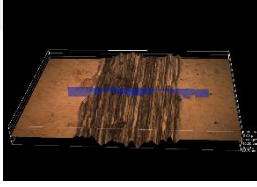
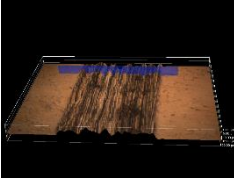
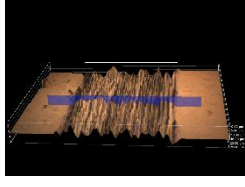
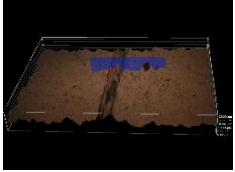
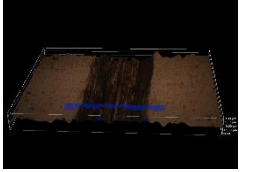
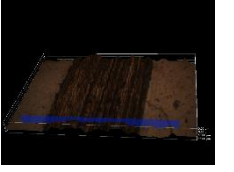
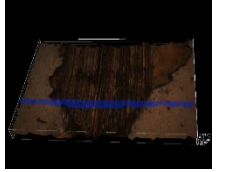
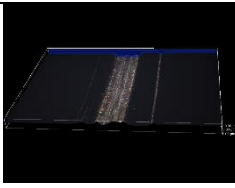
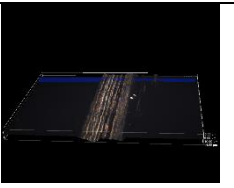
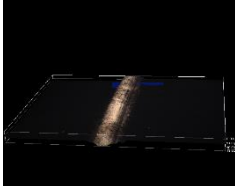
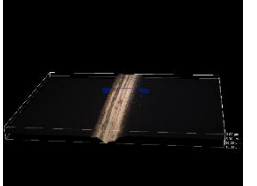
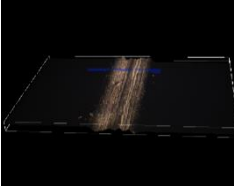
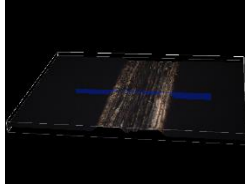
P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamaların aşınma deneyi sonrası aşınma izlerinin yüksek büyütme görüntüleri incelendiğinde farklı aşınma yüzeyi morfolojileri sergiledikleri gözlenmiştir (Şekil 7.11). İncelenen tüm yük aralığında işlem görmemiş Be-Cu alaşımın kayma yönünde abrasif çizikler tespit edilmiştir (Şekil 7.11). 5 ile 10 N yük aralığında gerçekleştirilen aşınma deneyinde yüksek sürtünme katsayısı (Şekil 7.7 b) sergileyen Ni-P kaplamanın temas yüzeyinde çatlaklar (Şekil 7.11) aşınma kaybını arttırmaya sebep olmaktadır (Şekil 7.8). Ancak 2,5 ile 7,5 N yük aralığında gerçekleştirilen aşınma deneylerinde Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların aşınma izi içerisinde kayma yönünde koyu renkte kaplamanın hala mevcut olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.11). Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalarda tespit edilen düşük aşınma kaybı, bu kaplamaların yüksek sertliğine bağlı olarak daha az plastik deformasyona uğraması ve Ni-B kaplamanın yağlayıcı özelliği ile izah edilebilir (Mindivan, 2019: 634).



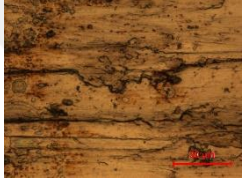
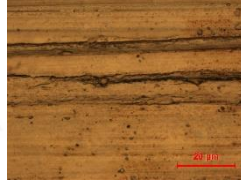
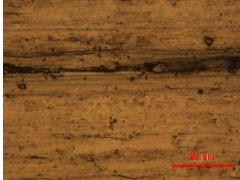
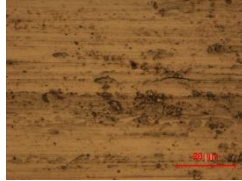
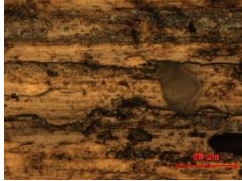
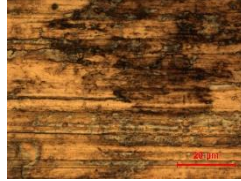
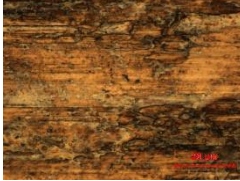
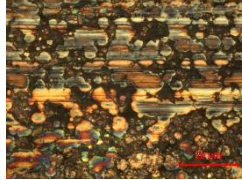
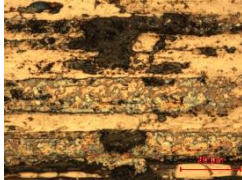
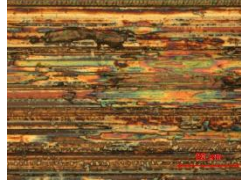
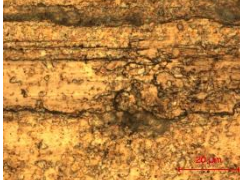
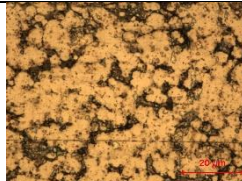
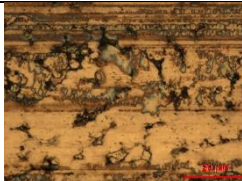
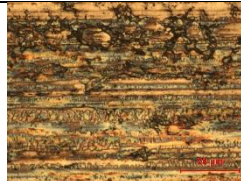
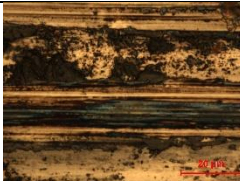
Şekil 7.8. Kuru Ortam Aşınma Koşulları Altında İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dubleks Kaplamaların Aşınma Kayıpları.

Yüzey/Yük	2,5 N	5 N	7,5 N	10 N
Be-Cu Alaşımı				
Ni-P Kaplama				
Ni-B Kaplama				
Ni-P/Ni-B Kaplama				

Şekil 7.9. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin Düşük Büyütme (50X) Görüntüleri.

Yüzey/Yük	2,5 N	5 N	7,5 N	10 N
Be-Cu Alaşımı				
Ni-P Kaplama				
Ni-B Kaplama				
Ni-P/Ni-B Kaplama				

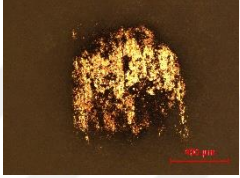
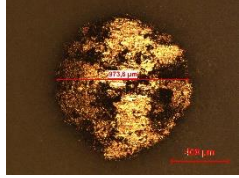
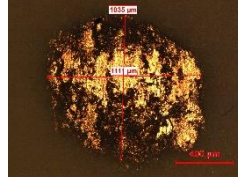
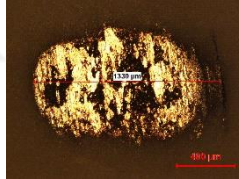
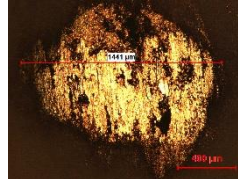
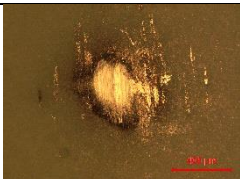
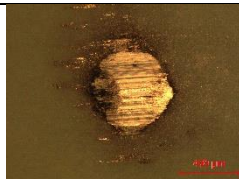
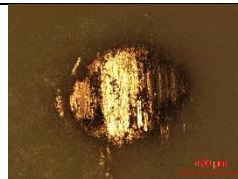
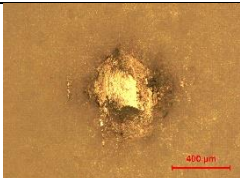
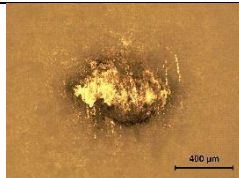
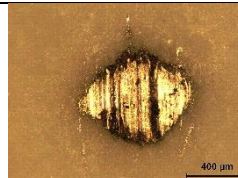
Şekil 7.10. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin 3-D Yüzey Topografik Profilleri.

Yüzey/Yük	2,5 N	5 N	7,5 N	10 N
Be-Cu Alaşımı				
Ni-P Kaplama				
Ni-B Kaplama				
Ni-P/Ni-B Kaplama				

Şekil 7.11. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Kaplamaların Aşınma Deneyi Sonrası Aşınma İzlerinin Yüksek Büyütme (1000X) Görüntüleri.

Al_2O_3 bilyelerin aşınma yüzeyleri Şekil 7.12’de sunulmuştur. Şekil 7.8 ve Şekil 7.12 birlikte incelendiğinde düşük yük altında (2,5-5 N) altlık malzeme olarak kullanılan Be-Cu alaşıma göre Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalarda azalan aşınma hacmiyle beraber Al_2O_3 bilyelerin aşınma izleri küçülmüştür. Ancak 7,5 N yük altında Be-Cu alaşıma nazaran akımsız tekli Ni-P kaplamadaki aşınma hacmindeki artış ile Al_2O_3 bilyenin boyutunun arttığı dolayısıyla karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin daha çok hasara uğradığı gözlenmiştir. Tüm yük (2,5 N-10 N) aralığında düşük aşınma kaybı gösteren akımsız tekli Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalara sürtünen Al_2O_3 bilyelerin aşınma izleri de küçüktür (Şekil 7.8 ve Şekil 7.12).



Yüzey/Yük	2,5 N	5 N	7,5 N	10 N
Be-Cu Alaşımı				
Ni-P Kaplama				
Ni-B Kaplama				
Ni-P/Ni-B Kaplama				

Şekil 7.12. İşlem Görmemiş Be-Cu Alaşımı, Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B Dupleks Kaplamalara Temas Eden Karşı Malzemelerin Temas Yüzey Görüntüleri (50X).

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Be-Cu alaşımının yüzeyine akımsız Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar oluşturuldu. Bu kaplamalarda yapılan mikroyapı incelemeleri, mikrosertlik ölçümleri, aşınma ve korozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. Mikroyapı görüntülerinde akımsız tekli Ni-P kaplamanın düz, akımsız tekli Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın ise karnıbaharimsi tanelerden oluşan pürüzlü bir yüzey görüntüsü sergilemiştir. Yüzey topografi sonuçlarına göre akımsız tekli Ni-B kaplamanın en pürüzlü yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir.

2.Ni-P kaplama yaklaşık 12 μm , Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar ise yaklaşık sırasıyla 7-8 μm ve 12-13 μm ortalama kaplama kalınlığı değerleri göstermişlerdir.

3.XRD analizi ile, akımsız kaplamaların amorf ve kristal yapıların bir karışımından oluştuğunu, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar Ni-P kaplama ile karşılaştırıldığında, daha amorf bir yapı sergilediği aynı analiz sonuçlarından tespit edilmiştir.

4. Yapılan mikrosertlik testi sonrasında elde edilen sonuçlar kaplamasız alaşım ile karşılaştırıldığında, akımsız Ni-P kaplamanın 2,2 kat, Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın ise 3,7 kat önemli miktarda sertliği arttırdığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.

5. Kuru ortam aşınma deneyleri, yüksek yük altında (7,5 ve 10 N) Ni-P kaplamaya kıyasla Ni-B ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın, daha küçük aşınma iz genişliği, aşınma hacminde görülen ciddi azalma, aşınma sırasında yağlayıcı özelliğini kaybetmeden sergileyebildiğini gösteren görüntüler ile bu kaplamanın daha iyi mekanik kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

6. Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların NaCl çözelti içinde Be-Cu alaşıma yeterli koruma sağlayabileceği görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Agarwala, R.C., & Agarwala, V.** (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review. *Sadhana*, 28, 475–493.
- Akay, I.** (2010). *Mekanik Alaşımlandırma İle Üretilen Mg_2Ni , $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$, $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Algül, 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*, 40, 100089.
- 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.
- Baskaran, I. Kumar, R.S. Sankara Narayanan, T.S.N. Stephen, A.** (2006). Formation of Electroless Ni–B Coatings Using Low Temperature Bath and Evaluation of Their Characteristic Properties, *Surface and Coatings Technology*, 200, 6888–6894.
- Bilaç, O.** (2018). *Akımsız Ni-B-P Kaplamalarda Sodyum Hipofosfit Miktarının Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., Cobley, A.J.** (2017). Electroless Deposition of Nickel-Boron Coatings Using Low Frequency Ultrasonic Agitation: Effect of Ultrasonic Frequency on The Coatings, *Ultrasonics*, 77, 61–68.
- Bonin, L., Vitry, V.** (2016). Mechanical and Wear Characterization of Electroless Nickel Mono and Bilayers and High Boron-Mid Phosphorus Electroless Nickel Duplex Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 307, 957–962.
- Büyükbayram, İ.** (2018). *Ni-B Kaplama ile Çeliklerin Aşınma Özelliklerinin İyileştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Czagány, M. Baumli, P. Kaptay, G.** (2017). The Influence of The Phosphorous Content and Heat Treatment on The Nano-Micro-Structure, Thickness and Micro-Hardness of Electroless Ni-P Coatings on Steel, *Applied Surface Science*, 423:160–169.

- Çam, E.** (2009). *Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dadvand, N.** (2002). *Investigation of The Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorus Coatings in Basic Solutions*, Halifax, Nova Scotia, Canada.
- Değirmencioğlu, S. D.** (2005). *Akımsız Nikel Kaplamanın Demir Esaslı T/M Malzemelerde Asınma Dayanımına Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eraslan, S.** (2010). *Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eseroğlu, C.** (2019). *Akımsız Ni-B Kaplamalarda Kaplama Parametrelerinin Korozyon Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gadhari, P., Sahoo, P.** (2016). Electroless Nickel-Phosphorus Composite Coatings: A Review, *International Journal of Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering*, 6, 14-50.
- Gültekin, D., Duru, E., Akbulut, H.** (2021). Improved Wear Behaviors of Lead-Free Electroless Ni-B and Ni-B/CeO₂ Composite Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 422, 127525.
- Hu, R., Su, Y., Liu, H.** (2016). Deposition Behaviour of Nickel Phosphorus Coating on Magnesium Alloy in a Weak Corrosive Electroless Nickel Plating Bath, *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 555-560.
- Hung, N. P. vd.** (1999). Precision Grinding and Facing of Copper-Beryllium Alloys, *Precision Engineering*, 23, 293–304.
- Kaya, B.** (2007). *Nano Kompozit Kaplama*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keong, K. G., Sha, W.** (2002). Crystallisation and Phase Transformation Behaviour of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits and Their Engineering Properties, *Surface Engineering*, 18, 329-343.

- Khantakhti, H.A.** (2014). *Elektriksiz Ni-B Kaplamaların Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Davranışına Etkisinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavımanı, P. M.** (2006). An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37, 1917-1926.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N., Seshadri, S. K.** (2005). Electroless Ni-B Coatings: Preparation and Evaluation of Hardness and Wear Resistance, *Surface & Coatings Technology*, 190, 115–121.
- Kumar, S., Banerjee, T., Patel, D.** (2020). Tribological Characteristics of Electroless Multilayer Coating: A Review, *Materials Today: Proceedings*, 33, 5678–5682.
- Li, L., An, M.** (2008). Electroless Nickel–Phosphorus Plating on SiC/Al Composite from Acid Bath With Nickel Activation, *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 85–91.
- Lonyuk, B., Apachitei, I., Duszczuk, J.** (2007). Effect of High-Phosphorus Electroless Nickel Coating on Fatigue Life Of Al–Cu–Mg–Fe–Ni Alloy, *Scripta Materialia*, 57, 783–786.
- Loto, C. A.** (2016). Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon*, 8, 177–186.
- Mai, X. Q.** (1988). Structural Changes Induced By Heating in Electroless Nickel-Phosphorus Alloys, *Thin Solid Films*, 166, 235-247.
- Mallory, G. O., Hadju J. B.** (1990). *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, New York, USA.
- Matik, U.** (2020). Effect of Crystallization on Wear and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coating on Ferrous PM Compacts, *Kovove Materials*, 58, 247-254.
- Mindivan, F., Mindivan, H.** (2013). Comparisons of Wear Performance of Hardened Inconel 600 by Different Nitriding Processes, *Procedia Engineering*, 68, 730 – 735.
- Mindivan, F. Mindivan, H., Darcan, C.** (2017). Electroless Ni-B Coating of Pure Titanium Surface for Enhanced Tribocorrosion Performance in Artificial Saliva and Antibacterial Activity, *Tribology in Industry*, 39 (2), 270-276.
- 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, 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, H.** (2013). Effects of Combined Diffusion Treatments on the Wear Behaviour of Hardox 400 Steel, *Procedia Engineering*, 68, 710 – 715.
- Mindivan, H.** (2019). Tribocorrosion Behavior of Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coating on AA7075 Aluminum Alloy, *Industrial Lubrication and Tribology*, 71(2), 630-635.
- Mindivan, H.** (2020). Corrosion and Tribocorrosion Behaviour of WC/C Coating on Beryllium-Copper Mould Alloy, *Materials Today: Proceedings*, 27, 3114–3118.
- Nagel, N.** (2018). Beryllium and Copper-Beryllium Alloys, *Chem. Bio. Eng. Reviews*, 5, 30-33.
- Narayanan, S. T. S. N., Krishnaveni, K., Seshadri, S. K.** (2003). Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coatings: Preparation and Evaluation of Microhardness, Wear and Corrosion Resistance, *Materials Chemistry and Physics*, 82, 771–779.
- Ogihara, H., Katayama, T., Saji, T.** (2011). Electroless Deposited Robust Ni-B Films Coated with Trimethylsiloxysilicate Exhibit Superhydrophobicity, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 14890–14896.
- Pal, S., Jayaram, V.** (2018). Effect of Microstructure on The Hardness and Dry Sliding Behavior of Electroless Ni-B Coating, *Materialia*, 4, 47–64.
- Palaniappa, M., Babu, G. V., Balasubramanian, K.** (2007). Electroless Nickel-Phosphorus Plating on Graphite Powder, *Materials Science and Engineering*, 471, 165–168.
- Rebelo, J. C. vd.** (2000). An Experimental Study on Electro-Discharge Machining and Polishing of High Strength Copper-Beryllium Alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 103, 389-397.
- Reis, T. M., Boeira, C. D., Serafini, F. L., Farias, M. C. M., Figueroa, C. A., Michels, A. F.** (2022). Micro-Abrasive Wear Resistance of Heat-Treated Electroless Nickel-Phosphorus Coatings Deposited on Copper-Beryllium Alloy C17200, *Surface & Coatings Technology*, 438, 128374.

- Rongjie, G. vd.** (2007). Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits in a Sodium Chloride Medium, *Journal of Ocean University of China (Oceanic and Coastal Sea Research)*, 6, 349-354.
- Sahoo, P., Das, S. K.** (2011). Tribology of Electroless Nickel Coatings, *Materials and Design*, 32, 1760–1775.
- Schlesinger, M., Paunovic, M.** (2010) *Modern Electroplating*. The Electrochemical Society, Inc, Pennington, New Jersey, USA.
- Shakibhamedan, S., Kiani, N., Sheibani, S.** (2020). Kinetic Study on the Copper Electroless Coating on Carbon Nanotubes, *Diamond & Related Materials*, 108, 107987.
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Gao, W., Wang, Y.** (2016). Synthesis, Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 2486 – 2512.
- Sharma, A. vd.** (2020). Modeling and Analysis of Tool Wear Mechanisms in Diamond Turning of Copper Beryllium Alloy, *Journal of Manufacturing Processes*, 56, 439–450.
- Srinivasan, K. N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P. R., John, S.** (2010). Studies on Development of Electroless Ni-B Bath for Corrosion Resistance and Wear Resistance Applications, *Surface Engineering*, 26, 153-158.
- 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.
- Tohidi, A., Monirvaghefi, S.M., Hadipour, A.** (2017). Properties of Electroless Ni-B and Ni-P/Ni-B Coatings Formed on Stainless Steel, *Trans Indian Inst Met*, 70, 1735–1742.
- Topçu, S.** (2009). *Mekanik Alaşımlandırmayla Üretilen $Mg_{1.5}(Al_xZr_{0.5-x})Ni$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tubun, N. E.** (2013). *Nano Elmas Takviyeli Akımsız Ni-B Kaplamalar*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uçar, K.** (2019). *AZ91D Magnezyum Alaşımlarına Ni-B Esaslı Kaplamaların Uygulanması ve Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Ulu, S.** (2019). *Alüminyum Alaşımlarının Akımsız Kaplama Yöntemiyle N-B Kaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Sakarya.
- Venkatakrishnan, P. G., Karthik, V.** (2020). Structural, Morphological and Mechanical Properties of Electroless Ni-B Based Alloy Coatings, *Materials Today: Proceedings*, 27, 2360–2363.
- Vitry, V., Kanta, A. F., Delaunois, F.** (2010). Initiation and Formation of Electroless Nickel–Boron Coatings on Mild Steel: Effect of Substrate Roughness, *Materials Science and Engineering B*, 175, 266–273.
- Yıldız, R.A.** (2012). *Akımsız Ni – B Kaplamaların 7075 Al Alaşımının Yorulma Davranışına Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, Y.** (2019). *Ni-B Akımsız Kaplamalarda B Konsantrasyonunun Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Yusuf, M. M. Radwan, B., Shakoar, R.A., Awais, M., Abdullah, A.M., Montemor, M.F., Kahraman, R.** (2018). Synthesis and Characterisation of Ni–B/Ni–P–CeO₂ Duplex Composite Coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48, 391–404.
- Zhang, J., Xie, Z. H., Chen, H., Hu, C., Li, L., Hu, B., Song, Z., Yan, D., Yu, G.** (2018). Electroless Deposition and Characterization of a Double-Layered Ni-B/Ni-P Coating on AZ91D Mg Alloy From Eco-Friendly Fluoride-Free Baths. *Surface and Coatings Technology*, 342, 178-189.
- Zhang, H., Jiang, Y., Xie, J., Li, Y., Yue, L.** (2019). Precipitation Behavior, Microstructure And Properties of Aged Cu-1.7 wt% Be Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 1121-1130.
- Ziyuan, S., Deqing, W., Zhimin, D.** (2004). Surface Strengthening Pure Copper By Ni-B Coating, *Applied Surface Science*, 221, 62–68.