

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO KOMPOZİT KAPLAMA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Beril KAYA**

Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME ve İMALAT

AĞUSTOS 2007

NANO KOMPOZİT KAPLAMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Beril KAYA
(503051305)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ağustos 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Ağustos 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mehmet DEMİRKOL
Diğer Jüri Üyeleri Y.Doç.Dr. Turgut GÜLMEZ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İ.T.Ü.)

AĞUSTOS 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca,engin bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet DEMİRKOL' a, tez çalışmam esnasında karşılaştığım güçlüklerde kıymetli zamanını benimle paylaşan değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ ve Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU' na teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Ayrıca, bu günlere ulaşmamı sağlayan, benden desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2007

Mak. Müh. Beril KAYA

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Akımsız Kaplamanın Tarihçesi ve Gelişimi	1
1.2 Çalışmanın Kapsamı ve Amacı	2
2. YÜZEY İYİLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	5
2.1 Numune Yüzeyinin Kimyasını Değiştirmeden Yapılan Yüzey İyileştirmeler	5
2.1.1 Isıl İşlemler	5
2.1.1.1 İndüksiyonla sertleştirme	5
2.1.1.2 Alevle sertleştirme	6
2.1.1.3 Lazerle sertleştirme	7
2.1.1.4 Elektron ışıını	7
2.1.2 Mekanik İşlemler	7
2.1.2.1 Bilye püskürtme	8
2.1.2.2 Yüzey haddeleme	8
2.1.2.3 Patlama ile sertleştirme	9
2.1.2.4 LAZER şoku ile ezme	9
2.1.2.5 Bilyeli perdahlama	10
2.2 Numune Yüzeyinin Kimyasını Değiştirerek Yapılan Yüzey İyileştirmeler	11
2.2.1 Anotlama (Oksitleme)	11
2.2.3 Karbürleme (Sementasyon, Karbürizasyon, Karbonlama)	12
2.2.3.1 Katı karbürleme	13
2.2.3.2 Sıvı karbürleme	13
2.2.3.3 Gaz karbürleme	14
2.2.3.2 Vakum karbürleme	15

2.2.4 Karbonitrürleme	16
2.2.4.1 Sıvı karbonitrürleme	16
2.2.4.2 Gaz karbonitrürleme	16
2.2.5 Nitrürleme (Nitrürasyon)	17
2.2.5.1 İyon nitrürleme	17
2.2.6 Borürleme	19
2.3 Yeni Bir Malzeme Tabakası Ekleyerek Yapılan Yüzey İyileştirmeler	19
2.3.1 Lazerle Alaşımlandırma	19
2.3.2 Lazerle Giydirme	20
2.3.3 Isıl Sprey	21
2.3.3.1 Ark sprej	21
2.3.3.2 Alev spreji	21
2.3.3.3 Plazma spreji	22
2.3.4 Kimyasal Buhar Çökeltmesi (CVD)	22
2.3.5 Fiziksel Buhar Çökeltmesi (PVD)	22
2.3.5.1 Isıl buharlaştırma	22
2.3.5.2 İyon bombardıman ile buharlaştırma	24
2.3.6 Sulu Çözeltilerden Metal Birikmesi	24
2.3.6.1 Giriş	24
2.3.6.2 Akımlı metal kaplama	25
2.3.6.3 Akımsız metal kaplama	26
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA	28
3.1 Banyo Bileşimi ve Özellikleri	29
3.1.1 Nikel İyonları Kaynağı	30
3.1.2 İndirgen Maddeler	30
3.1.2.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) banyosu	30
3.1.2.2 Aminboron banyosu	31
3.1.2.3 Sodyum borohidrit (NaBH_4) banyosu	32
3.1.2.4 Hidrazin ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) banyosu	32
3.1.3 Enerji	33
3.1.4 Kompleks Oluşturucular	33
3.1.5 Hızlandırıcı Kimyasallar	34
3.1.6 Dengeleyiciler	35
3.2 Akımsız Nikel Birikmede Numune Malzemesi	36
3.3 Banyo Yükleme Faktörü	37
3.4 Kaplama İşlemini Etkileyen Faktörler	37
3.5 Uygulama Alanları	40

4. AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİ	42
4.1 Yapısı	42
4.2 İç Gerilmeler	43
4.3 Uniformluk ve Yapışma	44
4.4 Fiziksel Özellikler	44
4.5 Mekanik Özellikler	45
4.6 Korozyon Direnci	48
5. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİ	49
5.1 Yapısı	49
5.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler	52
5.3 Sertlik ve Aşınma Direnci	54
5.4 Korozyon Direnci	55
6. TEORİK İNCELEME	56
6.1 Akımsız Ni-B Kaplamalarda Birikme Mekanizmaları	56
6.1.1 Anodik ve Katodik Reaksiyonlar	56
7. AKIMSIZ KOMPOZİT KAPLAMA	60
7.1 Aşınma Direncine Yönelik Uygulamalar	65
7.2 Yağlamaya Yönelik Uygulamalar	67
7.3 Nano Elmas Takviyeli Akımsız Kompozit Kaplama	70
7.3.1 Akımsız Kaplamada Nano Parçacık Kullanımı	71
7.3.2 Nanoelmas	72
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	75
8.1 Numune Malzemesi	75
8.2 Kaplama Öncesi Yapılan Ön İşlemler (Yüzey Hazırlama İşlemleri)	75
8.2.1 Çelik Numunelere Yapılan Ön İşlemler:	76
8.2.2 Alüminyum Numunelere Yapılan Ön İşlemler	77
8.2.3 Bakır Numunelere Yapılan Ön İşlemler	78
8.3 Kaplama Prosesi	78
8.3.1 Akımsız Nikel-Fosfor Banyolarının Hazırlanışı ve Kullanılan Ekipmanlar	79
8.3.2 Akımsız Nikel-Bor Banyolarının Hazırlanması	81
8.3.2.1 Banyonun kurulumu	82
8.3.3 Nano Elmas Takviyeli Akımsız Ni-B Banyolarının Hazırlanışı	85
8.3.3.1 Noniyonik surfactant-1 ile hazırlanan süspansiyonlar	85

8.3.3.2 Noniyonik surfactant-2 ile hazırlanan süspansiyonlar	86
8.3.3.3 Noniyonik surfactant-3 ile hazırlanan süspansiyonlar	86
8.4 Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan Deneysel İşlemler	87
8.4.1 Kalınlık Ölçümleri	87
8.4.2 Uygulanan Isıl İşlemler	87
8.4.3 Sertlik Ölçümleri	87
8.4.4 Rockwell C Testi	87
8.4.5 Aşınma Deneyleri	87
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	89
9.1 Kaplama Hızları	89
9.2 Mikrosertlik ve SEM Görüntülerinin İncelenmesi	91
9.4 Rockwell C Yapışma Testinin İncelenmesi	94
9.5 Aşınma Deneyleri	96
10. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	101
KAYNAKLAR	104
EKLER	107
EK-A	107
EK-B	108
EK-C	109
EK-D	112
EK-E	115
ÖZGEÇMİŞ	117

KISALTMALAR

AN	: Akımsız Nikel
CVD	: Kimyasal Buhar Çökeltmesi
DEAD	: D-dietilamin Bor
DMAD	: N-dimetilamin Bor
EDA	: Etilen diamin
HVN	: Vickers Sertlik Değeri
μ	: Sürtünme Katsayısı
nm	: Nanometre
PVD	: Fiziksel Buhar Çökeltmesi
RC	: C Skalasında Rockwell Sertlik Değeri
UDD	: Ultra Saçınımlı Patlamış Nanoelmas

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1: Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları [8]	40
Tablo 4.1: Farklı Mühendislik Kaplamalarının Taber Abrezyon Direncinin Karşılaştırılması [17]	47
Tablo 5.1: Akımsız Nikel-Bor ve Nikel-Fosfor Birikintilerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	53
Tablo 7.1: Parçacık Özellikleri, Banyo Yüklemleri ve Kaplamadaki Derişim	63
Tablo 7.2: Accelerated Yarnline Aşınma Test Sonuçları [9]	66
Tablo 7.3: Taber Aşınma Deneyi Sonuçları [9]	67
Tablo 7.4: Akımsız Nikel Kompozitler için Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Verileri	68
Tablo 7.5: Çeşitli Akımsız Kompozit Kaplamaların Sürtünme Katsayıları [9]	70
Tablo 7.6: Nanoelmas Parçacığının Kimyasal Bileşimi	73
Tablo 9.1: Kaplama Hızları	90
Tablo 9.2: Kaplama ve Isıl İşlem Sonrası Kaplamaların Mikrosertlik Değerleri	91
Tablo 9.3: Kaplamaların 500 ve 20000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	93
Tablo 9.4: Akımsız Kaplamaların Kimyasal Bileşimi	94
Tablo 9.5: Rockwell C Yapışma Testi Sonucunda Oluşan İzlerin Optik Mikroskop Görüntüleri	95
Tablo 9.6: Aşınma İzlerinin Boyutları	97
Tablo 9.7: Aşınma Deneyi Sonucunda Oluşan Aşınma İzlerinin 100-350-1000 Büyütmede Taramalı Elektron Mikroskobunda Görünüşü	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: İndüksiyonla Isıtmanın Şeması	6
Şekil 2.2: Alevle Sertleştirmenin Silindirik Parça için Şematik Görünüşü	6
Şekil 2.3: Bilye Püskürtme Prosesi [3]	8
Şekil 2.4: Haddeleme ile Silindirik Yüzey Sertleştirme	8
Şekil 2.5: LAZER Şoku ile Ezme	9
Şekil 2.6: LAZER Şoku ile Ezmenin Türbin Kanadına Uygulanması	10
Şekil 2.7: Bilyeli Perdahlama	10
Şekil 2.8: Bilyeli Perdahlamada Takımın Yüzeyde İlerlemesi	11
Şekil 2.9: Alüminyumun Anodik Oksitlenmesi	11
Şekil 2.10: Normalize Durumda Çeliğin Karbonla Değişen İç Yapıları	12
Şekil 2.11: Karbürlemede Aşamalara Göre Karbonun Yayınması (Yüzeyden İçeri Doğru Karbon Derişikliği)	15
Şekil 2.12: İyon Nitrürleme	18
Şekil 2.13: Akım Boşalmasının Şematik Görünüşü	19
Şekil 2.14: Toz İşlemine Yerine Koyma	20
Şekil 2.15: Toz İşlemine Üfleme	21
Şekil 2.16: Buhar Yoğuşturma Kaplaması	23
Şekil 2.17: İyon Kaplama	23
Şekil 2.18: Yüksek Gerilim Altında İyon Bombardımanı ile Buharlaştırma	24
Şekil 2.19: Katodik Metal Biriktirme İşleminin Şematik Gösterimi	26
Şekil 3.1: Akımlı Kaplamalarda Birikinti Kalınlık Dağılımının Şematik Gösterimi	29
Şekil 3.2: Akımsız Kaplamalarda Birikinti Kalınlık Dağılımının Şematik Gösterimi	29
Şekil 3.3: Çözelti pH Değerinin Kaplama Hızı ve Birikintinin Fosfor İçeriğine Etkisi	38
Şekil 3.4: Kaplama Hızının Banyo Yaşına Göre Değişimi [6]	39
Şekil 4.1: Yaklaşık Olarak % 10 P ve % 0.05' den Az Diğer Elementleri İçeren 75µm Kalınlıkta Akımsız Nikel Birikintisinin Kesiti (400×) [17]	42
Şekil 4.2: Çelik Üzerindeki Akımsız Nikel Birikintilerinde Fosfor İçeriğinin İç Gerilmelere Etkisi [17]	43
Şekil 4.3: Birikintinin Fosfor İçeriğinin Isıl Genleşme Katsayısına Etkisi [17]	45
Şekil 4.4: Birikintinin Fosfor İçeriğinin Dayanım ve Kırılmadaki Birim Uzama Üzerine Etkisi [17]	46
Şekil 4.5: % 10½ P İçeren Akımsız Nikel Kaplamada Isıl İşlemin Sertlik Üzerine Etkisi	47
Şekil 5.1: Nikel-Bor Faz Diyagramı [9]	50
Şekil 5.2: Çelik Üzerinde Ni-B Kaplamasının Tane Yapısı [12]	51
Şekil 5.3: Ni-B Kaplamanın Dış Yüzeyindeki Nodüler Yapı	52
Şekil 5.4: 1saat Boyunca Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Isıl İşlemin Borohidritle İndirgenmiş Akımsız Nikelin Sertlik ve Aşınma Direncine Etkisi	54

Şekil 7.1: Parçacık Süspansiyonu için Üç Yöntem	61
Şekil 7.2: Birikecek Parçacıkları Elektriksel Yükleme	62
Şekil 7.3: Akımsız Ni-P Kaplamanın Takviyesinde Kullanılan Parçacıkların SEM’de Görünüşü: (a) SiC, (b) Al ₂ O ₃ -I, (c) Al ₂ O ₃ -S, (d) Al ₂ O ₃ -fiber (e) B	64
Şekil 7.4: Akımsız (a)Ni-P-Al ₂ O ₃ ve (b) Ni-P-B Kaplamalar	65
Şekil 7.5: Ni-PTFE Kompozit Kaplamanın Kesiti (şematik) [6]	69
Şekil 7.6: Akımsız Kompozit Biriktirmenin Reaksiyon Sırası [28]	72
Şekil 7.7: Nanoelmas Kuru Tozları	72
Şekil 8.1: Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	79
Şekil 8.2: Ni-P Banyosunda pH Kontrolü	80
Şekil 8.3: Ni-P Banyosunda Kaplama İşlemi	81
Şekil 8.4: Ni-B Banyosu	84
Şekil 8.5: Oscillating Tribotester Aşınma Test Cihazı	88
Şekil 8.6: Perthen S&P Marka Yüzey Profilometresi	88
Şekil 9.1: Kaplama Çeşitlerinin Rölatif Aşınma Dirençleri	100
Şekil A.1: Akımsız Ni-B Kaplamalarda Genel EDS analizi	107
Şekil A.2: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamalarda Topaklanmış Elmas Bölgesinin EDS analizi	107
Şekil B.1: Rockwell C Testinde Kaplama Yüzeyinde Oluşabilecek Hasar Türlerinin Şematik Gösterimi [33]	108
Şekil C.1: Kaplamasız Numunenin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği	109
Şekil C.2: Akımsız Ni-P Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği	109
Şekil C.3: Akımsız Ni-B Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği	110
Şekil C.4: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr Elmas-EDTA*EDA Surfactant-1) Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği	110
Şekil C.5: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr Elmas Surfactant-2) Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği	111
Şekil D.1: St37 Çelik Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili	112
Şekil D.2: Ni-P Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili	112
Şekil D.3: Ni-B Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili	113
Şekil D.4: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr Elmas-EDTA*EDA Surfactant-1) Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili	113
Şekil D.5: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr Elmas Surfactant-2) Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili	114
Şekil E.1: a) Kaplamasız, b)Ni-P, c)Ni-B, d) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1), e) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamaların Aşınma Deneylerinde Karşı Malzeme Olarak Kullanılan Al ₂ O ₃ Toplardaki Aşınma İzi	115

Şekil E.2: a) Kaplamasız, b)Ni-P, c)Ni-B, d) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1), e) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamaların Aşınma Deneylerinde Karşı Malzeme Olarak Kullanılan Al₂O₃ Toplardaki Etil Alkol ile Durulama Sonrası Aşınma İzleri 116

SEMBOL LİSTESİ

A	: Alan
E	: Elastiklik Modülü
m	: Kütle
V	: Hacim
ρ	: Özgül Ağırlık
α	: Ferrit
γ	: Östenit

NANO KOMPOZİT KAPLAMA

ÖZET

Akımsız nikel biriktirmenin çelik, alüminyum, bakır, plastik ve daha birçok malzemenin bitirme işleminde ticari olarak çok büyük bir önemi vardır. Bu işlemde, harici bir akım kaynağı kullanmadan çözelti içindeki kimyasal reaksiyondan elektron sağlayarak metal iyonlarının numune yüzeyinde indirgenmesiyle kaplama oluşur.

Brenner ve Riddell' in 1946 yılında oto katalitik akımsız nikel kaplamayı keşfinden sonra benzersiz malzeme özelliklerinden dolayı kullanımı gelişmeye devam etmiştir. Akımlı işlemlere göre temel avantajı, numune geometrisi ne olursa olsun uniform kaplama ve yüzeyi aktifleştirilmiş yalıtkanlarda direk birikme gerçekleştirmesidir. Diğer özellikleri yüksek sertlikle beraber aşınmaya karşı mükemmel direnç, yağlayıcılık özelliği, lehimlenebilme ve mükemmel elektriksel özelliklerdir.

Hipofosfitle akımsız nikeli indirgemek yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yakın zamanda borohidrit ile akımsız nikeli indirgemek dikkat çekmeye başlamıştır çünkü diğer indirgen maddelerle kıyaslandığında borohidrit iyonu en güçlü indirgendir ve borohidritin indirgediği akımsız nikel kaplamaların sertlik ve aşınma direnci daha yüksektir.

Bu çalışmada, akımsız Ni-P (karşılaştırma için) ve Ni-B kaplamaların sertlik ve aşınma direnci davranışları incelenmiştir. Borun yüksek yağlama ve geniş ısı tolerans özellikleri ile akımsız kaplamanın fiziksel yararları ve çevreye dost özelliği birleştirilerek birçok mühendislik problemlerine çözüm bulunabilmektedir. Başarılı bir alaşım kaplama yapıldıktan sonra nano boyutta elmas parçacık (UDD) takviyesiyle gelişmiş aşınma direnci ve yağlayıcılık özelliği elde edilmeye çalışılmıştır. 5 farklı süspansiyon ilave edilerek akımsız kompozit Ni-B kaplaması elde edilmiştir. Kaplama hızları ve sertlikleri ölçülmüş ve mikro yapıları incelenmiştir. Isıl işlem sonrası (385 °C 1.5 saat) sertlik değeri en yüksek olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) ve mikroyapısı diğer kaplamalardan farklı olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1) kompozit kaplamalar ile akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalara, Rockwell C Sertlik testi ve aşınma deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak fosforlu, borlu ve parçacıklı kaplamaların kaplama hızı, sertlik, yapışma ve aşınma değerleri karşılaştırılmıştır.

On bölümden oluşan yüksek lisans tezinin birinci bölümünde; konunun açıklanmasına ve akımsız kaplamanın tarihsel gelişimi, çalışmanın amacı ve kapsamı hakkında bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde, yüzey iyileştirme yöntemlerinden genel olarak bahsedilmiştir. Bu yöntemler yüzey kimyasını değiştirmeden yapılan yüzey iyileştirmeler, yüzey

kimyasını değiştirerek yapılan yzey iyileştirmeler ve yeni bir malzeme tabakası ekleyerek yapılan yzey iyileştirmeler olarak u alt başlıkta incelenmiştir.

nc bölüm, akımsız nikel banyo bileşenlerine ve görevlerine ayrılmıştır. Bunun dışında kaplama işlemini etkileyen faktörler ve akımsız nikel kaplamanın uygulama alanları anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde, günümüzde geniş kullanım alanı bulunan hipofosfitin indirgediği akımsız nikel fosfor kaplamaların yapısı, fiziksel ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir.

Beşinci bölümde, bu çalışmada üstün özelliklerinden dolayı tercih edilen borlu akımsız kaplamalar araştırılmış, kaplamanın mikro yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri, özellikle sertlik ve aşınma direnci üzerinde durulmuştur. Bunun yanında ısıl işlemin mikro yapı ve aynı zamanda sertlik ve aşınma davranışı üzerine etkisi incelenmiştir.

Altıncı bölüm, akımsız nikel bor kaplamalarda birikme mekanizmalarına ayrılmıştır. Birikme oto katalitik reaksiyonlar sonucu oluştuğu için, kaplamanın özellikleri kimyasal banyodaki bileşenlerin tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Yedinci bölümde, parçacıkların akımsız kaplama banyosuna eklenmesinin yarattığı problemler ve çözüm yolları, aşınma direncine ve yağlamaya yönelik uygulamalar anlatılmıştır. Son kısmında nano boyutta elmas takviyesinin kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Sekizinci bölüm, akımsız Ni-P, Ni-B ve nano kompozit banyoların kurulumu, banyo donanımı, kaplama öncesi farklı numune malzemelerine yapılan ön işlemlere ayrılmıştır.

Dokuzuncu bölüm, oluşturulan akımsız Ni-P, Ni-B ve nano kompozit kaplamaların deneysel olarak incelenmesini kapsamaktadır. Bu kaplamalarda kalınlık, ısıl işlem öncesi ve sonrası mikrosertlik ölçümü, mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Optimum özelliklere sahip kompozit kaplamalar üzerinde Rockwell C testi ve plaka üzerinde top aşınma deneyleri yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir.

En son bölümde ise, elde edilen deneysel sonuçların genel bir değerlendirmesi yapılmış ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak sonuçlar üzerinde tartışılmıştır.

NANO COMPOSITE PLATING

SUMMARY

Electroless nickel (EN) deposition has become commercially important for finishing steel, aluminum, copper, plastics and many other materials. In the electroless deposition process, without the use of an external source of electric current, the required electrons which reduced the metal ions are produced by chemical reaction in solution.

Since the discovery of autocatalytic electroless nickel plating by Brenner and Riddell in 1946, its use has continued to grow because of their remarkable and unique material properties. Major advantages over the electrodeposition process include the formation of a uniform coating whatever the substrate geometry and direct deposition on surface activated nonconductors. Other features are excellent wear resistance with high hardness corrosion resistance, lubricity, solderability, excellent electrical properties.

Reducing electroless nickel by hypophosphite has received widespread acceptance. But in recent years attention has shifted towards borohydride reduced electroless nickel deposits because the borohydride ions is the most powerful reducing agent and borohydride-reduced electroless nickel deposits have higher hardness and superior wear resistance.

In this study, the hardness and wear resistance of electroless Ni-P (for comparison) and Ni-B coatings will be examined. The high lubricity and high heat-tolerant properties of boron with the physical benefits and environmental friendly properties of electroless nickel coatings are combined to provide solutions to many surface-engineering challenges. After doing successful alloy coating, nano size diamond particles (UDD-Ultra dispersive diamond) are added to improve wear resistance and lubricity properties of the coating. Five different suspensions are made and also five different electroless composite Ni-B coatings are obtained. Deposition thicknesses are measured and scanning electron microscope examinations is done. Energy dispersive x-ray spectroscopy is used to determine the chemical composition of the film. The hardness after in as-plated and heat-treated (at 385 °C for 1 hour) conditions are measured. After in heat-treated (at 385 °C for 1 hour) conditions, Rockwell C Test and wear test is done to the hardest coating which is nano diamond composite Ni-B: Örn-5 (5gr diamond surfactant-2) and having a different microstructure coating which is nano diamond composite Ni-B: Örn-2 (1gr diamond-EDTA*EDA surfactant-1) and electroless Ni-P, electroless Ni-B coatings. Consequently, the deposition rate, micro hardness and wear resistance of electroless nickel coatings with phosphorus, boron or particles is evaluated and compared.

The Master of Science thesis consists of ten chapters. The first chapter covers the subject, the historical review of the electroless plating and the scope and objectives of the study.

In the second chapter, modifying the surface processes are mentioned in a general way. These processes are separated three main sections modifying the surface without changing the chemical nature of the substrate, modifying the surface by changing the chemistry of the surface and modifying the surface by adding a layer of material to the surface.

The third chapter is devoted to components of electroless nickel bath and their functions. Apart from that, factors affecting the coating process and the application of electroless nickel plating are explained.

In the fourth chapter, the structure, physical and mechanical properties of electroless Ni-P coatings reduced by sodium hypophosphite is examined.

In the fifth chapter, electroless coating reduced by borohydride is searched because of superior properties of boron. The microstructure, physical and mechanical properties, and especially hardness and wear resistance of the coating explained. In addition, the effect of heat treatment on microstructure and also hardness and wear resistance of coatings are evaluated.

The sixth chapter is devoted to deposition mechanism in electroless nickel-boron coatings.

In the seventh chapter, the problems of particles addition to the electroless coating bath and solution ways mentioned. Wear resistance and lubricity applications explained, too. In the last section, the effects of nano sized particles addition on the properties of coating and bath are discussed.

The eighth chapter is devoted to preparation of electroless Ni-P, Ni-B and nano composite baths the equipment of bath, pretreatment of various substrate materials.

The ninth chapter covers experimental examine of different electroless coatings. These are electroless Ni-P, electroless Ni-B and composite Ni-B coatings with different nano diamond suspension addition. Thickness and in as-plated and heat treatment conditions micro hardness measurements and microstructure examinations are done. The optimum properties having nano composites are chosen and Rockwell C test ball-on-flat wear test is done on them. The experimental results of coatings are given in this chapter

In the last chapter the experimental results evaluation is done. The results are discussed and compared with literatures.

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla gelişen teknolojinin isteklerini karşılayabilmek için üstün özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu üstün özellikleri elde edebilmek için birden fazla malzemenin belirli özellikleri bir araya getirilmelidir. Ancak en iyi özellikler elde edilirken ekonomik olması da göz ardı edilmemelidir. Bu yüzden malzemenin bütün kütesini iyileştirmeye çalışmak yerine sadece yüzey özelliklerini değiştirerek malzemeye üstün fiziksel, tribolojik ve kimyasal özellikler kazandırılabilir. Örneğin, sürtünme ve aşınmanın söz konusu olduğu parçalarda akımsız metal biriktirme yöntemiyle parçanın kritik yerlerini kaplayarak, çalışma ömrü arttırılabilir.

Son yıllarda nanoteknoloji en çok ilgi gören bilimlerdenidir. Malzeme bileşenlerinin nano boyutta olması malzemenin mekanik, kimyasal, optik, manyetik, elektrik özelliklerinde ciddi değişimlerin meydana gelmesini sağlamaktadır. Nanokompozit kaplamalar yüksek sertlikleri ve aşınmaya karşı daha dirençli yapısıyla günümüz teknolojisinin gelişen ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir.

Bu çalışmada, nanokompozit kaplama akımsız yöntem kullanılarak oluşturulmuştur.

1.1 Akımsız Kaplamanın Tarihçesi ve Gelişimi

Akımsız kaplama terimi ilk defa Brenner tarafından ortaya atılmıştır. Kastedilen şey; bir kimyasal indirgeyici vasıtası ile bir metal bileşiğin bir malzeme üzerine biriktirilmesi, kaplanmasıdır.

1844' te Wurtz, nikel tuzu çözeltilerinden, hipofosfit ile indirgeme yaparak metalik nikeli ayırdı. Bundan sonra bu reaksiyonla çok defa uğraşıldı ama bu tür reaksiyonlarda sadece toz şeklinde nikel çökelekleri elde edildi. Bretau ve Roux gibi birkaç araştırmacı parlak kaplamalar elde ettiler fakat kaplama reaksiyon kabının tüm yüzeyinde oluştu. Bu çalışmaların hiçbiri pratik uygulamalara öncülük edemedi ve hafızalardan silindiler.

1946 yılında Brenner ve Riddel ilk defa, hipofosfitin indirgeyici madde olarak kullanıldığı akımsız bir nikel kaplama teknolojisini geliştirdiler. Bu yöntemde belirli

yüzeylerin katalitik aktivasyonuna göre istenilen nikel kaplama uygulanılabiliyordu. Daha sonraki senelerde sayısız yöntem tipleri geliştirildi. Bunlardan Kanigen yöntemi 1952' den beri geniş ve sürekli büyüyen bir kullanım alanına sahip oldu [6].

Bir taraftan hipofosfitli işlem gelişirken, diğer taraftan akımsız nikel kaplama için uygun indirgeyici maddeler arandı. 70' lerin sonunda sodyum borohidritin indirgeme maddesi olarak kullanıldığı "Nibodur" adı altında yeni kaplama banyoları ortaya çıktı.

1942 yılında H.J. Sclesinger tarafından ilk defa sodyum borohidritin sentezi yapıldı ve NaBH_4 bileşiğinin özellikleri incelendiğinde, birçok sayıda metal tuzlarını elementel metale indirgemeye kabiliyeti olduğunu bulmuştur. Nikel olması durumunda metal borid oluştuğunu da gördü.

1957–1958 yılları içinde ilk olarak ABD' de Dupont ve Almanya' da Bayer firmaları birbirinden bağımsız olarak, sodyum borohidrit ile nikel tuzu çözeltilerinden metalik yüzeyler üstünde teknik ve kullanılabilir nikel bor kaplaması gerçekleştirdiler. Bu yeni yöntemin ayrıntıları 1965 yılında açıklandı.

1.2 Çalışmanın Kapsamı ve Amacı

Dekoratif ve fonksiyonel amaçlar için numune yüzeyinin özelliklerini değiştirmek önceden beri uygulanan bir yöntemdir. Bunun için kimyasal veya elektrokimyasal yöntemle numune yüzeyinde metal iyonlarını indirgeyerek, metal alaşımlarını kaplama veya biriktirme işlemi uygulanır. Özellikle ticari açıdan anlamı (önemi); hem metal hem de aktifleştirilmiş metal olmayan numune yüzeylerinde metal/metal alaşımlarını biriktirip kaplama oluşturarak sertlik, korozyon ve aşınmaya karşı direnç gibi yüzey özelliklerini yükseltmektir.

Çalışmanın başlangıç aşamasında akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan farklı çeşitte indirgen maddeleri incelenmiştir. Bu banyolar içinden geniş kullanım alanı bulunan hipofosfitin indirgediği banyolar ve özelliklerinden ötürü günümüzde dikkatleri üzerine çeken borohidritli banyolar üzerinde durulmuştur. Sodyum borohidritin indirgediği akımsız nikel kaplamalar, sodyum hipofosfitin indirgediği birikintilerden daha üstün özelliklere sahiptir. Temel avantajı yüksek aşınma direncine sahip daha sert kaplama elde edilebilmesidir. Ni-B kaplamalar sütunsal tane yapısından dolayı adhezif aşınma koşulları altında yağlayıcıları tuttuğu için daha

kullanışlı olmaktadır. Karşılaşılan en büyük problem ise borohidrit indirgeme maddesinin yüksek reaktivitesinden dolayı banyoyu dengede tutma zorluğudur. Hem literatürde yapılan çalışmalar incelenerek hem de hazırlık çalışmaları yapılarak optimum özellikler veren banyo konsantrasyonu oluşturulmuştur.

Bundan sonraki aşamada çözünmeyen nano boyutta parçacıklar çözeltiye eklenerek kaplamayla birlikte birikmesi sağlanmıştır yani akımsız kompozit kaplama banyosu oluşturulmuştur. Çözünmeyen parçacık olarak 5 nm boyutunda ultra saçınımlı nanoelmas (UDD) tercih edilmiştir. Nanoelmasın geniş yüzey alanından dolayı banyoya eklenmesi banyo kararlılığını önemli ölçüde etkilemiştir. Çünkü bu eklemeyle yeni yük miktarı geleneksel yöntemle tercih edilen banyo yükünün yaklaşık olarak 800 katıdır. Bu durumun üstesinden gelmek için parçacıklar farklı surfactantlar ile yeterince ıslatıldıktan sonra banyoya eklenir. Bu özel işlem, elmasın özelliklerini, parçaların yüzeyine pratik ve son derece ekonomik bir şekilde verme imkânı sağlamaktadır. Bu sayede:

- olağanüstü aşınma direnci
- yüksek sertlik
- korozyon direncinde artma
- karmaşık geometrilere mükemmel uyum
- ısı geçişinde iyileşme
- tüm metal ve alaşımlara uygulanabilme
- parçaların bütün ya da kısmi yüzeylerine uygulanabilme

gibi özellikler kazandırarak parçaların ömürlerinin artmasına aşınan parçaların değiştirilmesi ile ilgili bakım sürelerinin en aza indirilmesine imkan sağlamaktadır. Bu tozlar sayesinde tabakaların malzemelere tutunmasının iyileştiği, porozitenin oluşmadığı ve buna bağlı olarak korozyon direncinin arttığı, kaplama banyosunda metal iyonlarının birikmesinin hızlandığı ve parçaların servis ömürlerinde önemli artışların olduğu gözlenir.

Bu çalışmada, farklı çeşitte akımsız nikel banyoları oluşturulmuştur: akımsız Ni-P, hazır formülasyonu piyasada bulunmayan Ni-B ve 8 farklı süspansiyonla oluşturulan akımsız kompozit kaplama banyoları. Başarılı kompozit kaplama yapılabilen 5 farklı nano elmas takviyeli akımsız kompozit banyoları, Ni-P ve Ni-B banyolarında çelik

numuneler (St37) kaplanmıştır. Kaplanan numuneler üzerinde kalınlık ve ısıtıl işlem öncesi ve sonrası sertlik (MicroVickers) ölçümleri yapılmıştır. Optimum özelliklere sahip kaplamaların mikro yapısı taramalı elektron mikroskopunda incelenmiş kimyasal bileşimleri ise EDS analizleriyle belirlenmiştir. Akımsız Ni-P, Ni-B kaplamalar ile sertlik değeri en yüksek olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) ve mikroyapısı diğer kaplamalardan farklı olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1) kaplamalarına ısıtıl işlem sonrası standart Rockwell C yapışma testi uygulanmıştır. Kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemek ve karşılaştırmak için plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde, Oscillating Tribotester cihazı kullanılarak, aşınma deneyleri yapılmıştır. Kaplamaların sürtünme katsayılarının zamana bağlı değişim grafikleri çizilmiş ve ortalama sürtünme katsayıları bulunmuştur. Aşınma izlerinin boyutları yüzey profilometresi kullanarak belirlenmiştir. Kaplanmış numunelerin aşınma izleri taramalı elektron mikroskopunda, aşındırıcı olarak kullanılan toplarda oluşan izler ise optik mikroskopta incelenmiştir. Elde edilen bütün sonuçlar karşılaştırılarak tablolar ve grafikler yardımıyla yorumlanmıştır. Son olarak, elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

2. YÜZEY İYİLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Numune Yüzeyinin Kimyasını Değiştirmeden Yapılan Yüzey İyileştirmeler

Bu bölümde numune yüzeyinin doğal kimyasını değiştirmeden yüzeyde yapılan iyileştirme yöntemleri incelenecektir. Bu yöntemler ısı ve mekanik işlemler olarak iki ana başlık altında toplanmıştır.

2.1.1 Isıl İşlemler

İş parçasına yoğun, yani birim zamanda içeri doğru iletilenden daha fazla ısı vererek yüzeyde bir ısı yığılması yaratılabilir. Böylece kısa sürede (saniyeler mertebesinde) ostenit alanına ısınan belli kalınlıkta bir tabaka hızlı soğutma sonucu martenzite dönüşür [1].

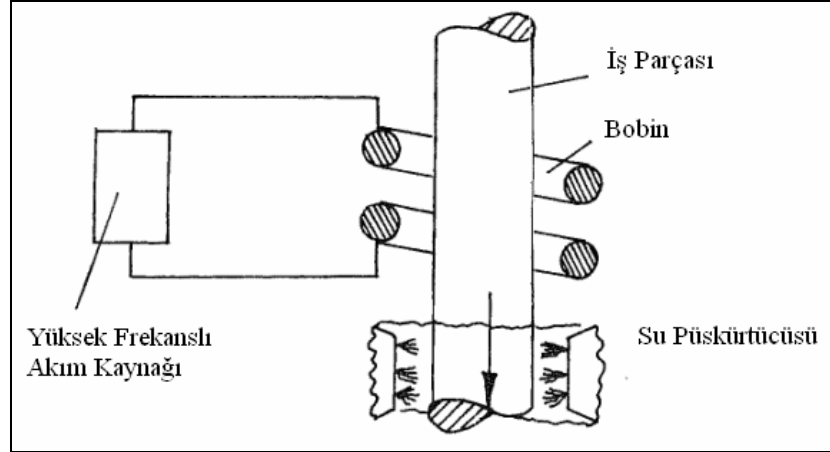
Bu tür işlemler bileşimi değiştirilmeden su verme yoluyla yeterince sertleşebilen, çeliklere ve dökme demirlere uygulanır. Örneğin % 0.35–0.60 C' lu alaşımsız veya alaşımlı ıslah çelikleri ile martenzitik paslanmaz çeliklerde elde edilen sertlik karbon miktarına göre 50–64 RC arasında değişir. Kır, temper ve sfero dökme demirlerde 45–50 RC arası sertliğe ulaşılır [1].

Parçanın tamamını ısıtmak yerine sadece yüzey etkilenmektedir. Sonuç olarak, tokluk gibi kütleli özellikler değişmemekte ve parça çarpılmaları en aza indirilmektedir. Yüzey ısıtma işlemleri; indüksiyon, alev, lazer ve elektron ışımasıyla sertleştirme teknikleri kullanılarak uygulanabilmektedir.

2.1.1.1 İndüksiyonla sertleştirme

Değişken manyetik alan içerisinde bulunan bir iletken parçada elektrik akımı indüklenir. Parça, elektrik direncinden ötürü (joule etkisiyle) ısınır. Frekans yükseldikçe söz konusu akım parçanın yüzeyine yaklaşır. Böylece malzemeye bağlı olmayan frekansı değiştirerek ve yeterli güç vererek bir parçanın tüm kesitte veya yüzeysel olarak ısıtılması mümkündür.

Su soğutmalı indüksiyon bobini kullanılarak yüzey ısıtılır. Akım kaynağı olarak trafo (max. 500 Hz.), motor jeneratör (max. 10 kHz.), transistorlu devre (max. 50 kHz.) ve vakum tüplü titreşim devreleri (max. 5 MHz.) kullanılır. İndüksiyonla yüzey sertleştirme şematik olarak Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



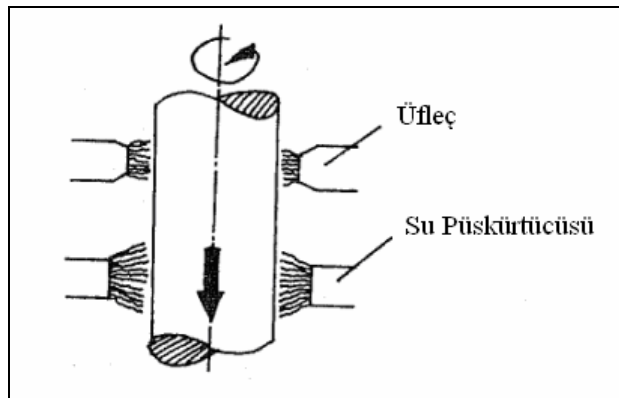
Şekil 2.1: İndüksiyonla Isıtmanın Şeması

Belli bir frekans için kabuk kalınlığı; verilen güç artıp, süre kısaldıkça azalır. Kabuk kalınlığı genellikle 10 kHz’ e kadar 1.5–6 mm, daha yüksek frekanslarda 0.25–1.5 mm arasında değişir.

Sertleştirilen parçalar ikinci düşük güçlü bir bobinle veya fırında temperlenebilir [1]. Bu işlem yüksek doğrulukla otomatik kontrol edilebilir.

2.1.1.2 Alevle sertleştirme

İndüksiyonla sertleştirmeden en önemli farkı ısıtmanın yüksek güçlü yakıcı (oksijen, hava), yanıcı gaz (asetilen, propan, doğal gaz vb.) üfleçleri ile yapılmasıdır [1].



Şekil 2.2: Alevle Sertleştirmenin Silindirik Parça için Şematik Görünüşü

Oksiasetlen alevini yerel olarak uygulayarak (çoğunlukla elle) alevle sertleştirme gerçekleştirilir (Şekil 2.2). İşlem çok iyi kontrol edilememesine rağmen, karmaşık şekilli parçaların özel alanlarına (aşınmaya karşı direnç gerektiren) uygulamak için ideal bir yöntemdir [2].

Isıtma süresi genellikle 10–60 saniye, kabuk kalınlığı 1–6 mm arasında değişir. 1 mm’ den ince kabuklar için elverişli değildir. Yatırım maliyeti indüksiyona göre çok azdır [1].

2.1.1.3 Lazerle sertleştirme

Numune yüzeyi odaklanmış lazer ışınıyla taranır. Lazerin hareketiyle ısıtılan bölgeler, numune ana kütesine doğru olan ısı iletimi ile hızla soğur. Böylece yüzeydeki malzemenin yapısı değişir. Yüzey boyunca yapılan ışın taramasının oluşturduğu dar iz ile sertlik artırılır. Her bir çizgi bittikten sonra lazer ışını parça üzerinde küçük hareketlerle yan taraflara doğru hareket ettirerek, numunenin tüm yüzeyi ya da seçilmiş belli bir kısmı sertleştirilebilir.

Lazer ışınının kullanılmasının avantajı; numunenin bütünü yerine metalde ki hassas alanlara ısı işlem uygulanabilir. Lazerle ısı işlem sonucunda değeri artan mekanik özellikler metal veya alaşımın özellikli bileşimine bağlıdır. Lazerle sertleştirme, minimum seviyede deformasyon ve çatlak ile aşınmaya karşı yüksek direnç sağlamaktadır [2].

2.1.1.4 Elektron ışını

Elektron ışınıyla sertleştirme yöntemi lazer ışınıyla sertleştirmeye benzerdir. Isı kaynağı yüksek enerjili elektronlardır. Işın elektromanyetik bobin kullanılarak elle hareket ettirilir. İşlem kolayca otomatikleştirilebilir fakat elektron ışınlarının havaya dağılımına engel olmak için vakum şartları altında kullanılmalıdır. Lazer ışınıyla sertleştirmede olduğu gibi yüzey derinlik ve konum açısından hassas bir şekilde sertleştirilebilir [2].

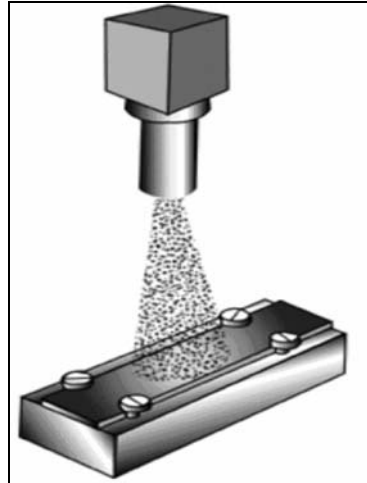
2.1.2 Mekanik İşlemler

Mekanik işlemler bilye püskürtme, patlama ile sertleştirme veya özel işleme yöntemleri ile numunede deforme olmuş tabaka oluşmasını sağlayan soğuk işlemleri içerir. Yüzeyde plastik şekil değişimi meydana getirerek, buna bağlı pekleşme ve

basma iç gerilmeleri yaratılması ilkesine dayanır. Sonuç olarak biriktirilen basma enerjisi artar ve aynı zamanda sertlik, yorulma ve gerilmeli korozyon direnci de artırılmış olur [2].

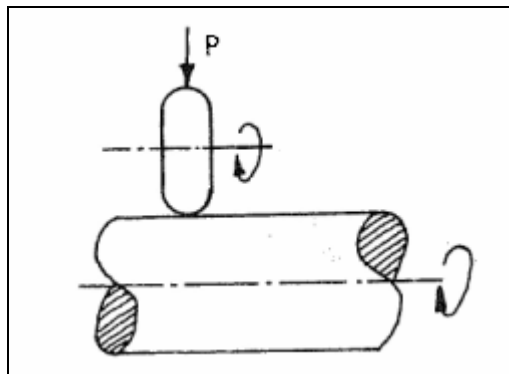
2.1.2.1 Bilye püskürtme

Bilye püskürtme (bilyeli dövme, shot peening); küre şeklinde, küçük ve dövülecek malzemelerden daha sert malzemelerden imal edilmiş bilyelerin işlem görecekt parça üzerine kontrollü şekilde püskürtülerek yüzeyde sınırlı plastik deformasyon oluşturulma işlemi olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.3). Bunun sonucu işlenen parçanın yüzey sertliği pekleşme dolayısıyla artarken yüzey kalitesi değişmektedir. Yaygın kullanılan bilye malzemeleri dökme çelik, dökme demir, cam, paslanmaz çelik ve seramiktir.



Şekil 2.3: Bilye Püskürtme Prosesi [3]

2.1.2.2 Yüzey haddeleme



Şekil 2.4: Haddeleme ile Silindirik Yüzey Sertleştirme

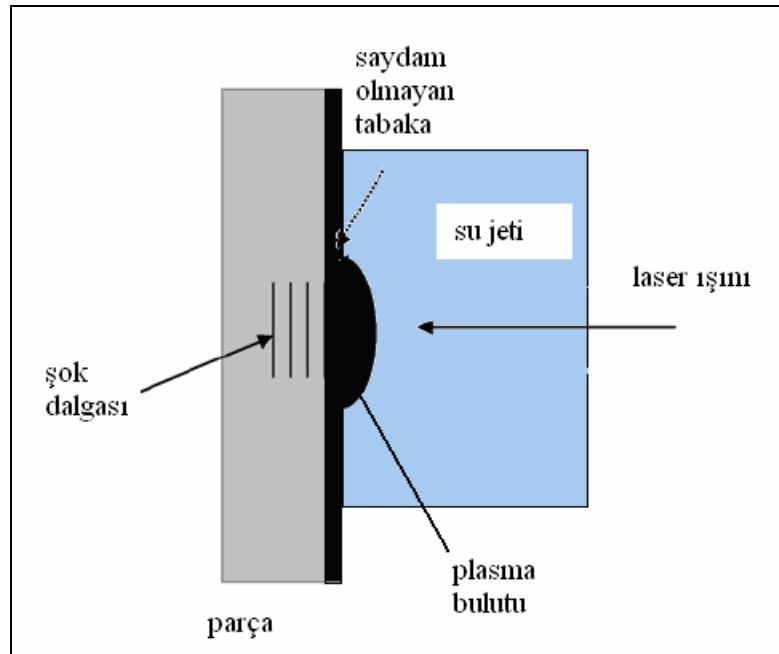
Klasik yüzey haddeleme işlemi uygulayarak yüzeyde plastik şekil değişimi buna bağlı olarak basma artık gerilmeleri oluşturma prensibine dayanır (Şekil 2.4).

2.1.2.3 Patlama ile sertleştirme

Parça yüzeyine yayılan patlayıcının tutuşturulmasıyla 2–3 saniyede 350000 atü' ye ulaşan bir basınç dalgası etki eder. Böylece parçanın boyutlarında ve şeklinde önemli bir değişiklik olmadan çok büyük sertlik artışları elde edilir [1].

2.1.2.4 LAZER şoku ile ezme

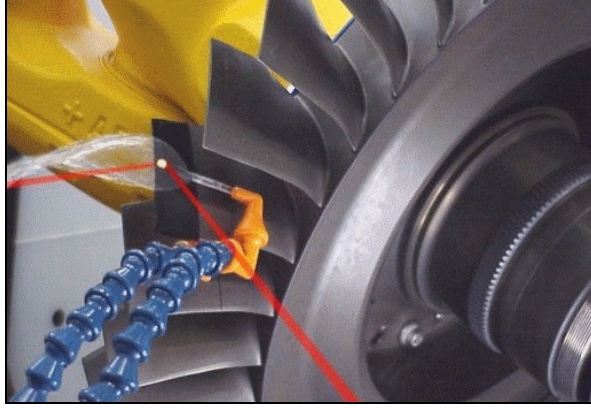
Bir başka mekanik yüzey iyileştirme yöntemi olan LAZER şoku ile ezme (LAZER shock peening) işleminde, yüksek enerjili lazer ışını kullanılmaktadır. Proses öncesi saydam olmayan bir tabaka yüzeye sürülmektedir. LAZER ışını parçaya yönlendirildiğinde parça yüzeyine su püskürtülmektedir. LAZER yüzeye önceden sürülmüş olan saydam olmayan tabakaya çarpmakta ve ilerleyememektedir. Bu durum orada bulunan suyun buharlaşmasına neden olmaktadır. Oluşan buhar tabakası LAZER ışını içerine çekmekte ve hızla büyüyen bir plazma bulutu oluşturmaktadır (Şekil 2.5, Şekil 2.6).



Şekil 2.5: LAZER Şoku ile Ezme

Oluşan bu plazma bulutu parça yüzeyi sınırlandırıldığından yüksek basınç dalgaları oluşmakta ve bu yüksek basınç dalgaları malzemeye yayılmaktadır. Şok

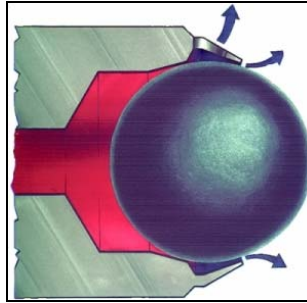
dalgalarından dolayı oluşan gerilme malzemenin akma noktasını geçince malzeme akmaya başlamakta ve parça yüzeyi deforme olmaktadır ve proses sonrası parçada basma artık gerilme hali oluşmaktadır [4].



Şekil 2.6: LAZER Şoku ile Ezmenin Türbin Kanadına Uygulanması

2.1.2.5 Bilyeli perdahlama

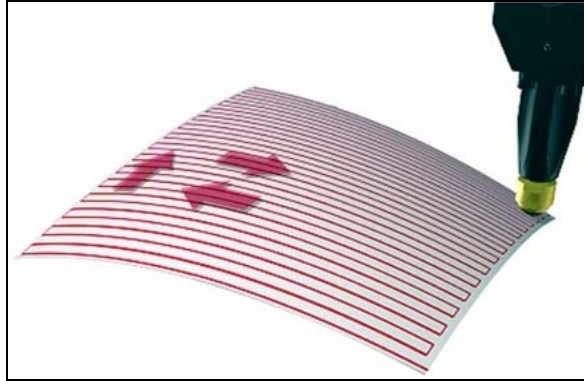
Bilyeli perdahlama işleminde parça yüzeyini deforme etmek için tek adımda serbest dönerek hareket eden bilye kullanılmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Bilyeli Perdahlama

Bilyeli perdahlama takımının belli bir yörüngeyi takip etmesi sağlanarak yüzeyin perdahlamasını sağlanmaktadır (Şekil 2.8). Sıvı yardımıyla sağlanan sabit basınç ile bilyenin parça yüzeyinde her yönde serbestçe hareket edebilme kabiliyeti kazandırmaktadır. Topun içinde bulunduğu tutucu ile herhangi bir temasının olmaması hareket açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Sistemde sürekli sıvı (bor yağlı su) beslemesi olduğundan proses esnasında oluşan sıcaklığın uzaklaşması için ek bir sisteme ihtiyaç duyulmamaktadır. Ayrıca bu sıvı uygulama esnasında ortamda yağlayıcı olarak görev yaparak işlemin düşük sürtünmeli olmasını sağlamaktadır.

Yöntemin uygulandığı parçaların yüzey sertliğini arttırmakta korozyon ve yorulma dayanımlarını iyileştirmektedir [4].



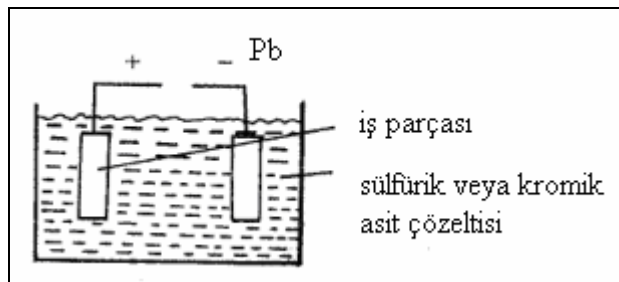
Şekil 2.8: Bilyeli Perdahlamada Takımın Yüzeyde İlerlemesi

2.2 Numune Yüzeyinin Kimyasını Değiştirerek Yapılan Yüzey İyileştirmeler

Bu durumda, yeni elementler yüksek sıcaklıklarda yüzeye doğru yayılır. Böylece, dış tabakanın bileşimi ve özellikleri değiştirilir.

2.2.1 Anotlama (Oksitleme)

Alüminyum alaşımları ana malzemeden daha sert ve aşınmayı azaltan oksit filmi oluştururlar (eloksal). Bu durumda, sert anodik işlem 0 °C civarında oksitleme asitinde (sülfürik veya kromik asit çözeltisi) uygulanır (Şekil 2.9). Böylece, korozyona karşı koruma sağlayan 500 µm kadar kalınlığı artmış oksit tabakası oluşturulabilir [2].

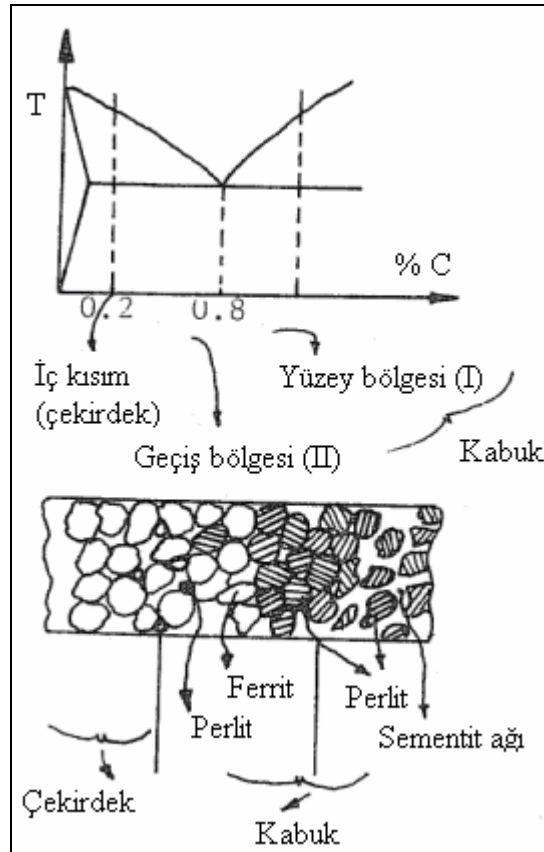


Şekil 2.9: Alüminyumun Anodik Oksitlenmesi

Çeliklerde oksitleyici asitler içinde veya havada ısıtıp yağa daldırarak karartma işlemi yapılabilir [1].

2.2.3 Karbürleme (Sementasyon, Karbürizasyon, Karbonlama)

% 0.1–0.25 C' lu alaşımlı veya alaşımsız çeliklerin yüzeyine yüksek sıcaklıkta genellikle östenit alanında karbon yayındırma işlemidir. İşlemin östenit alanında yapılmasının nedeni karbon östenitte fazla miktarda çözünür, böylece yüzeye verilen karbon miktarı artar (yüzeydeki karbon oranı % 0.8–1.2 düzeyinde yükseltilir). Dolayısıyla parça bu durumda oda sıcaklığına soğutulursa, yüzeyde birkaç milimetreyi geçmeyen bir tabakada karbür miktarının büyük ölçüde arttığı görülür. Böylece çeliğin mikro yapısı yüzeyde ötektoid (üstü) olarak başlar (I), bir geçiş bölgesinden sonra (II) malzemenin esas az karbonlu yapısı (çekirdek) gelir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Normalize Durumda Çeliğin Karbonla Değişen İç Yapıları

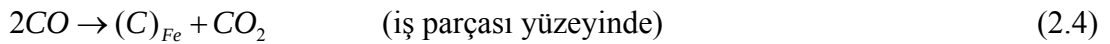
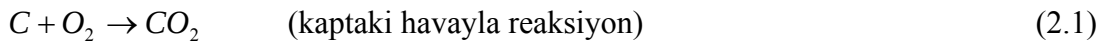
Karbürleme işlemi sonucundaki sertlik artışı yeterli gelmediği için kabuk bölgesindeki mikro yapıyı martenzite dönüştürmeye ihtiyaç duyulur. Bunun için karbürlemeyi su verme izler.

Su verme sırasında çatlama tehlikesini azaltmak için yüzeydeki karbon bileşiminin alt sınırını % 0.8 dolayında gerçekleştirecek ortamın karbon potansiyelini ve

sıcaklığını uygun şekilde ayarlamak gerekmektedir. Kabuk kalınlığı kesin olarak tanımlanıp, bu kalınlığı elde etmek için gerekli tutma süresi belirlenmelidir.

2.2.3.1 Katı karbürleme

Kapaklı çelik kutu; odun kömürü ve % 10–20 karbonat ($BaCO_3$, $NaCO_3$) karışımıyla doldurulur. İş parçası bu karışıma gömülmeden önce yağ, tufal ve kirden temizlenmelidir. Karbürlenmesi istenmeyen yerler bakır kaplanabilir veya gömme sırasında nötr maddelerle örtülür. İş parçası karışım içine gömülerek fırında ısıtılır ($815\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bu sırada meydana gelen reaksiyonlar:



Açığa çıkan atomsal karbon malzemeye (Fe) difüz eder ve CO_2 ' de tekrar reaksiyona girer. Bu reaksiyonlar kömür ($C_{\text{kömür}}$) tükenene kadar devam eder. Görüldüğü üzere karbon doğrudan katı durumda değil, gaz fazında olan karbon monoksitin üzerinden oluşmaktadır. İşleme katı karbürleme denilmesinin nedeni, karbon monoksitin elde edilmesini sağlayan maddenin, kömürün, katı olmasıdır.

Karbürleme derinliği $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 30 saat bekleme süresi ile 3 mm' ye ulaşılabilir.

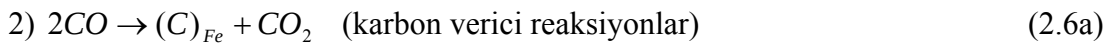
2.2.3.2 Sıvı karbürleme

Karbon potansiyeli olan tuzlar seçilir. Banyolar çoğunlukla siyanür içerir ($NaCN$). Dolayısıyla çeliğe işlem koşullarına bağlı olarak hem karbon hem de azot verilebilir. Isı iletimi daha kolay olduğundan istenilen sıcaklığa erişme ve işlem daha kısa zamanda gerçekleştirilir. Gaz karbürlemeden daha kolay (hızlı) ancak daha tehlikelidir [5].

2.2.3.3 Gaz karbürleme

Gaz içindeki karbürlemede, karbon verici olarak öncelikle karbonlu hidrojenlerden yararlanılır. Sızdırmaz şekilde yapılmış bir fırına çoğunlukla dışarıda hazırlanmış “taşıyıcı gaz + % 5–10 metan (CH₄) veya propan (C₃H₈) karışımı” gönderilir. Taşıyıcı gaz eksik yanma ürünü olarak CO, H₂, H₂O, CO₂, N₂ gibi bileşenlerden meydana gelir. Böyle bir seyreltme yapılmazsa iş parçası üzerinde ve fırın içinde aşırı serbest karbon is olarak birikebilir. Bu hem karbürleme işleminin homojenliğini bozar, hem de fırının metalsel parçalarına ve refrakterlerine zarar verir. Küçük fırınlarda sıvı karbonlu hidrojen (saf benzol, oksijen içeren alkol gibi) doğrudan fırın içindeki bir levhaya damlatılarak buharlaştırılabilir. Böylece gaz hazırlama donatımına gerek kalmaz; ancak fazla is oluşabilir.

Gaz karbürlemede başlıca reaksiyonlar şunlardır:







Bu yöntemde fırına hava sızmasına karşı küçük bir (+) basınç (5-10 mm su sütunu) sağlayacak şekilde besleme yapılır. Kullanılmış atık gazlar fırının üzerindeki borulardan çıkarken yakılır. Ancak bu yanma (+) basıncın kanıtı değildir (sıcak gazlar yükselir, alttan hava emilebilir). Başlangıçta süpürme için taşıyıcı gaz fazla verilir. Sıcaklığın yanında fırın atmosferi de otomatik olarak kontrol edilir. Ayrıca

işlemin uniform şekilde gerçekleşebilmesi için parçaların önceden çok iyi temizlenmesi ve fırın içinde kuvvetli dolaşım (sirkülasyon) sağlanması zorunludur.

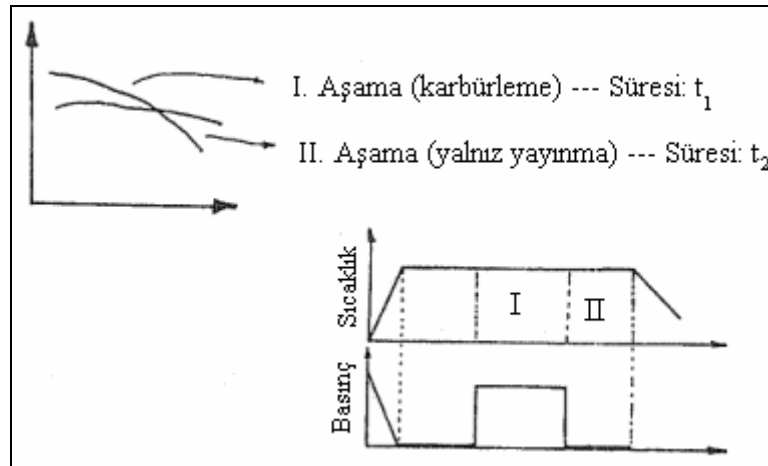
Sıcaklık 900–980 °C arasında çoğunlukla 925 °C seçilir. Bu oldukça hızlı bir karbürlemeye karşılık, fırın donatımına fazla zarar vermeyen bir sıcaklıktır. Derin karbürlemede üst sıcaklıklara gidilir. Kabuk kalınlığı azaldıkça toleransın daha dar tutulması gerektiğinden düşük sıcaklıkta çalışmak yani olayı yavaşlatmak uygundur. Isı iletiminin katı ortama göre daha iyi olması nedeniyle parçanın istenen sıcaklığa getirilmesi çabuklaşır.

925 °C’ de 3 mm’ lik karbürleme derinliğine 20 saatte ulaşılabilir. Karbürlenmesi istenmeyen yerler bakırla kaplanır (süpürme iyi yapılmazsa bakır oksitlenerek etkisizleşir).

Sıcaklık arttıkça fırın askılarının yük taşıma kapasitesi düşer. Gaz karbürlemede patlama ve zehirlenme tehlikesine karşı alınacak önlemlere özen gösterilmelidir.

2.2.3.2 Vakum karbürleme

Vakumda ve yüksek sıcaklıkta (980 °C–1050 °C) yapılan bir gaz karbürlemedir. 0.1 mmHg vakumda parçalar ısıtılır. Böylece parça yüzeyi de temizlenmiş olur. İçeriye metan veya propan gazı verilerek basınç 300 mmHg’ ya çıkarılır. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılabilir. Yüksek karbon potansiyeli ile çalışılır (I. Aşama). Sıcaklık sabit tutularak basınç tekrar 0.1 mmHg vakuma düşürülür. Karbon gradyanı sadece yayınma ile değişir çünkü içeri karbon verilmemektedir (II. Aşama).



Şekil 2.11: Karbürlemede Aşamalara Göre Karbonun Yayınması (Yüzeyden İçeri Doğru Karbon Derişikliği)

Belirli sıcaklık için uygun süreler seçilerek istenilen kabuk derinliği ve yüzeydeki karbon derişikliği elde edilir.

Yüksek işlem sıcaklığından dolayı gaz karbürlemeden daha hızlıdır. Vakum uygulamasında dolayı parçaların kabaca temizlenmesi yeterlidir. Dezavantajı vakum pompası gerektirmesidir.

2.2.4 Karbonitrürleme

Bu işlem ile çeliğe karbürlemedekinden daha az karbon (~ % 0.6–0.7) fakat önemli miktarda azot da (~ % 0.2–0.3) verilir. Oluşan nitrürlerin katkısıyla, su vermeden sonra eğe sertliğindeki kabuk genellikle karbürlemeden daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede elde edilir. Östenitte çözünen azot kritik soğuma hızını düşürdüğü için yağ hatta gazla soğutma dahi martenzitik yapının meydana gelmesini sağlar (çarpılma ve çatlama etkisini azaltmak için yavaş soğutma yararlıdır). Temperleme dayanıklılığı, yani sıcaklık etkisiyle çok yumuşamama fazladır. Ancak kabuk kalınlığının üst sınırı ~0.75 mm' yi geçmez. Karbon oranı % 0.25' den küçük çelikler dışında orta karbonlu çeliklerde (% 0.35–0.50) karbonitrürlenebilir. Böyle bir ortamda östenitleyip su verme yeteri kadar tok bir çekirdek ve aşınmaya dayanıklı kabuğu bir arada sağlamış olur.

2.2.4.1 Sıvı karbonitrürleme

Düşük sıcaklıktaki sıvı karbürlemeye benzer. Ancak verilen azot miktarını yükseltmek için siyanat oranının artırılması gerekir. % 30 siyanür içeren taze banyo yaklaşık 12 saat 700 °C' de yaşlandırılır. Yani üstü örtülmeyen banyoda



reaksiyonuyla yeteri kadar siyanat meydana gelmesi sağlanır.

Bundan sonra asıl işlem 760 °C–850 °C gerçekleştirilir.

2.2.4.2 Gaz karbonitrürleme

Gaz karbürlemede kullanılan atmosfere % 2–12 amonyak katılarak çoğunlukla 790 °C–850 °C arasında yapılır. Gaz halindeki amonyanın sıcak iş parçası yüzeyinde



olarak ayrışmasıyla çeliğe karbonun yanında azotta verilmiş olur. Sıcaklık aralığının altında çalışılıp östenit+ferrit ($\alpha+\gamma$) bölgesine fazla girilirse, ferritte karbonun çok az çözünebilmesinden dolayı çeliğin, yapısına karbon alması güçleşir. Sıcaklık aralığının üstüne çıkılırsa parçanın su verme sonucu çarpılma dışında amonyağın molekül azot ve hidrojene ayrışması ağırlık kazanır.



Azot molekülleri de malzemeye giremediği için nitrürleme etkisi zayıflayarak ortadan kalkar.

Azotun nitrür yapma, sertleşme kabiliyetini artırma yararları yanında artık östenit miktarını çoğaltma sakıncası da vardır. Bu nedenle amonyağın gereğinden fazla katılmaması gerekir.

2.2.5 Nitrürleme (Nitrürasyon)

Genellikle çeliklere 400 °C–570 °C sıcaklık aralığında, azotu yalnız olarak veya çok az miktarda karbonla bir arada yayındırma işlemidir.

Demir nitrürler çok gevrek olduğu için azota kimyasal ilgisi demirden daha fazla olan ve ince nitrür oluşturan elementlerle alaşımlandırma yapılır. Bu elementler: Al, Cr, Mo, V. Örneğin % 1 Al, % 1 Cr veya % 2 Cr, % 0.2 Mo, % 0.15 V içeren % 0.25–0.40 C’ lu ıslah çeliklerinden başka, paslanmaz çelikler, uygun bileşimli takım çelikleri, hatta dökme demirler de nitrürlenebilir.

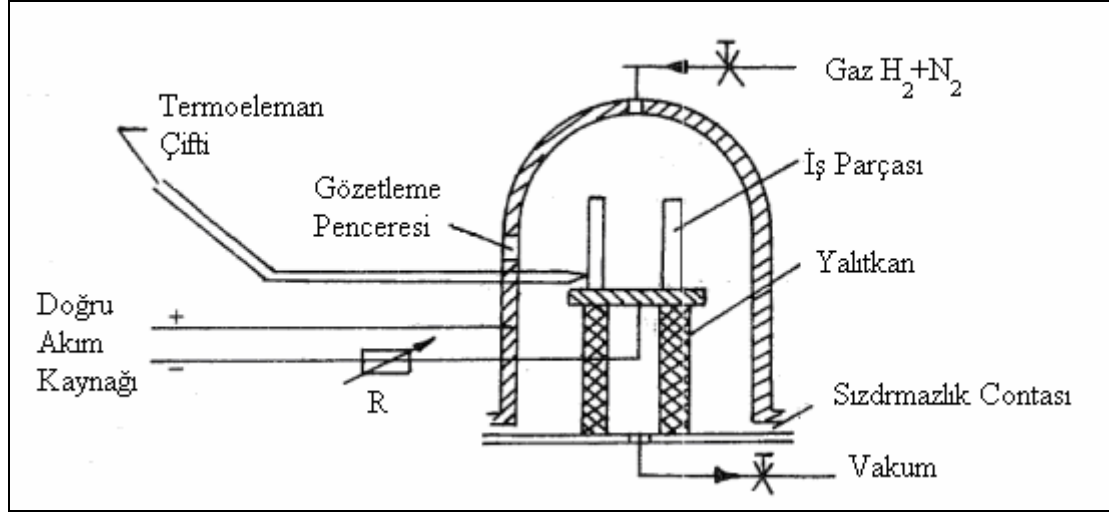
Nitrürleme, karbürlemeye göre daha sert (1000–1200 HVN) ancak daha ince (<1 mm) kabuk veren bir yöntemdir. Bu nedenle yüksek yüzey basınçlarında kabuk çökme gösterebilir. Dolayısıyla sertleştirilebilir çeliklerin nitrürlemeden önce ıslah edilmesi zorunludur (çekirdek dayanımının artırılması için).

İşlem sıcaklığı düşük olduğu ve su verme gerekmediği için iş parçasında çarpılma karbürlemedekine göre önemsizdir. Parça çoğunlukla nitrürlemeden önce son boyutlarına işlenebilir. Sıvı, gaz, iyon nitrürleme gibi çeşitleri bulunmaktadır.

2.2.5.1 İyon nitrürleme

İyon nitrürlemenin temeli, gazlar içindeki “parıltılı elektrik boşalımı” denilen olaya dayanır. Bu olayda: düşük basınçlı bir gaz içindeki iki elektroda yeterli gerilim

uygulanırsa gaz iletken duruma (plazma) gelir ve sıcaklığında önemli bir artış olmadan bileşimine göre değişik renkte ışık yayar. Basınç ve akım şiddetinin artmasıyla boşalım elektrik arkı şekline dönüşür.

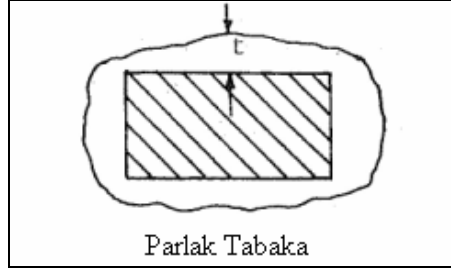


Şekil 2.12: İyon Nitrüleme

Endüstriyel donatım şeması Şekil 2.12’ de görülmektedir. Gaz olarak N_2 , NH_3 , veya N_2 , H_2 karışımı kullanılabilir. Azot ya da amonyak gazı molekülleri 400–600 V’ luk bir elektrik alanının etkisiyle atom ve iyonlarına ayrılır:



Gaz kütlesi iletken yani plazma durumuna gelir. Geçen akımın yoğunluğu $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ (parça yüzey alanı) dolayındadır. (+) elektrik yüklü azot iyonları katot olan iş parçasına hızla çarparak parçayı ısıtır, yüzeyin temizlenmesine yardımcı olur ve bir yandan da demir kafesi içinde çözünürler. Çözünemeyen iyonlar tekrar atom ve molekül durumuna dönüşse bile elektrik alanının etkisiyle iyonlaşmaya devam eder. Böylece dışarıdan sürekli gaz verme ve kullanılan gazı dışarı atma sorunu yoktur. Ayrıca bir ısıtma donatımı gerekmez. Boşalma olayının meydana geldiği, parçaları çevreleyen menekşe parlak ışık tabakası (Şekil 2.13) ile anlaşılır. Parlak tabaka kalınlığı basınca bağlıdır.



Şekil 2.13: Akım Boşalmasının Şematik Görünüşü

2.2.6 Borürleme

İş parçaları toz halindeki bor karbür (B_4C), aktivatör (KBF_4) ve sinterlemeyi önleyici madde karışımı içinde $800\text{ }^{\circ}C$ – $1050\text{ }^{\circ}C$ arasında ~5 saat bekletilir. Demir alaşımlarında meydana gelen demir borürler (FeB , Fe_2B) nitrürlemeden daha yüksek sertliklere (1700–2000 HVN) erişilmesini sağlar. Çok üstün aşınma dayanımına sahip olan tabaka genellikle 0.1 mm’ den incedir. İşlem demir olmayan, örneğin titanyum ve niyobyum gibi metallere de uygulanabilir.

2.3 Yeni Bir Malzeme Tabakası Ekleyerek Yapılan Yüzey İyileştirmeler

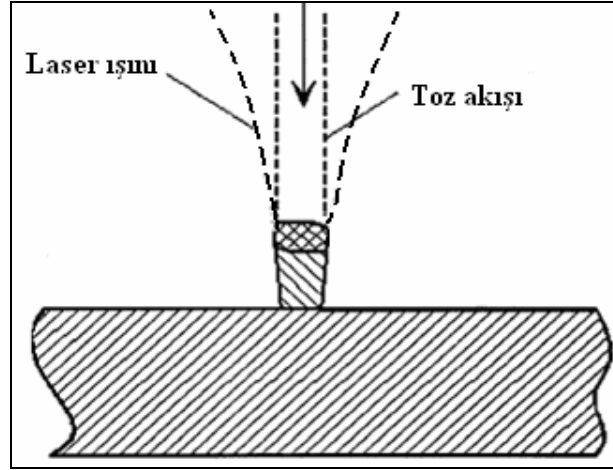
Bu durumda, ana hacimden farklı bir malzeme yüzeye yayılmıştır. İlk iki kategoriden farklı olarak, kaplama/numune ara yüzeyinde net bir sınır vardır ve kaplamanın yapışma kabiliyeti başlıca sorundur.

2.3.1 Lazerle Alaşımlandırma

Bu işlemde yüksek güçte odaklanmış lazer metal kaplamayı ve altında bulunan bir kısım numuneyi eritir. Erime çok kısa zamanda sadece yüzeyde olduğundan malzeme hacmi soğuk kalır. Erimiş yüzey bölgesiyle altındaki katı numune sınırı boyunca yüksek sıcaklık farkı oluşmaktadır. Bu yüzden, hızlı su verme ve tekrar katılaşma oluşmaktadır. Sıvı fazdan bu hızlı su vermeden dolayı; katı çözeltiler, yarı kararlı kristal fazlar ve camsı metal gibi çeşitli kimyasal ve mikro yapısal durumlar devam ettirilmektedir. Alaşımlanmış elementler, atomik yüzeyde yüksek yoğunlaşma farkı veren nanometrik ölçekli kalınlıkta bu kimyasal profillerde yoğunlaşmıştır. Tüm erimiş bölge boyunca bileşim aynıdır yani uniformdur [2].

2.3.2 Lazerle Giydirme

Bu işlem iki şekilde yapılabilir: toz işlemini yerine koyma (Şekil 2.14), toz işlemini üfleme (Şekil 2.15). Birinci durumda, toz halindeki malzeme işlem yapılacak numune yüzeyi boyunca dağıtılır. Sonra lazer ışını toz ve numune üzerinde hareket ettirilir. Yeterli yoğunluktaki ışın ve uygun işlem hızı kullanılarak, ışının konumundaki yüzeye yakın ince bölge eritilir.



Şekil 2.14: Toz İşlemini Yerine Koyma

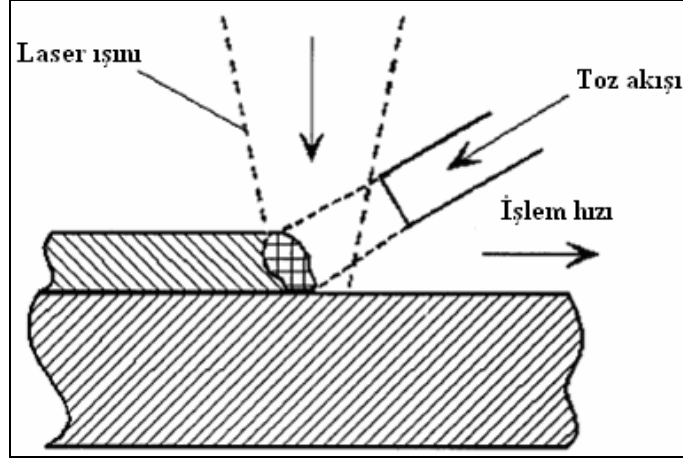
Eğer toz malzemenin erime noktası numunenin erime noktasından büyük olursa toz katı olarak kalır ve sıvı haldeki numune malzemesinin içine batar. Lazer işlem yönünde ileri gittikten sonra numune hacmine doğru olan ısı iletimi ile malzeme tekrar katılaşır ve toz malzeme sonraki kafes içine yerleşir. Aşınmaya ve korozyona karşı direnç gibi belirli numune özelliklerini geliştirmek için kullanılır.

Eğer toz malzemeyle numunenin erime noktaları yakın olursa tozda eridiği için numunenin erimiş yüzeyine karışır. Tekrar katılaşma sonra lazerle alaşımlandırma ile sonlanır.

Son olarak, eğer numune yüzeyindeki toz film oldukça kalınsa, erimiş toz erimiş numune yüzeyine tamamen batamaz fakat ilk yüzeyi kaplar. Bu işlem lazerle giydirme denir ve düşük sertlikteki malzeme yüzeyini yüksek sertlikte iyi aşınma direnci veren tabakayla kaplamada kullanılır.

İkinci durumda, toz halindeki malzeme, ince bir tüpten numune yüzeyine (lazerle giydirmenin yapıldığı) hareket eden odaklanmış lazer ışınına doğru üflenir. Her iki işlem seçeneğinde (toz işlemini yerine koyma, toz işlemini üfleme) lazer ışını

numune yüzeyinde düz bir çizgi boyunca hareket eder. Böylece eklenmiş malzemeyle dar, ince iz oluşturur. İzleri düzenleyerek istenilen alanı oluşturmak mümkündür. Sonuç olarak, eklenen malzeme numune yüzeyindeki tabakaya dâhil edilebilir ve böylece sadece aşınma direnci istenen kısmı işlenir bu suretle malzeme, zaman ve maliyet kazancı sağlanmaktadır [2].



Şekil 2.15: Toz İşlemini Üfleme

2.3.3 Isıl Sprey

Bu işlem; metal, seramik veya metal ve seramik tozlarının karışımını yarı-erimiş duruma ısıtmayı ve numune üstüne yüksek hızda çökeltmeyi içermektedir. Isıl sprej ark, alev veya plazma sprejini kullanmaktadır. Her birinin açık özeti aşağıdadır:

2.3.3.1 Ark sprej

Bu işlemde, bir çift metal tel şeklinde bulunan ham madde elektrik ark araçlarıyla eritilir. Erimiş malzeme sıkıştırılmış hava ile numune yüzeyine püskürtülür. Erimiş sprej yapışık kaplama oluşturmak için numune yüzeyinde katılaşır. Kaplama yüksek porozite ve düşük bağ kuvvetine sahiptir [2].

2.3.3.2 Alev spreji

Bu işlemde; tek tel veya toz şeklinde bulunan ham madde oksijen-yakıtlı gaz aleviyle eritilir. Erimiş malzeme sıkıştırılmış hava ile numune yüzeyine püskürtülür. Erimiş sprej yoğun ve yapışık kaplama oluşturmak için numune yüzeyinde katılaşır [2].

2.3.3.3 Plazma spreyi

Bu işlemde, plazma tabancasının ağzında yanan elektrik arkıyla plazma yaratılır. Tabanca ağzından çıkarken ark gazı, plazma oluşturur. Toz parçacıklar eridikleri yer olan bu jetten enjekte edilir. Sonra yapışık kaplama oluşturmak için yüksek hızda yüzeye çarparlar. Kaplama genellikle gözeneklidir ve bazen uygun bir ürün verebilmek için birçok sayıda tabaka uygulanmalıdır [2].

2.3.4 Kimyasal Buhar Çökeltmesi (CVD)

Kaplama malzemesinin yardımcı maddelerle oluşturduğu gaz halindeki bileşik uygun sıcaklıktaki iş parçası yüzeyinde kimyasal ayrışmaya uğrar. Gaz halindeki yardımcı maddeler dışarı atılır. Kaplama maddesi parça üzerinde yoğunlaşır. Bu işlem yüksek sıcaklık (1000 °C) gerektirdiği için, CVD genellikle seramik esaslı numuneleri kaplamak için kullanılır. 2300 HVN gibi yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir [2].

2.3.5 Fiziksel Buhar Çökeltmesi (PVD)

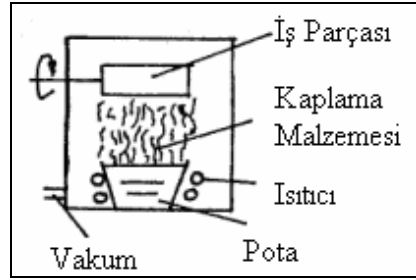
PVD, vakum odası içinde gerçekleşen bir işlemdir. Yoğunlaştığında yüzeyi kaplayacak buhar yaratılır. Çizgi-görünümlü işlemin manası görülebilen yüzeyler kaplanabilir. PVD düşük sıcaklıklarda çalışabilir, yüksek hız çeliklerinde 500 °C' den daha düşük sıcaklıklarda, 440 °C' deki yatak çeliklerinde 250 °C' den daha düşük sıcaklıklarda. Kaplama malzemesine bağlı olarak, PVD uygulanan kaplamalar 2800 HVN' den daha sert olabilmektedir. Takım kaplamaları, özellikle yüksek sıcaklıkta çalışanlar, için PVD son zamanlarda çok popülerdir [2].

2.3.5.1 Isıl buharlaştırma

Katı haldeki kaplama malzemesi 10^{-3} torr' un altındaki vakum ortamında ısıtılarak buharlaştırılır ve uygun şekilde pozisyonlandırılmış parça üzerine yoğunlaşır. Isıtma rezistans, indüksiyon veya elektron ışınları yardımıyla gerçekleştirilir (Şekil 2.16). İş parçasının ısıtılması zorunlu olmadığı için yalnız metal veya seramik değil, gerektiğinde plastiklere de uygulanabilir [1].

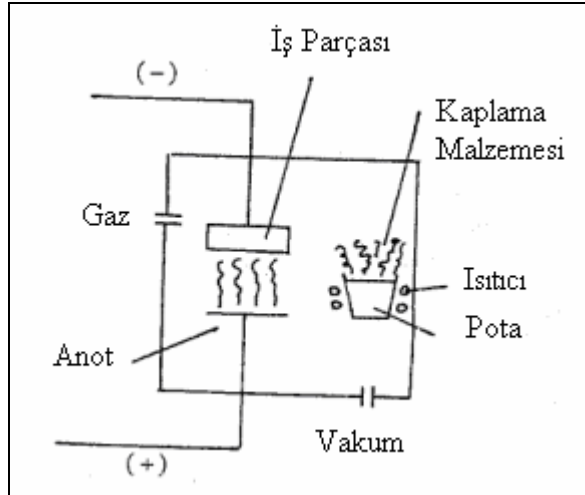
Kaplama malzemesinin oluşturduğu atom bulutlarının bir bölümü doğal olarak iş parçasının üzerinde yoğunlaşmayabilir. Yoğunlaşan atomlar arası kuvvetlerin etkisiyle

yüzeye bağlanır. Ortamda başka gaz atomlarının bulunması verimi düşüreceğinden vakum gereklidir.



Şekil 2.16: Buhar Yoğuşturma Kaplaması

Benzer bir yöntem iş parçasının ayrıca katot olarak bir doğru akım devresine bağlanması ve vakumdan sonra gönderilen düşük basınçlı gaz kütlesinin (argon) katot ve anot arasında iyonize edilmesidir. Ar^+ iyonları yüzeye çarparak yüzeyi temizlemesinden sonra kaplama metali ısıtılarak buharlaştırılırsa bu metal atomlarının bir bölümü plazma bölgesinde (+) iyon haline geçerek 3-5 kV' luk bir gerilimin etkisiyle iş parçasına doğru ivmelenir. Kaplamanın uniformluğu, kalitesi artar. İyon kaplama işlemi iyon nitrürlemeye benzer. Yalnız burada iş parçası yüzeyine verilen plazma gazının iyonları değil, kaplama malzemesinin iyonlarıdır [1].

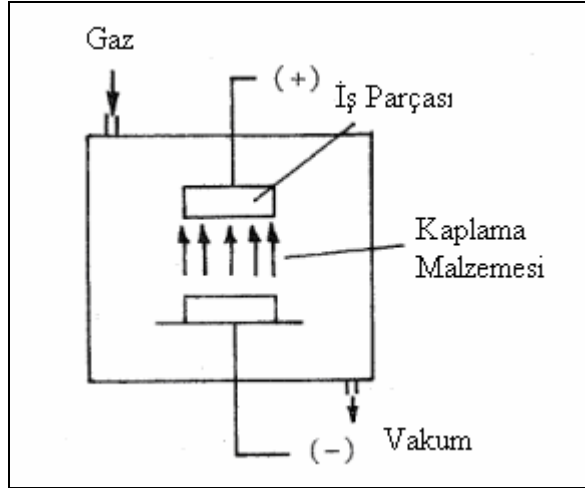


Şekil 2.17: İyon Kaplama

Kaplama malzemesinin iyonlarının yüksek gerilim (~100 kV) yardımıyla çok büyük bir enerjiyle iş parçası yüzeyine gönderilerek gömülmesine ise iyon implantasyonu denir. Burada yabancı atomlar sadece ana malzeme atomlarının arasındaki boşluklara değil, onların yerlerine de yerleşebilir. Yani kristal yapıyı değiştirir. Böylece çok

ince ancak normal yoldan elde edilemeyecek bir takım alaşım tabakaları yaratmak mümkün olur [1].

2.3.5.2 İyon bombardıman ile buharlaştırma



Şekil 2.18: Yüksek Gerilim Altında İyon Bombardımanı ile Buharlaştırma

Bu işlemde düşük basınçlı argon gazı iyonize edilir. Ar^+ iyonları bu kez kaplama malzemesi olan katoda 0.5–5 kV’ luk bir gerilimin etkisiyle çarparak ondan sürekli atom sökülmesini sağlar (mekanik buharlaştırma). Elektrik alanı kaplama malzemesinin sökülün (buharlaşıp, gaz fazına geçen) atomlarını iyonlaştıracak şiddette değildir. Bu atom bulutu çevreye yayılırken kısmen iş parçası üzerinde yoğunlaşır [1].

2.3.6 Sulu Çözeltilerden Metal Birikmesi

2.3.6.1 Giriş

Çoğu metal tuzlarının sudaki yüksek oranda çözünürlüğü ve sulu çözeltilerin iyi elektrik iletkenliğinden dolayı metalleri akımla biriktirme işleminde, sulu çözelti daima kullanılır. Akım iyon olarak bilinen elektrikle yüklü parçacıklarla taşınır.

Metal tuzu çözeltisinden metal biriktirme işlemlerinin hepsi kimyasal indirgeme reaksiyonları olarak sınıflandırılmıştır. Bunun zıt işlemi, metalin çözülmesiyle çözülmüş tuz banyosunu oluşturulması, oksitlenmedir. İndirgeme bir elektrokimyasal işlem olarak görülebilir. Oksitlenme sonucu serbest kalan elektronlar kullanılır. Bu iki reaksiyon tipi birbirinin tamlayıcısıdır; metal atomlarını yükleme, pozitif yüklü metal iyonlarını, negatif yüklü metal iyonlarını içermektedir [6]:



İndirgeme işlemi için gerekli elektronlar birçok kaynağın herhangi birinden sağlanabilir. Bunun için 2 temel yöntem vardır: akımlı ve akımsız.

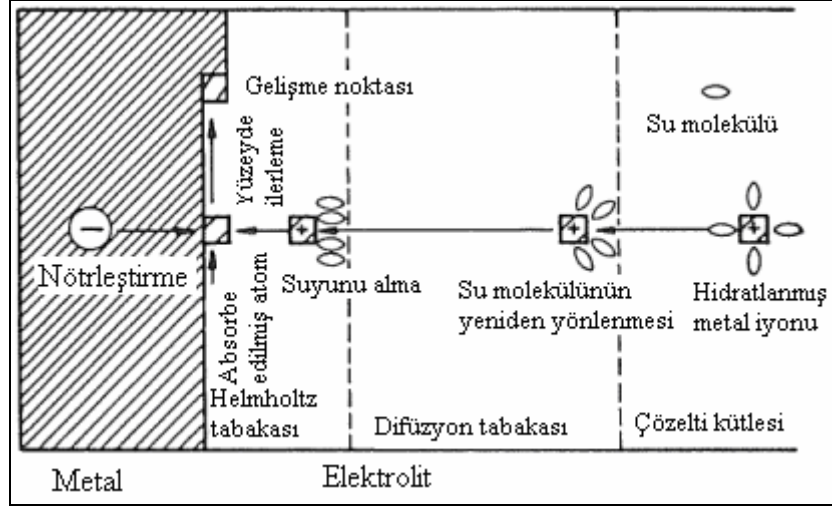
2.3.6.2 Akımlı metal kaplama

Akımlı metal biriktirme işlemi metal iyonlarını katodik olarak serbest bırakmaya dayanmaktadır. Metal tuzu çözeltisinin elektrolizi boyunca, katotdaki ana metale metal iyonları indirgenir. Ana metal elektron kaynağı olarak, anotta elektronlar için bir alıcı gibi davranır. Gerekli elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Katottaki tüm kimyasal reaksiyon:



Sulu çözeltiden katodik metal biriktirme durumunda, metal çoğunlukla basit hidrat (sulu bir eriyik, bir veya daha çok su molekülüyle kristal oluşturan bileşim) iyonu olarak bulunmaz, anyonik kompleks olmayı tercih eder. Hidrat metal iyonu nötr olurken birçok adım izlemektedir (Şekil 2.19). Metal iyonu difüzyon tabakasına geçerken, iyonu çevreleyen su molekülleri yeniden yönlenir. Sonra, metal iyonları Helmholtz tabakasının içine geçtiğinde, metal iyonundan su moleküllerini ayırmak içi gerekli potansiyel değişim oldukça yüksektir. Bunun için katot yüzeyinde gerçek nötrleştirme işlemi oluştuğunda, sadece basit bir suyu alınmış (dehydration) iyon içerir.

Metal iyonu öncelikle katot yüzeyine çekilir (absorbe edilir). Sonra yüzey boyunca gelişeceği noktaya doğru hareket eder ve metal kafesinin içine dâhil olur [6].



Şekil 2.19: Katodik Metal Biriktirme İşleminin Şematik Gösterimi

2.3.6.3 Akımsız metal kaplama

Akımsız kaplama, elektrik akım kaynağı kullanmadan metal biriktirme işlemidir. Metal iyonlarını indirgemek için kullanılan elektronlar, çözeltideki kimyasal reaksiyon sonucunda elde edilir. Akımsız birikme işlemi 2 ana başlık altında incelenebilir.

1- İyon veya yük değişimi ile biriktirme (yer değiştirme reaksiyonları, sementasyon, daldırarak kaplama)

2- İndirgen maddeler içeren banyodan metal biriktirme

Birinci durum, değişim işlemi, ikinci metalin metal tuzu banyosuna kaplanacak metal daldırılarak birinci metalin yüzeyine olan kısmi ataklarla kendiliğinden ikinci metalin birikmesiyle olmaktadır. Kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi temsil edilebilir: [6]



İyon değişim işleminde, ana metalin kendisi indirgen madde olmaktadır. En çok kullanılan numune metaller (Me_1) bakır, demir ve nikel; kaplama metalleri altın ve bakır. Bu yüzden, demir çivi bakır sülfat çözeltisine daldırılırsa, ince bir şekilde bakır ile kaplanır.

İyon değişime bağlı metal biriktirme işleminin pratik uygulamaları sınırlıdır. Reaksiyon numunenin atomlarını ve çözeltinin iyonlarını içerdiğinden, numune

metalinin yüzeyi çözelti metaliyle (Me_2) kaplandığında işlem durmaktadır. Bu nedenden dolayı, bu yolla yapılan kaplama kalınlığı küçüktür [6]. Çoğu durumda, daldırma süresi oldukça kritiktir. Bu yöntemle yapılan birikintinin yapışma özelliği elektrikle kaplama veya gerçek kimyasal akımsız yöntemler kadar nadiren iyidir. Zayıf birikinti kalitesi ve sınırlı kalınlıktan dolayı bu çeşit birikinti sınırlı uygulama alanına sahiptir.

Gerçek akımsız ya da kimyasal metal biriktirme işlemi akımla kaplamanın yerine kullanılabilecek özelliklere sahiptir ve de kalın birikinti oluşturmak için gerekli olan sürekli metal birikmesine izin vermektedir. Bu çözeltiler sadece katalitik olarak aktif yüzeylerde oluşmaktadırlar (oto katalitik çökeltme). Metal iyonlarını indirgemek için gereken elektronlar indirgen maddelerden R^{n+} elde edilir. Bu indirgen maddeler kendiliğinden okside olup (R^{n+z}), z tane elektronu serbest bırakırlar. Bunun için denklemler:



Son yıllarda özellikle bakır ve nikel içeren işlemler çok büyük bir önem kazanmıştır ve akımla kaplamanın uygulanamadığı durumlarda kullanılabilmektedir. Pratik uygulamalara uygun mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kaplama yapılabilmektedir [6].

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Akımsız nikel kaplama, bir dış kaynaktan sağlanan elektrik akımı kullanılmadan nikelin biriktirilmesidir. Çok çeşitli metaller akımsız biriktirilebilmesine rağmen akımsız nikel yüksek sertliğinden, aşınmaya ve korozyona karşı mükemmel direncinden dolayı yaygın kabul görmüştür [7]. Düşük işçilik maliyeti, basitlik gibi mühendislik özellikleri ticari ve endüstriyel uygulamalarda kullanımını artırmıştır.

Akımsız kaplamayı kullanışlı yapan özellikler [8];

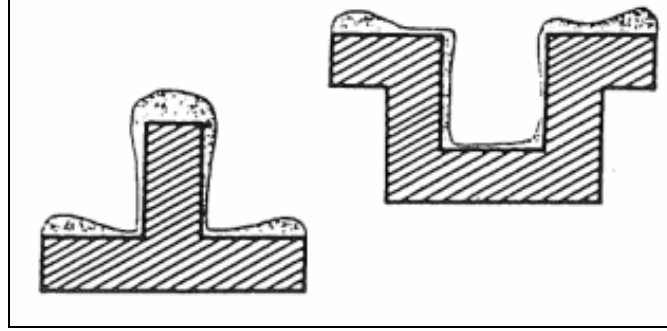
- homojenlik ($\pm 2.5 \mu\text{m}$)
- korozyona karşı mükemmel direnç
- aşınma ve aşındırmaya karşı direnç
- lehimlenebilme özelliği
- yüksek sertlik
- camsı ve mikro kristal birikinti
- düşük sürtünme katsayısı
- yüksek yansıma derecesi (reflectivity)
- öz direnç
- manyetik özellikler

Akımsız nikel kaplamadaki sınırlamalar [2];

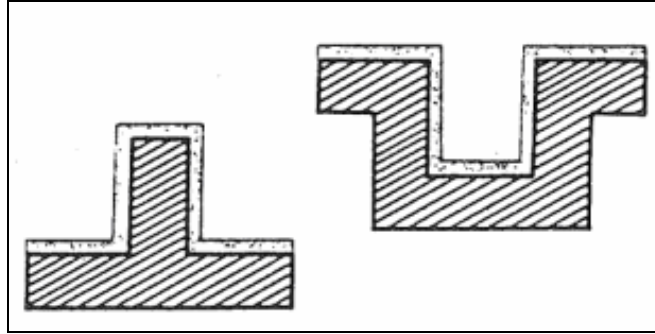
- Yüksek kimyasal maliyeti
- Gevreklik
- Alüminyum alaşımlarına akımsız nikel kaplama uygulamadan önce önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiyacı
- Akımlı yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük kaplama hızı

3.1 Banyo Bileşimi ve Özellikleri

Akımsız nikel kaplamalar, nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile üretilirler. Birikinti/kaplamanın kendisi indirgeme reaksiyonuna katalitiktir. Yüzey banyo çözeltisine temas ettiği sürece ya da çözelti çözünen metal iyonlarını tüketene kadar bu reaksiyon devam etmektedir [8]. Oto katalitik indirgeme reaksiyonunu kullanmanın avantajı numunenin kalınlık değişiminden bağımsız olarak, bileşimi ve kalınlığı uniform olan kaplama yapılabilmesidir. Elektrik akımı kullanılmadığı için numunenin dış çizgilerinin her yerinde kaplama uniformdur. Kullanılan numunenin bütün yüzey alanları banyoya eşit olarak, iyice daldırıldığında tüm yüzeylerin birikecek iyonları alma olasılıkları aynıdır (Şekil 3.1, 3.2).



Şekil 3.1: Akımlı Kaplamalarda Birikinti Kalınlık Dağılımının Şematik Gösterimi



Şekil 3.2: Akımsız Kaplamalarda Birikinti Kalınlık Dağılımının Şematik Gösterimi

Nikel ele alınıp banyonun özellikleri düşünülürse akımsız kaplama banyosu her biri önemli fonksiyonları gerçekleştiren farklı kimyasalları içermektedir. Bunlar:

- Nikel iyonları kaynağı genellikle nikel sülfat veya nikel klorür tuzları
- Nikeli indirgemek için elektron sağlayan indirgen madde
- Banyonun ısıtılmasını sağlamak için enerji (ısı)

- Reaksiyonda kullanılan serbest nikelleri kontrol etmek için kompleks oluşturunucular
- Birikme esnasında oluşan hidrojen yüzünden meydana gelen pH değişimlerini karşılamak için tampon kimyasal (buffering agent)
- Reaksiyon hızını artırmaya yardımcı olan hızlandırıcılar (accelerators)
- Birikmenin sadece kaplanacak numune yüzeyinde ve tahmin edilen hızda olması için indirgeme reaksiyonunu kontrol eden dengeleyiciler (stabilizer)

3.1.1 Nikel İyonları Kaynağı

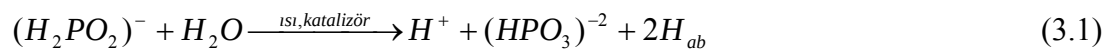
En çok tercih edilen nikel katyon kaynağı nikel sülfat olmasına rağmen, diğer nikel tuzları da, nikel klorür, nikel asetat, sınırlı uygulamalarda kullanılır. Eğer kaplama korozyona karşı dirençli uygulamalarda kullanılacaksa sülfat tercih edilir. Nikel sülfatla karşılaştırıldığında nikel asetat kullanımı banyo performansında ve birikinti kalitesinde önemli bir gelişme sağlamaz. Nikel asetatın kazandırdığı küçük avantaj fiyatının nikel sülfattan biraz daha az olmasıdır. Nikel iyonlarının konsantrasyonu ve indirgeme ajanlarının ve kompleks oluşturunucuların konsantrasyonlarıyla ilişkileri ilerideki bölümlerde incelenecektir.

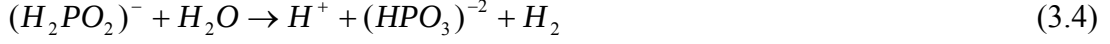
3.1.2 İndirgen Maddeler

Akımsız nikel banyolarının hazırlanmasında sodyum hipofosfit, aminboron, borohidrit ve hidrazin gibi 4 farklı çeşit indirgen madde kullanılabilir.

3.1.2.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) banyosu

% 70' in üzerinde akımsız nikel, sodyum hipofosfitin indirgediği çözeltilerde birirmektedir [8]. Borohidrit ve hidrazin çözeltilerine göre avantajı düşük maliyet, işlem kontrolünün daha kolay olması ve korozyona karşı direncinin daha iyi olmasıdır. Hipofosfitle indirgenen akımsız nikel kaplama çözeltileri için birçok kimyasal reaksiyon mekanizması öne sürülmüştür. Bunlar içerisinde kabul edilen mekanizmalar aşağıdaki tepkimelerde gösterilmiştir.





Katalitik yüzeyin ve yeterli ısı enerjisinin varlığında hipofosfit (H_2PO_2)⁻ iyonları, ortofosfite (HPO_3)⁻² dönüşürler. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzey tarafından absorbe edilir (3.1. reaksiyon). Katalizörün yüzeyindeki Ni, absorbe edilmiş aktif hidrojen tarafından indirgenir (3.2. reaksiyon). Bununla aynı anda, absorbe edilen hidrojenin bir başka kısmı da, katalitik yüzeydeki az bir miktar hipofosfiti, su, hidroksil iyonu ve fosfora indirger (3.3. reaksiyon). Ortamdaki hipofosfitin büyük bir kısmı, katalizör etkisiyle, Ni ve P'un birikmesinden bağımsız olarak, ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir (3.4. reaksiyon). Bu son dönüşüm, akımsız nikel çözeltilerinin verimini düşürür. Genellikle ortalama % 37 verimlilikte 1 kg nikeli indirgemek için 5 kg sodyum hipofosfit gerekmektedir.

Tampon katkı maddesiyle hipofosfitin kullanımı az da olsa değişmektedir. Eğer çözelti sodyum asetat içeriyorsa hipofosfit kullanımı en yüksek, sodyum sitrat içeriyorsa en düşük derecededir. İşlemin ana karakteristiği çözelti bileşiminin değişmesidir. Birikme işlemi sırasında nikel tuzunun ve hipofosfitin konsantrasyonu azalırken, asit konsantrasyonu artmaktadır. Bu da birikme hızının düşmesine neden olmaktadır [8]. Çoğu hipofosfitin indirgediği akımsız nikel çözeltileri, 4 ile 5.5 pH aralığı ve 88–95 °C sıcaklıkta çalışmaktadır.

3.1.2.2 Aminboron banyosu

Akımsız nikel kaplama çözeltilinde 2 sınırlı çeşit aminboron kullanılmaktadır: N-dimetilamin boron (DMAB)₂(CH₃)₂ NHBH₃ ve H-dietilamin boron (DEAB)₂(C₂H₅)₂ NHBH₃. DEAB Avrupa kurumlarında, DMAB USA'de kullanılmaktadır. DMAB sulu çözeltilerde çözülebilirken, DEAB kaplama banyosuna karıştırılmadan önce etanol gibi kısa zincirli alifatik alkol ile karıştırılması gerekmektedir.

Aminboron geniş pH aralığında etkili indirgen maddedir. Fakat hidrojen oluşumu yüzünden kaplamanın başarıyla tamamlanabilmesi için banyo pH değerinin alt limiti

vardır. Banyodaki pH yükseldikçe birikintideki nikel artar. Genellikle aminboron banyoları 6–9 pH aralığında kullanılırlar. Bu banyolar için çalışma sıcaklık aralığı 50–80 °C olmasına rağmen, 30 °C’ den daha az sıcaklıklarda kullanılabilir. Buna göre; plastik, ametal gibi katalitik olmayan yüzeylerin kaplanmasında aminboron banyosu çok kullanışlıdır. Birikme hızı pH ve sıcaklığa bağlı olarak 7–12 µm/saat arasında değişmektedir [8]. Bu banyolardan elde edilen birikintilerin bor miktarı % 0.4 ile 5 arasında değişmektedir [18].

3.1.2.3 Sodyum borohidrit (NaBH₄) banyosu

Akımsız nikel kaplamada borohidrit iyonu en güçlü indirgendir. Herhangi bir suda çözülebilen borohidrit kullanılabilir ama optimum sonuçlar elde edebilmek için sodyum borohidrit tercih edilir.

Borohidrit iyonlarının asit veya nötr çözeltilerde hidrolizi hızlıdır. Nikel iyonlarının varlığında nikel borit kendiliğinden meydana gelir. Eğer çözeltinin pH’ ı 12–14 arasında tutulursa nikel boritin oluşumu önlenir ve reaksiyon sonucunda oluşan ürün nikel elementi olur. 1 mol sodyum borohidrit yaklaşık olarak 1 mol nikeli indirgemektedir. Yani, 1 kg nikeli indirgemek için 5 kg hipofosfit gerekirken şimdi 0.6 kg sodyum borohidrit yeterlidir. Borohidritin indirgediği akımsız nikel birikintileri % 3–8 bor ihtiva eder. Nikel hidroksitin çökmesine engel olmak için 12–14 pH aralığında etkili olan etilendiamin gibi kompleks oluşturucular kullanılmalıdır. Fakat bu kompleks oluşturucuların varlığı reaksiyon hızını azaltmakta böylece birikme hızı da düşmektedir. Eğer çalışma sıcaklığı 90-95 °C olursa, kaplama hızı 25–30 µm/saat arasında değişir [18].

İndirgeme sırasında çözeltinin pH’ ı her zaman düşer ve sürekli alkalın hidroksit ilavesine ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer banyonun pH değeri 12’ den aşağı düşerse çözelti bozunur (dekompoze olur). Bu banyolardaki yüksek alkalın içeriği alüminyum numunelerin kullanımı açısından zorluklar çıkarmaktadır [8].

3.1.2.4 Hidrazin (N₂H₄.H₂O) banyosu

Akımsız nikel birikintileri oluştururken hidrazinde kullanılmaktadır. Bu banyolar 90–95 °C sıcaklık ve 10-11 pH aralığında çalışmaktadır. Birikme hızı yaklaşık olarak 12 µm/saat’ tir. Yüksek sıcaklıklarda hidrazinin kararsızlığından dolayı bu banyolar kararsızlığa meyillidirler ve kontrolleri zordur [8].

Hidrazinin indirgediği çözeltiden oluşan birikinti çok miktarda nikel içermesine rağmen (% 97–99) metalik görünüme sahip değildir. Birikinti kırılkan ve zayıf korozyon direnci ile yüksek gerilmelidir. Hipofosfit ve borohidritin indirgediği nikellerden farklı olarak hidrazinin indirgediği birikintilerin sertliği ısıtma işlemiyle artmaz. Şu anda hidrazinin indirgediği akımsız nikel çok az pratik uygulamaya sahiptir [18].

3.1.3 Enerji

Kaplama hızını etkileyen en önemli faktörlerden biri de akımsız nikel çözeltisinin içerdiği ısı enerjisi veya sıcaklık miktarıdır. Kaplama banyosunda sıcaklık, enerji içeriğinin bir ölçüsüdür. 65 °C' nin altındaki sıcaklıklarda birikme hızı çok düşükken artan sıcaklıkla birlikte yükselir. Bu durum çoğu sistem için geçerlidir. 100 °C sıcaklığın üzerinde akımsız nikel banyoları kararsızlığa meyillidir, bozunabilir. İşlem sıcaklığı 85–95 °C civarındadır [8, 18].

3.1.4 Kompleks Oluşturucular

Akımsız nikel kaplama banyolarında kompleks oluşturucular olarak bilinen katkı maddeleri, 2 istisna dışında, organik asitler veya tuzlarıdır. Bu iki istisna, yalnızca bazik çözeltilerde kullanılan inorganik pirofosfat (pyrophosphate) anyonları ve banyoların pH kontrolü veya düzeltme (maintenance) için eklenen amonyum iyonlarıdır. Akımsız nikel çözeltilerinde yaygın olarak kullanılan kompleks oluşturucular: monodentate; asetat (CH_3COOH), propionate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), succinate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), bidentate; hydroxyacetate (HOCH_2COOH), α -hydroxypropionate ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), aminoacetate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), etilendi amin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), β -aminopropionate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), malonate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), pyrophosphate ($\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$), tridentate; malate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), quadridentate; sitrat ($\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{COOH})\text{COOH}$)

Kompleks oluşturucuların AN banyosundaki 3 temel fonksiyonu [9]:

- 1- Nikel tuzlarının (temel tuzlar veya fosfitlerin) çökmesini engellemek
- 2- Serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltmak
- 3- Tampon etkisi göstererek çözelti pH' ının çok hızlı düşmesine engel olmak

Akımsız nikel çözeltilerinin kendiliğinden bozunmasını engellemek ve reaksiyonu kontrol ederek sadece katalitik yüzeyde meydana gelmesini sağlamak için kullanılır. Reaksiyon için var olan serbest nikel miktarını kontrol etmek için eklenir. Çözeltiyi dengeler ve nikel fosfit çökmesini geciktirir.

Kompleks oluşturmalar kaplama çözeltisini tamponlar ve indirgeme reaksiyonu sırasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının çözeltinin pH değerini hızla düşürmesini engeller. Bu amaçla çözeltilere amonyak, hidroksitler ya da karbonatlar gibi kimyasallar periyodik olarak eklenerek hidrojen nötrlenir [18].

Kimyasal kaplama ya da indirgeme reaksiyonlarının zorluklarından biri banyo bileşimini dengede tutmaktır. Kaplama devam ederken, nikelin indirgenme hızı yavaşlamaktadır. Sodyum hipofosfit banyosu ele alınırsa: Nikel fosfat varlığından dolayı çökelti tekrar doldurulamamaktadır. Eğer banyoda nikel fosfat çökeltirse, kaplamanın yüzey kalitesi kötüleşir. Sonuçta kaba, pürüzlü ve mat bir kaplama oluşur. Ayrıca çözeltideki nikel konsantrasyonu azalır ve banyo bozunma sınır değerine doğru gider. Sodyum sitrat, nikel fosfat oluşumunu ve çökeltme hızını azaltır. Glikolik tuzu, süksinik veya malonik asit gibi ilave bazı kimyasal maddelerin nikel komplekslerini oluşturma kabiliyeti olmasına rağmen nikel fosfat çökmesine engel olamamaktadırlar.

En iyi çözüm 30 g/l oranında sodyum sitratla elde edilmektedir. Bu da kaplamanın gözenekli ve mat olmasının kontrol edilmesine yardımcı olmaktadır. Çökeltme hızının azalmasından dolayı bütün banyonun bozulmasına engel olmak için hızlandırıcı olarak karbonik asit ve çözülebilir florür tuzları, inhibitör olarak tio karbamin eklenmektedir. [8]

Banyo dengeleyicisi olarak Bi, Pb, Cd ve Te eklenebilmektedir. (Her 1 milyon parçada birkaç tane olmak üzere bu dengeleyiciler eklenir.)

3.1.5 Hızlandırıcı Kimyasallar

Kompleks oluşturmaların düşürdüğü kaplama hızının, kaplamayı çok verimsiz hale getirme olasılığı vardır. Bu sorunu aşmak için, kaplama çözeltisine düşük miktarlarda organik katkıları ilave edilir. Hızlandırıcı kimyasallar hipofosfitteki hidrojen ile fosfor atomları arasındaki bağı zayıflatarak, hidrojenin kolayca ayrılmasını ve katalitik yüzey tarafından absorbe edilmesini sağlamak suretiyle

işlevini yerine getirdiği düşünülmektedir [18]. Suksin asidi, karbonik asitler, çözülebilir flüoritler ve bazı solventler (çözücüler) hızlandırıcı olarak kullanılabilir.

3.1.6 Dengeleyiciler

AN çözeltiler normal çalışma koşullarında dengeleyiciler eklenmeden uzun zaman aralığında çalışabilir fakat herhangi bir zaman kendiliğinden, aniden banyo dağılabilir (bozunabilir). İndirgeme reaksiyonunu kontrol ettiği için birikme tahmin edilen hızda ve sadece kaplanacak numunede oluşmaktadır. Çözeltideki birçok kolloidal parçacık üzerinde absorbe edilir ve böylece nikelin onların yüzeyinde çökmesine engel olur (delaunois). Yayılan hidrojen gaz hacminin artması ve çözeltinin her yerinde ince-ayrılmış siyah çökeltilerin görünmesi banyo bozulmasından önce olmaktadır. Bu çökelti nikel parçacıklarını ve kullanılan indirgeme maddesine bağlı olarak ya nikel fosfat ya da nikel borit içerir.

Dengeleyici olarak bilinen kimyasal ajanlar, tüm banyonun bozulmasını tetikleyen homojen reaksiyonları engellemek için de kullanılır. Dengeleyicileri etkin bir şekilde kullanabilmek için ilk olarak kimyacı bu problemlerin dengeleyici kullanarak çözülebileceğini teşhis etmelidir. İkinci olarak, (banyoda bulunan diğer katkı maddeleriyle sinerjik faaliyetlerden dolayı) katalitik aktiflikte olumsuz kayıplardan kaçınmak için dengeleyicinin kullanılan işlemle uyumluluğu tespit edilmelidir. Üçüncü olarak iki veya daha çok dengeleyici kullanıldığında, bunlardan birinin diğer dengeleyicilerin etkisini azaltmadığından veya engel olmadığından emin olmak çok önemlidir. Son olarak, dengeleyici sadece kaplama işlemini etkileyecek davranışta olmalıdır ki son olarak meydana gelen birikinti gerekli performans ölçütlerini karşılayabilsin [9].

İyi verimlilikle kullanılabilen birçok dengeleyici bulunmaktadır. Bunlardan biri talyum nitrattır. Fakat toksikliği ve çevresel problemlerinden dolayı talyum nitrat yerine banyo dengesinde ve birikme hızında problemsiz olan kurşun tungstat kullanılabilir. Bazı dengeleyiciler Ni-B kaplamasında kompozit birikinti olabilirler. Örneğin talyum nitrat üçlü alaşım Ni-B-Tl oluşmasını etkilemektedir. Aynı zamanda kaplamayı parlaklaştırmak gibi yararlı etkiye de sahiptir. Kurşun tungstat kullanıldığında birikintiler kurşun tungstat değil, % 2.5–10 arası bor içermektedir [10].

3.2 Akımsız Nikel Birikmede Numune Malzemesi

Kaplanacak yüzey birikme reaksiyonunu başlatabilecek yeteneğe sahip olmalıdır. Ya numune yüzeyinin kendisi katalitik olarak aktif olmalı ya da uygun katalitik metal biriktirme ile aktif yapılmalıdır. İlerleyen akımsız nikel birikmesinde nikelin kendisi katalizör olduğu için numune banyodan çıkarılana kadar birikme işlemi devam eder. Böylece milimetrik kalınlık değişiminde kaplama yapılabilmesi mümkündür.

Akımsız kaplama işleminde malzemeler katalitik aktivitelerine göre sınıflandırılabilirler:

Grup 1: İçsel olarak aktif olan malzemeler: bu metaller akımsız birikme işlemini kendi başına devam ettirebilme yeteneğine sahiptir. Bunlardan biri nikeldir ve katalitik birikmeyi hem başlatabilir hem de devam ettirebilir.

Grup 2: Dışsal olarak katalize edilen malzemeler: bu malzemelerin yüzeyi kendiliğinden aktif değildir. Bunun yerine katalitik aktifliğini vermek için yüzeylerinde içsel aktif metallerden (Grup 1) birinin tanesi biriktirilir.

Aşağıdaki bölümlere ayrılır:

a) Elektrolitte nikelden daha az asal olan metalik malzemeler kullanılır. Çözeltiye daldırıldığında, yer değiştirme reaksiyonlarıyla nikel taneleri üzerlerinde birikir ve akımsız birikmenin yer almasına izin verir.

b) Banyoda nikelden daha asal olan metalik malzemeler kullanılır ve sonuçta yer değiştirme reaksiyonlarıyla katalitik olarak aktif olan nikel taneleri birikmesi gerçekleşmez. Bu durumda ya katodik akım darbesi uygulamak ya da nikelden daha az asal metal parçasıyla temas ettirmek gerekir. Birinci durumda nikel elektrikle biriktirilir; ikinci durumda biriken nikel ile bir galvanik hücre oluşturulur. Nikel taneleri yüzeyde olduğunda akımsız birikme işlemi katalize edilir. 2c grubunda (aşağıda) bahsedilen aktivasyon işlemi bu metaller içinde kullanılabilir.

c) Ametal malzemeler, akımsız nikel banyolarına daldırılmadan önce yüzeylerine katalitik olarak aktif tanelerin, Grup 1, biriktirilmesi gerekir. Duyarlılaştırmadan (kalay klorür çözeltisine daldırma) sonra, metalik paladyum atomları yüzeyde birikinceye kadar yüzey paladyum klorür çözeltisine maruz bırakılır [6].

Akımsız kaplama işleminin çeşide bağlı olarak bir metalin yeri Grup 1 ile 2a-2c arasında değişebileceği unutulmamalıdır.

Hipofosfitli akımsız nikel banyoları için, grup 1 metalleri kobalt, nikel, rutenyum, paladyum, iridyum, platindir. Bu metaller akımsız nikel ile direkt olarak kaplanabilir. Grup 2a metalleri demir, alüminyum, berilyum ve titanyumu içermektedir. Grup 2b malzemeleri bakır, gümüş, altın ve karbondur. Teknik olarak önemli alaşımlarda akımsız nikelle kaplanabilir: düşük ve yüksek alaşımlı çelikler, dökme demir, bakır-çinko alaşımları (pirinç), bakır-kalay alaşımları (bronz), ve diğer ticari alaşımlar ve çoğu alüminyum alaşımları. Uygun katalitik aktivasyondan sonra, ametal malzemelerde (2c) akımsız nikelle iyice kaplanır, 70 °C' ye kadar nötr ya da alkali hipofosfit çözeltileri tercih edilir.

Sodyum borohidritli akımsız nikel banyolarında alkali-dirençli malzemeler; alaşımlı ve alaşımsız çelikler, gri dökme demir, kobalt, mangan, krom, molibden, tungsten, bakır ve alaşımları, gümüş, platin metalleri ya da grafit kullanılabilir. Bütün malzemelerin grup çeşitleri ayrı olarak verilmemiştir. Nikel ve alaşımları katalitik olarak aktif olduğundan bu malzemeler borun indirgediği akımsız banyoda nikelle kaplanabilir. Alkali ve yüksek sıcaklığa dirençli ametal malzemeler (Grup 2c) bu çeşit banyoda kaplanabilir [6].

3.3 Banyo Yükleme Faktörü

Banyo yükleme terimi, çalışma yüzey alanının daldırıldığı tanktaki çözelti hacmine oranı olarak tanımlanır. Hipofosfit sistemlerinde ve özellikle nikel-bor kimyasında hem kaplama hızı hem de kaplamanın fosfor ya da bor içeriği yüzey alanının banyo hacmine oranına bağlıdır. Banyo yüklemesi arttığında, kaplama hızı da artar. Fakat kritik banyo yükleme faktörü vardır ve banyo bu değerin üzerinde yüklenirse tamamen bozunabilir (dekompoze).

3.4 Kaplama İşlemini Etkileyen Faktörler

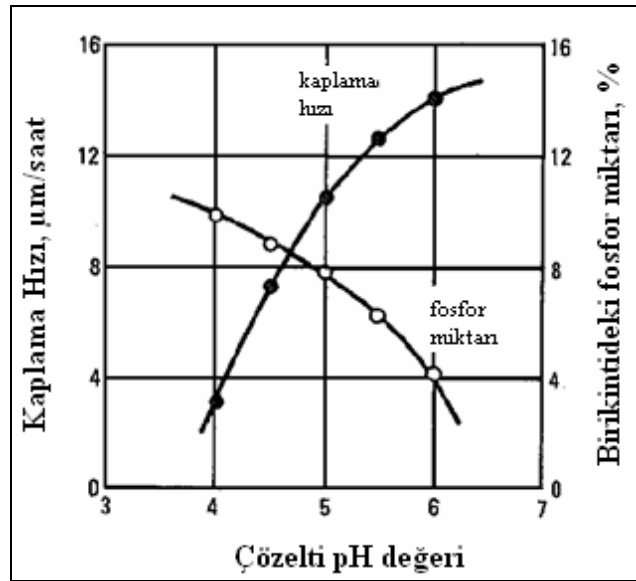
Kaplama işlemini etkileyen ana parametre banyonun bileşimidir. Fakat bunun yanında, pH, sıcaklık, banyo yüklemesi, karıştırma ve banyonun kaç defa kullanıldığı da (yaşı) kaplama işlemini etkiler.

Nikel tuzunun konsantrasyon değişimi; nikeli indirgeme hızı üzerinde dikkate değer etkisi olmamasına rağmen, indirgen maddenin konsantrasyonunun değişimi işlem üzerinde oldukça etkilidir. İndirgen madde olarak hipofosfit düşünülürse, artan

hipofosfit miktarı nikeli indirgeme hızını artırsa da gereğinden fazla indirgen kullanılmamalıdır. Ekstradan fazla kullanılması çözelti kütlesi içinde indirgeme oluşmasına neden olur. Bunun için uygun hipofosfit miktarı reaksiyon sırasında banyonun durumuna göre ayarlanmalıdır. Zayıf hidrojen oluşumu hipofosfit konsantrasyonunun az olduğunu, etkin hidrojen oluşumu aşırı hipofosfit olduğunu gösterir [8].

İndirgeme reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen iyonları (H^+), banyonun pH değerinin düşmesine neden olur. Açığa çıkan hidrojenin miktarı kullanılan indirgeme maddesine bağlıdır. Hipofosfitin indirgediği çözeltiler bor bileşikleriyle indirgenenlerden daha çok hidrojen iyonu oluşturmaya meyillidir [18].

Banyo pH değeri hem çözelti işleminde hem de birikintinin bileşiminde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu durum Şekil 3.3’ de gösterilmiştir. 82 °C’ de, 33 g/lit nikel sülfat, 20 g/lit sodyum hipofosfit içeren banyonun değişen pH değerinin kaplama hızı ve birikintinin fosfor içeriği üzerine etkisi görülmektedir [18].



Şekil 3.3: Çözelti pH Değerinin Kaplama Hızı ve Birikintinin Fosfor İçeriğine Etkisi

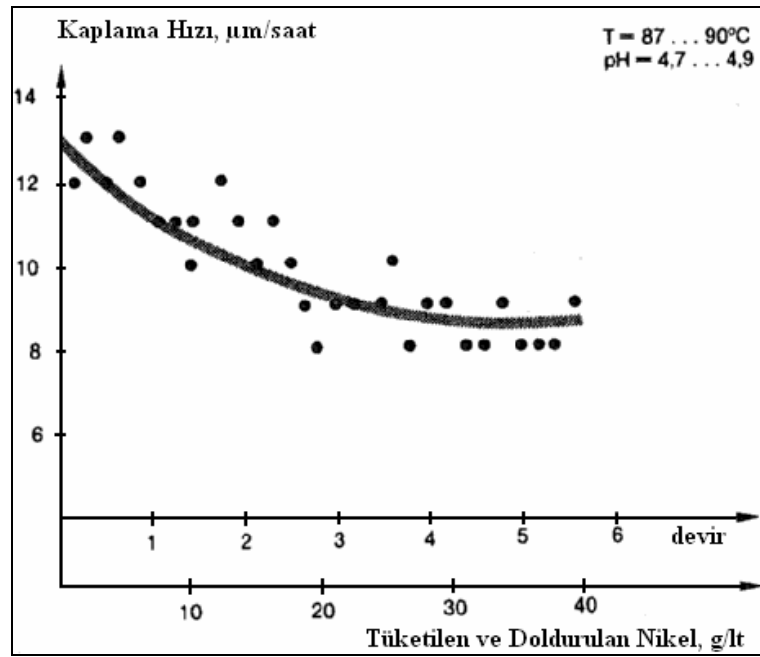
Sodyum borohidritli banyolarda ise pH değerinin 12–14 civarında olması istenir. Aksi takdirde pH’ ın düşmesi çözeltideki sodyum borohidritin hidroliz olmasına sebep olur. Sonuç olarak $NaBH_4$ ’ in hidroliz olması kaplamayı durdurur ve proses sona erer. Onun için pH sık sık ölçülüp kontrol edilmeli ve pH düştüğünde tampon kimyasallar banyoya eklenmelidir. Hidroksitler, karbonat çözeltileri veya amonyak

gibi alkali malzemeler periyodik olarak ilavesi kaplama süresince oluşan asitliği nötrleştirir.

Banyonun yüklemesi arttığında kaplama hızı artar. Kritik yükleme faktörünün üzerinde çözelti tamamen bozunur.

Akımsız nikel biriktirme için banyoyu karıştırma tamamen gerekli olmamasına rağmen, çoğunlukla tavsiye edilir. Bunun temeli tahminen, difüzyon hızını daha artırır, konveksiyon artar, kaplanacak yüzeye reaktantlar (tepkimeye girecek maddeler) daha etkili bir şekilde taşınır, reaksiyon sonucu oluşan ürünler daha iyi uzaklaştırılır. Bu özellikle geniş çukurlar veya kör delikli karmaşık şekiller, tüplerin iç duvarları için geçerlidir [6].

Akımsız nikel banyoları sonlu bir ömre sahiptirler. Banyo yaşı, bütün nikel iyon bileşiminin (g/lt) ne kadar süre tüketildiğinin ve tekrar doldurulduğunun sayısını tanımlar. Her bir doldurma bir devir olarak adlandırılır. Tipik olarak akımsız banyo 6 g/lt nikel (metal olarak) içerir ve 30 ile 80 g/lt arasında nikel doldurma için eklenebilir (banyo tipine bağlı olarak). Bundan sonra birikintinin korozyon direnci ve diğer önemli fonksiyonel özellikleri şiddetli bir şekilde gerilediği için tüm banyo ıskartaya çıkarılmalıdır. Bu bir yana Şekil 3.4' de görüldüğü üzere bu gibi eski banyoların kaplama hızı da aniden düşer [6].



Şekil 3.4: Kaplama Hızının Banyo Yaşına Göre Değişimi [6]

3.5 Uygulama Alanları

Akımsız nikel 4 farklı uygulama için kullanılabilir: (i) korozyon direnci, (ii) aşınma direnci, (iii) yağlayıcılık, (iv) lehimlenebilme. Değişen derecelerde, ya ayrı ya da birleşerek bu özellikler endüstrinin her bölümünde kullanılır. Bu kaplamaların uygulama alanları kısaca Tablo 3.1’ de verilmiştir:

Tablo 3.1: Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları [8]

Uygulama Alanları	Parçalar	Kaplama kalınlığı (μm)
Otomotiv	Isı alıcıları, karbüratör parçaları, yakıt püskürtme, yuvarlak başlı vidalar, diferansiyel pinyon milleri, disk fren pistonları, transmisyon boşluk ayar pulları, sessiz kavramalı dişli düzenleri, mafsal pimleri, egzoz manifoldları ve boruları, susturucu, amortisörler, kilit parçaları, esnek boru bağlantıları, vites ve parçaları, benzin pompalı motorlar, alüminyum teker kapakları, su pompa parçaları, direksiyon parçaları ve milleri, hava yastığı donanımları, klima kompresörü parçaları, dekoratif plastikler ve kayan flanşlar	2–38
Uçak/uzay	Muylu yatakları, servo-vanalar, kompresör kanatları, sıcak ortam donanımları, piston kafaları, motor ana mil ve çarkları, hidrolik tahrik yayları, sızdırmaz contalar, iniş takım parçaları, otomatik pilot parçaları, motor süspansiyonları, yağ meme parçaları, türbin ön yatak kovanları, motor süspansiyon izolasyon gömlekleri, flanşlar, ayna dişlileri, sürgüler, civatalar, motor yağı besleme boruları, esnek yatak destekleri, kanat bağlantıları	10–50
Kimya& Petrol	Basınçlı kaplar, reaktörler, karıştırıcı miller, pompalar ve pervaneler, ısı değiştiriciler, filtreler, türbin kanatları, kompresör kanatları ve pervaneleri, sprej nozülleri ve vanaları, kelebek ve paslanmaz çelik vanalar, kapılar, jigleler, kontrol vanaları,	25–125
Elektrik	Motor milleri, rotor kanatları, stator ringleri	12–25
Elektronik	Bilgisayar çalıştırma düzenleri, bağlayıcılar, diotlar, transistör muhafazası, iç kilitler, bağlantı yerleri ve PCB	2–25

Tablo 3.1: Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları (Devam) [8]

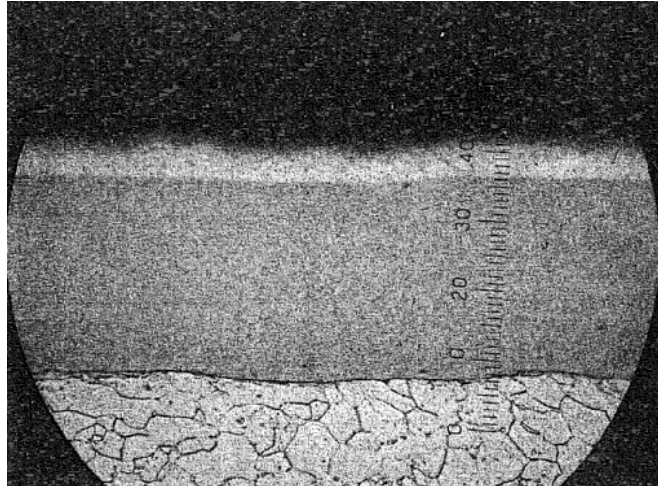
Uygulama Alanları	Parçalar	Kaplama kalınlığı (μm)
Denizcilik	Denizcilik donamları, pompalar ve ekipmanlar	25–50
Malzeme Taşıma	Hidrolik silindirler ve miller, ekstrüder, tranmisyon kayış bağlantıları, dişliler, kavramalar	12–75
Tıp&Eczacılık	Bir defa kullanımlık ameliyat araç ve gereçleri, sizing screens, tablet ayırıcılar, besleme vidaları ve ekstrüderler	12–25
Askeri	Füze bağlantıları, tank yatakları, radarwave guides, aynalar, motorlar, füyeler, ateşli silahlar	8–75
Madencilik	Hidrolik sistemler, enjektör kafaları, maden motor parçaları, boru bağlantıları, bağlantı donanımları	30–60
Kalıplar	Çinko kalıplar, dökme kalıplar, plastik ekstrüzyon kalıplarının plastik enjeksiyon ve cam kalıpları	15–50
Yazıcı	Baskı yatakları	
Demiryolu	Vagon rezervuarları, dizel motor milleri, vagon donanımları	20–90
Tekstil	Kumaş bıçakları, eğrici, dokuma tezgâhı kilit mandalları, örgü iğnesi	12–50
Ağaç&Kâğıt	Zincirli testere motorları	~25
	Hassas takımlar	~12
	Dolmakalem çeşitleri	~5

4. AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİ

Hipofosfitin indirgediği akımsız nikel kaplamalar uniform, sert, nispeten kırılğan, doğal yağlayıcı, kolayca lehimlenebilir özellikte ve yüksek derecede korozyona dirençlidir. Düşük sıcaklık işlemleri kullanılarak çökelmeyle çok yüksek seviyelere sertleştirilebilir. Böylece ticari sert krom kaplamalara eşit aşınma direnci sağlanabilir [6]. Bu özelliklerin birleşimi kaplamayı zorlu uygulamalar için uygun kılmakta ve çoğu kez çok pahalı ya da zor bulunan alaşımların yerine kullanılabilir.

4.1 Yapısı

Mühendislik malzemelerinde kullanılan az sayıda ki metalik camlardan biri hipofosfitin indirgediği akımsız nikeldir. Ticari kaplamalar, kaplama çözeltisinin formülasyonuna bağlı olarak, nikel içinde % 6–12 oranında fosfor ve en fazla % 0.25 oranında başka elementleri içerebilir. Uygulandığında bu kaplamaların çoğu amorf yapıdadır; kristal ya da faz yapısına sahip değildir. Fakat sürekliliği bileşimine bağlıdır. % 10’ dan fazla P ve %0.05’ den az impurite içeren kaplamalar sürekli. Bu kaplamalardan birinin kesit görünüşü Şekil 4.1’ de görülmektedir.



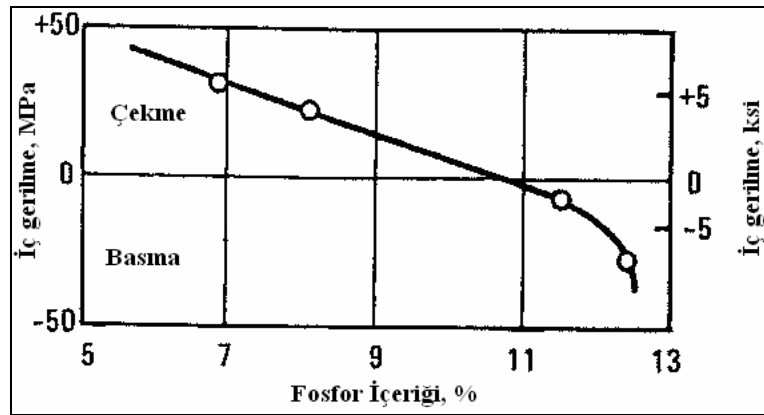
Şekil 4.1: Yaklaşık Olarak % 10 P ve % 0.05’ ten Az Diğer Elementleri İçeren 75 µm Kalınlıkta Akımsız Nikel Birikintisinin Kesiti (400×) [17]

Düşük fosfor içeriğine sahip kaplamalar, özellikle sülfür ya da ağır metal bileşiği ile dengelenmiş banyolarda uygulandığında, çoğu kez gözeneklidir. Bu birikintiler çatlaklar ve deliklerle ayrılmış amorf malzemenin kolonlarını içermektedir. Bu süreksizliklerin oluşumu birikintinin özellikleri üzerinde kötü etkisi vardır, özellikle süneklilik ve korozyon direnci.

Akımsız nikel-fosfor 220–260 °C' nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişimler oluşmaya başlar. Öncelikle, nikel fosfatın (Ni₃P) bağdaşık ve sonra ayrı parçacıkları alaşım içinde oluşur. Sonra, 320 °C' nin üzerinde sıcaklıklarda, birikinti kristalleşmeye ve amorf karakterini kaybetmeye başlar. Isıtmanın devam etmesiyle, nikel fosfat parçacık kümeleri ve iki-fazlı alaşım meydana gelir. % 8' den fazla fosfor içeren kaplamalarla nikel fosfat matrisi meydana gelir. Halbuki düşük fosfor içeriğindeki birikinti içinde hemen hemen hakim (üstün) faz saf nikeldir. Bu değişiklikler kaplamanın sertlik ve aşınma direncinde hızlı bir artışa neden olmakta, fakat korozyon direncinde ve sünekliliğinde azalmaya neden olur.

4.2 İç Gerilmeler

Akımsız nikel kaplamadaki iç gerilmeler esasen kaplama bileşiminin bir fonksiyonudur. Şekil 4.2' de gösterildiği üzere, çelik üzerine uygulanan % 10' dan fazla P içeren kaplamada nötr yada basma gerilmesi mevcuttur. Fakat düşük fosfor birikintilerinde, birikinti ile numune arasındaki ısı genleşmenin farkından dolayı 15 ile 45 MPa arasında çekme gerilmesi gelişir. Kaplamadaki yüksek seviyedeki gerilmeler çatlak ve poroziteleri ilerletir.



Şekil 4.2: Çelik Üzerindeki Akımsız Nikel Birikintilerinde Fosfor İçeriğinin İç Gerilmelere Etkisi [17]

220 °C' nin üzerindeki ısıt işlemler süresince oluşan yapısal değişimler akımsız nikel birikintisinde % 4–6 oranında hacimsel büzülmelere neden olur. Bu kaplamadaki çekme gerilmesini artırır ve basma gerilmesini azaltır. Ortofosfat veya ağır metallerin kompozit birikimi, özellikle kaplama çözeltisinde fazla miktarda kompleks oluşturunucuların bulunması birikintideki gerilmeleri artırır. Sonuç olarak tahmin edildiği gibi yüksek seviyedeki gerilme, kaplamanın sünekliğini azaltır ve çatlakları artırır [2, 6, 17].

4.3 Uniformluk ve Yapışma

Akımsız nikelin kaplama çözeltisine temas eden parçanın her bölgesinde kaplama hızı ve kaplama kalınlığı aynıdır. Parçanın dış yüzeylerinde olduğu gibi oyuklar ve kör deliklerde de kaplama miktarı aynıdır.

Akımsız nikelin çoğu metale yapışması mükemmeldir. Katalitik metallerde oluşan başlangıçtaki yer değiştirme reaksiyonu, birikinti ile numune arasında metalik özellikle mekanik bağ kurulmasını sağlar [6]. İyi temizlenmiş çelik numunelerde yapışma kuvvetinin en az 300–400 MPa olduğu bulunmuştur [17]. Paslanmaz çelik gibi katalitik olmayan veya pasif metallerde başlangıçta yer değiştirme reaksiyonu oluşmaz ve yapışma azalır (~140 MPa). Çoğunlukla uygun ön işlem ve aktivasyon ile kaplamanın yapışma kuvveti geliştirilir. Kaplama yapışmasını artırmak için alüminyum gibi metal parçalar kaplama sonrası 190–210 °C' de 1 ½ saat ısıtılır. Bu işlemler hem parçadan hem de birikintiden hidrojeni serbest bırakır ve numune ile kaplama arasında küçük miktarda difüzyon sağlar.

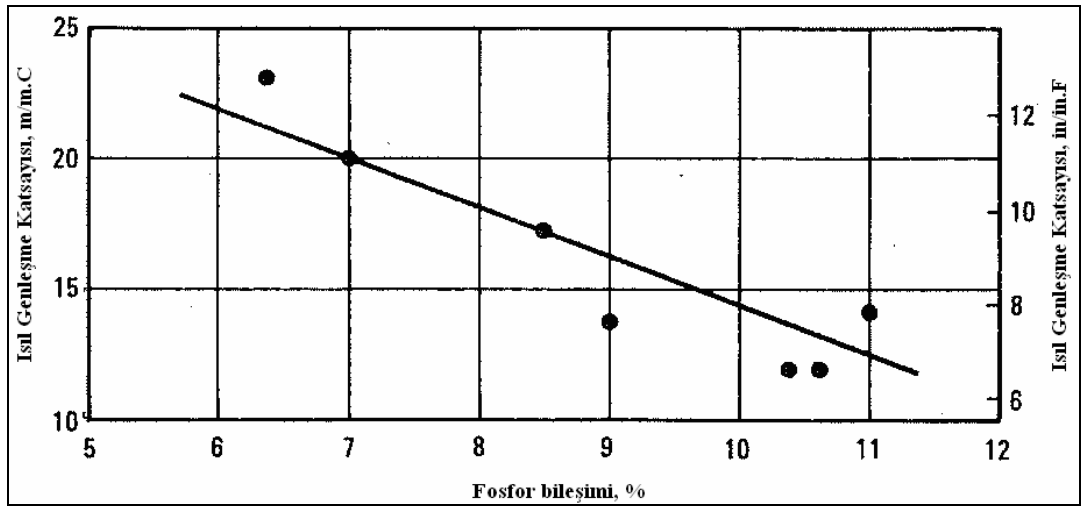
Akımsız nikel birikintilerinin yapışması kaplama öncesi numuneye uygulanan temizleme ve hazırlık işlemlerinin kalitesine bağlıdır.

4.4 Fiziksel Özellikler

AN kaplamanın yoğunluğu fosfor içeriğiyle ters orantılıdır. Yoğunluk; düşük fosforlu birikintilerde 8.5 g/cm³, % 10–11 fosfor içeren kaplamalarda 7.75 g/cm³ arasında değişir. Bu kaplamaların ısı ve elektriksel özellikleri de bileşim ile değişir. Geleneksel kaplamaların elektriksel direnmesi ve ısı iletkenliği sayısı yaklaşık olarak 50–90 µΩ.cm ve 0.010–0.013 cal/cm.s.°C' dir [17]. Bakır veya gümüş gibi geleneksel iletkenlerden daha az iletkenlerdir.

Isıl işlemler fosforu alaşımda çökeltir ve iletkenliğini 3 ile 4 kat arasında artırır [17]. Kaplama çözeltisinin formülasyonunda iletkenliği etkiler. Sodyum asetat ve süksinik asit içeren banyolarda yapılan testler göstermiştir ki elektriksel direnme 61 ile 84 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ arasında değişmektedir [17].

Aynı zamanda fosfor içeriğinin akımsız nikelin ısı genleşmesinde güçlü bir etkisi vardır. Bu etki Şekil 4.3’ de görülmektedir, farklı numunelerde birikintinin gerilmeleri ölçülerek oluşturulmuştur. Yüksek fosforlu kaplamalarda ısı genleşme katsayısı yaklaşık olarak çeliğe eşittir.

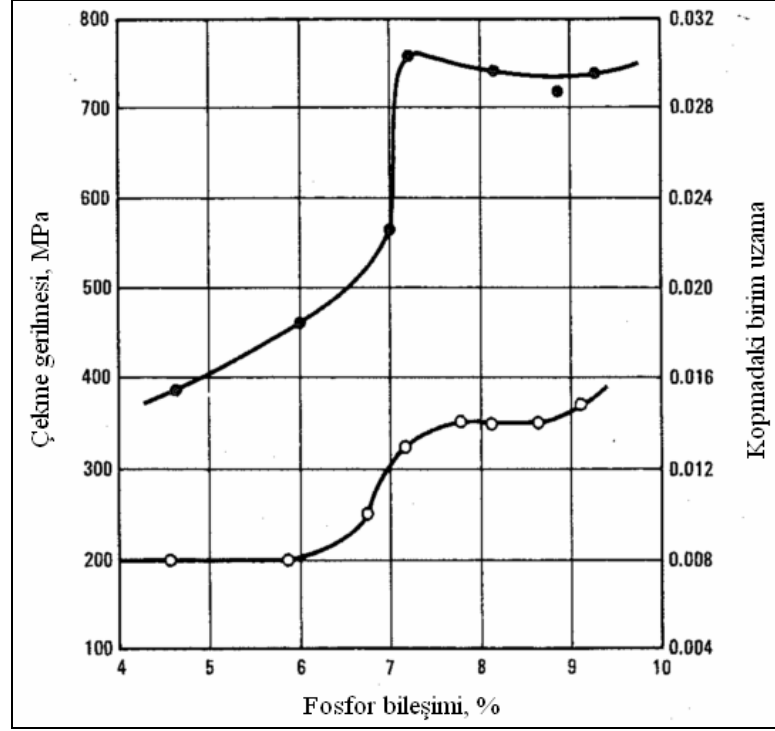


Şekil 4.3: Birikintinin Fosfor İçeriğinin Isıl Genleşme Katsayısına Etkisi [17]

% 10’ dan fazla P içeren kaplamalar tamamen nonmanyetikdir. 300 $^{\circ}\text{C}$ ’ nin üzerinde yapılan ısı işlemler akımsız nikelin manyetik cevabını geliştirmesine rağmen, kaplama sonrası düşük fosforlu kaplamalar biraz manyetik hassasiyete sahiptir [2].

4.5 Mekanik Özellikler

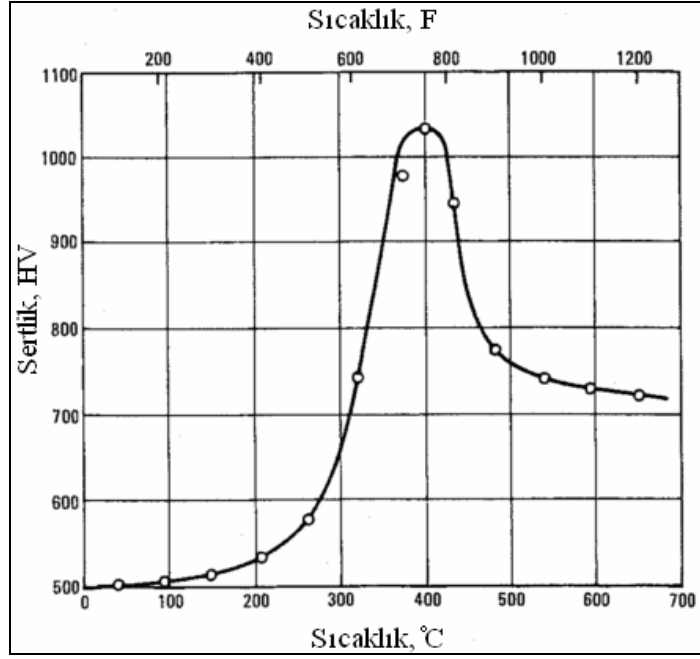
Akımsız nikel birikintilerinin mekanik özellikleri diğer camlara benzerdir. Yüksek dayanıma, sınırlı süneklığe ve yüksek elastiklik modülüne sahiptir. Ticari kaplamaların çekme dayanımı 700 MPa geçer. Fosfor içeriğinin dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi Şekil 4.4’ te görülmektedir.



Şekil 4.4: Birikintinin Fosfor İçeriğinin Dayanım ve Kırılmadaki Birim Uzama Üzerine Etkisi [17]

Düşük fosforlu veya metalik ya da sülfür impüriteleri içeren birikintilerde süneklik oldukça düşer ve hatta sıfıra yaklaşabilir. Tahmin edildiği gibi, ısıt işlemler AN birikintilerinin hem dayanımını hem de sünekliğini düşürür.

Kaplama sonrası, AN kaplamaların mikrosertliği yaklaşık olarak 500 ile 600 HV₁₀₀ arasındadır (HV₁₀₀: 100 g kuvvetteki Vickers Sertlik değeridir). Isıl işlemler bu alaşımların yaşlanmasına neden olur ve sertlik değerinin 1100 HV₁₀₀' den daha yüksek ve hatta ticari sert krom kaplamalara eşit olmasını sağlar [6]. Şekil 4.5' de, % 10½ P içeren akımsız nikelin farklı sıcaklıklardaki 1 saatlik ısıt işlemin sertlik üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.5: % 10½ P İçeren Akımsız Nikel Kaplamada Isıl İşlemin Sertlik Üzerine Etkisi

Yüksek sertliklerinden dolayı AN kaplamalar ısıtılma işlem öncesi ve sonrası aşınmaya karşı mükemmel dirence sahiptirler. Tablo 4.1’ de akımlı nikel, akımsız nikel ve krom kaplamanın Taber Aşınma Verileri özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Farklı Mühendislik Kaplamalarının Taber Abrezyon Direncinin Karşılaştırılması [17]

Kaplama	Isıl İşlem 1 saat için		Taber Aşınma Değerleri, mg/1000 çevrim(a)
	°C	F	
Watts nikel	yok	yok	25
Akımsız Ni-P (b)	yok	yok	17
Akımsız Ni-P (b)	300	570	10
Akımsız Ni-P (b)	500	930	6
Akımsız Ni-P (b)	650	1200	4
Akımsız Ni-B (c)	yok	yok	9
Akımsız Ni-B (c)	400	750	3
Sert Krom	yok	yok	2

- (a) CS-10 aşındırıcı tekerlek, 1000g kuvvet, toplam 6000 çevrimlik test için her 1000 çevrimdeki ortalama ağırlık kaybı
(b) Yaklaşık olarak % 9 P içeren hipofasfatın indirgediği akımsız nikel
(c) Yaklaşık olarak % 5 B içeren borohidritin indirgediği akımsız nikel

Isıl işlem sonrası, yüksek fosforlu birikintiler neredeyse sert kroma eş değer bir aşınma direnci sağlamaktadır.

Fosfor içeriği, doğal yağlayıcılık özelliği sağladığı için AN kaplamaların sürtünme özelliği kromda ki gibi mükemmeldir. Çelik karşında sürtünme katsayıları yağlı koşullar altında 0.13 ve yağsız koşullar altında 0.4' tür. Bu kaplamaların sürtünme özellikleri ısıt işlem ve fosfor içeriğine bağlı olarak çok az değişir [6].

4.6 Korozyon Direnci

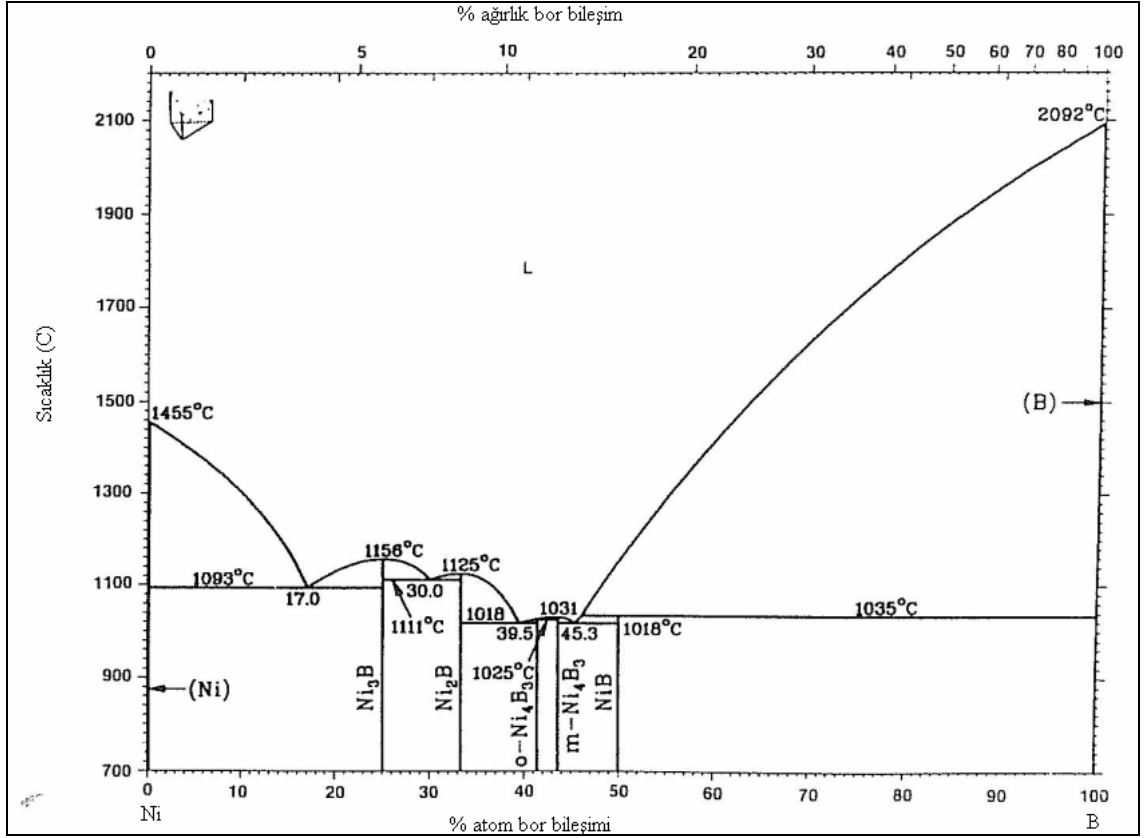
Akımsız nikel numuneyi dış çevreye kapatarak koruyan bariyer kaplaması gibidir. Bunun için birikintide porozite ve hatalar bulunmamalıdır. Amorf yapısından ve pasifliğinden dolayı korozyon direnci mükemmeldir ve çoğu çevrede saf nikel ve krom alaşımlarından daha iyidir. Tane veya faz sınırları olmadığından ve oluşan camsı film numune yüzeylerini pasifleştirdiğinden amorf alaşımları, kendilerine eşdeğer çokkristalli malzemelere göre ataklara (farklı kimyasal ortamlarda) karşı daha dirençlidir. Birikintideki fosfor içeriği arttığında nötr ve asidik ortamların ataklarına karşı direnç artar. Bunun tersi bazik korozif ortamlar için geçerlidir.

5. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİ

Borohidrit veya aminboronun indirgediği banyolardan oluşan birikintilerin özellikleri birkaç istisna dışında akımsız nikel-fosfor alaşımlarıyla benzerdir. Nikel-bor alaşımlarının sertliği oldukça yüksektir ve bu alaşımlara sert kroma eşit veya daha yüksek seviyelerde ısıtılabilir. Nikel-bor kaplamaları aşınmaya karşı göze çarpan bir dirence sahiptir. Bu alaşımlar tamamıyla amorf yapıda değildir ve korozif ortamlara karşı dirençleri daha azdır. Ayrıca, nikel-fosfor kaplamalara göre daha pahalıdır. Borohidritin indirgediği akımsız nikelin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 5.1’de özetlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla % 10½ P içeren hipofosfitin indirgediği kaplamaların özellikleri de listelenmiştir [17].

5.1 Yapısı

Akımsız Ni-B birikintilerde tipik bor miktarı yüzde 0.2–4 (organik aminboron banyosu) veya yüzde 4–7 (borohidrit banyosu) arasındadır. Biriktirilmiş akımsız nikel yarı kararlı ve aşırı doymuş bir alaşımdır. Ni-B sisteminin dengeli faz diyagramı Şekil 5.1’de görülmektedir. Ortam sıcaklıklarında borun nikel içinde katı çözünürlüğünün olmadığı faz diyagramında görülmektedir. Denge şartları altında alaşım, saf nikel ve metaller arası bileşik olan Ni_3B içerir. Kaplama sırasında şartlar var olmasına rağmen metaller arası bileşiklerin oluşturulmasına engel olur. Hatta ufak kristallerin gelişimi, yüzey difüzyonuyla 3 nikel atomu ile bir bor atomunun düzgün stoykiometrisini başarmak için çok sayıda atomun hareketini içermektedir. Bu hareket oluşamaz, bu nedenle bor atomları nikel atomlarının arasında sıkışır, aşırı doyma ile sonuçlanır [9].



Şekil 5.1: Nikel-Bor Faz Diyagramı [9]

Nikelin kristal yapısı yüzey merkezli kübik olduğundan, her atomun 12 tane komşusu vardır. Borun yakalanması bu atom düzeninin geniş yüzeylere yayılmasını imkânsızlaştırmaktadır. Malzeme hacmi, yani tane, içindeki yüzey merkezli kübik atom düzeni korunabilmektedir. Akımsız nikelde tane boyutları çok küçüktür. Eğer ymk yapısı korunamaz olursa, yapı sıvıya eşdeğerdir ve camsı olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak kaplama; tuzların sıvı banyoda çözünmesi, nikel ve bor iyonlarının metal numuneye oto katalitik çekimiyle parça yüzeyinde camsı yapıda metal camının birikmesiyle oluşmaktadır [11].

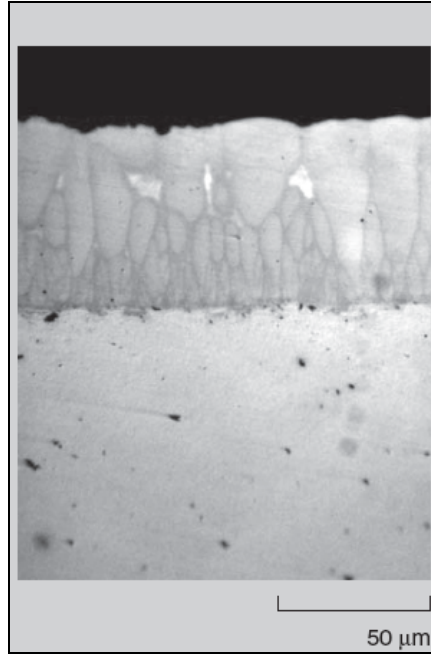
Ötektik sıcaklığının altında yapılan yapay yaşlanma ile kristal yapıda nikel, dengeli Ni_3B ve yarı-kararlı Ni_2B yapıları oluşmaktadır (Ni_3B sementit gibi (Fe_3C) orthorhombik yapıdadır). Uygun sıcaklıklarda uzun süre tutulursa yarı-kararlı Ni_2B , kararlı nikel ve Ni_3B ye dönüşür (tahminen).

Nikel fazı % 10 hacim oranında bora sahip olursa, tane sınırlarında sürekli şekilde oluşur. Kaplama işlemi sırasında borun yerel farklılıklarından dolayı yarı-kararlı Ni_2B 'nin oluşması muhtemeldir. Eğer çekirdeklenme başlamadan önce bor

konsantrasyonunun difüzyonu boru homojenize etmek için yetersizse, ağırlıkça % 6' nın üzerinde bor içeren bölgelerde yarı kararlı Ni_2B oluşur [12].

Metalografik açıdan parlatılmış ve uygun olarak dağlanmış akımsız nikel kesitinde optik mikroskopla görülen yapıya sütunsal yapı denir. Kaplama sonucunda oluşan amorf yapıdaki Ni-B taneleri yüksek spatial yoğunlukta, yüksek enerjili (aktif) numune-kaplama ara yüzeyinde çekirdeklenir. Taneler sütunlar halinde, tane boyu numune yüzeyine dik olacak şekilde oluşmaktadır (Şekil 5.2). Tane büyümesi, çekirdeklenme tabakasını geçerek büyüyen başarılı tane sayısını sınırlar. Fakat yanal yöndeki aşırı büyüme baskın olmamaktadır.

Az miktarda nikel ve belki bor, çoğu numunenin yüzeyine doğru difüz eder. Bu olay mekanik olarak birbirine bağlamanın ötesinde yapışmaya katkıda bulunur [12].



Şekil 5.2: Çelik Üzerinde Ni-B Kaplamasının Tane Yapısı [12]

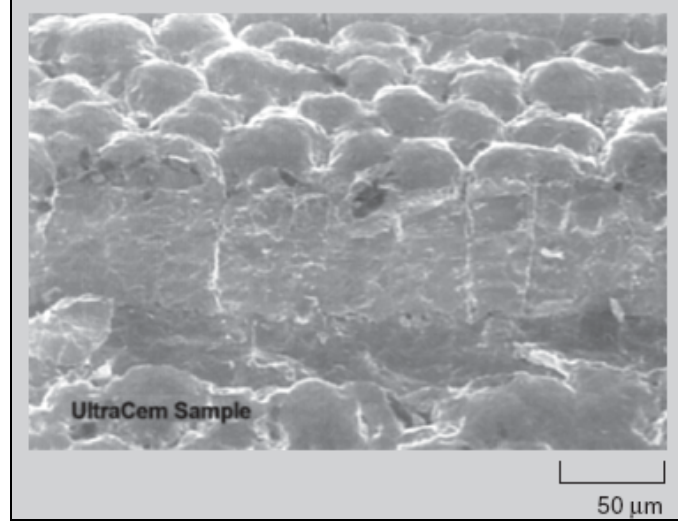
Bu kaplamaların bileşimi kalınlık boyunca değişir. Numuneye yakın yerlerde bor bileşimi çok düşüktür ve derinlikle birlikte artar. Fakat çözeltiyi dengelemek için kullanılan talyum gibi dengeleyicilerin dağılımı tam tersidir. Numuneye ara yüzeyin yakınında bileşimi en yüksek ve kalınlık arttıkça yavaşça düşer [2].

Ni-P kaplamalarda olduğu gibi akımsız nikel-borda (AN-B) ısıtma sırasında aynı şekilde sertleşir. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde ayrı nikel borür, Ni_3B , parçacıkları oluşmaya başlar ve $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaplama kristalleşir. Oluşan borürün yapısı ısıtma sıcaklığına ve birikintinin bor miktarına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda tipik olarak Ni_3B oluşur,

sıcaklık 400 °C' den yüksek olduğunda Ni_2B ve Ni_7B_3 bulunabilir. Borür, Ni_7B_3 , kararsızdır ve 450 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda Ni_2B , Ni_3B ' ye dönüşür (dissociate). Genel olarak ısıtıl işlem yapılmış nikel bor kaplamalarının son yapısı tipik olarak Ni_3B ve % 10 kristal nikel ve talyum (banyoyu dengelemek için kullanılan madde) içerir [14, 15, 17].

Sonuç olarak yaşlandırma (~300–500 °C), kaplamada oluşan taneler ile yüksek hacimsel oranda Ni_3B kristallerin oluşmasına öncülük eder. Ni_3B kristallerinin tane sınırları nikelin sürekli fazlarını içerebilir. Hafif element olan borun miktarını belirlemek oldukça zordur ve dağılımı genellikle bilinmemektedir.

Sütunsal tane gelişimi kaplamanın dış yüzeyinin nodüler (semi-hemispherical) yapıda olmasına öncülük eder (Şekil 5.3) [12].



Şekil 5.3: Ni-B Kaplamanın Dış Yüzeyindeki Nodüler Yapı

Nikel-bor birikintilerinde iç gerilmenin seviyesi genellikle yüksektir. Borohidritin indirgediği kaplamalarda iç gerilmeler çekme modunda 110 ile 200 MPa arasındadır.

5.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler

Akımsız nikel-borun yoğunluğu (borohidrit ile indirgenmiş ticari kaplamalarda 8.25 g/cm³), eşit metal bileşimine sahip Ni-P kaplamalara benzerdir [16]. Fakat bu kaplamalar, Ni-P alaşımlarından farklı olarak, ısıtıl işlem sırasında büzülmezler ve ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yoğunlukları aynıdır. Sodyum borohidritin indirgediği kaplamaların erime noktası 1080 °C iken DMAB'nin indirgediği kaplamaların erime

noktası 1350 ile 1390 °C arasında değişir ve akımsız Ni-P kaplamalara göre oldukça yüksektir (890 °C, Tablo 5.1).

Tablo 5.1: Akımsız Nikel-Bor ve Nikel-Fosfor Birikintilerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Özellik	Akımsız Nikel-Bor (ağırlıkça % 5 bor)	Akımsız Nikel-Fosfor (ağırlıkça % 10.5 fosfor)
Yoğunluk, g/cm ³ (lb/in. ³)	8.25 (2.98)	7.75 (2.8)
Erime noktası, °C (F)	1080 (1980)	890 (1630)
Elektriksel direnç, µΩ.cm	89	90
Isı iletim katsayısı, W/m.K (cal/cm.s. °C)	...	4 (0.01)
Isıl uzama katsayısı 22-100 °C (72-212 F), µm/m. °C (µin./in.F)	12.6 (7.1)	12 (6.7)
Manyetik özellikler	Çok zayıf ferromanyetik	Manyetik değil
İç gerilmeler, MPa (ksi)	110 (16)	Sıfır
Çekme gerilmesi, MPa (ksi)	110 (16)	700 (100)
Süneklik, % uzama	0.2	1.0
Elastiklik modülü, GPa (10 ⁶ psi)	120 (17)	200 (29)
Kaplama sonrası sertlik, HVN ₁₀₀	700	500
Isıl işlem sonrası sertlik, 400 °C (750 F) 1saat, HVN ₁₀₀ ^b	1200	1100
Sürtünme katsayısı çeliğe karşı, yağlı	0.12	0.13
Aşınma direnci, kaplama sonrası, Taber ^c mg/1000çevrim	9	18
Aşınma direnci, ısıtılmış işlem 400 °C (750 F) 1saat, Taber ^c mg/1000çevrim	3	9

^a Kaplama sonrası özellikler verilmiştir, aksi şartlar ayrıca belirtilmiştir.

^b HVN₁₀₀ 100mg kuvvet için Vickers Sertlik Değeridir.

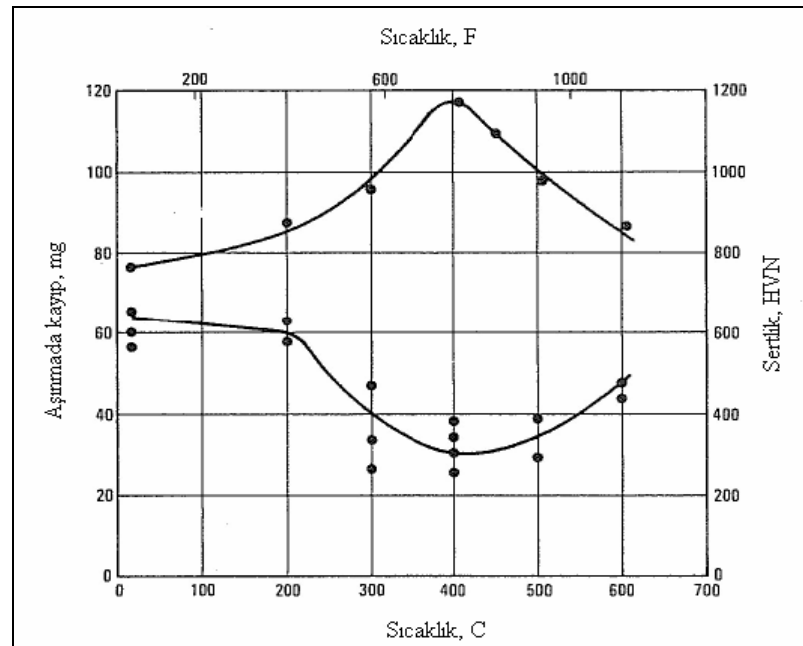
^c Taber aşınma verileri Taber aşındırıcıda her 1000 çevrimdeki mg olarak ağırlık kaybıdır.

% 5 B içeren kaplamaların elektriksel direnci 89 $\mu\text{Ohm-cm}$ (kaplama sonrası) ile 43 $\mu\text{Ohm-cm}$ (1100 $^{\circ}\text{C}$ ısıttıktan sonra) arasında olmaktadır. % 5 B içeren kaplamanın ısı genleşme katsayısı 12.1 $\mu\text{m/m}^{\circ}\text{C}$ (kaplama sonrası) ile 10.8 $\mu\text{m/m}^{\circ}\text{C}$ (350 $^{\circ}\text{C}$ de 2 saat ısıtım sonrası) arasında olmaktadır ve kaplama sonrası şartlarda Ni-B kaplamalar zayıf ferromanyetiklik (kalıcı mıknatıslanma özelliği olan) gösterirler. Fakat ısıtım işlemle manyetik duyarlılık artmaktadır [6,16].

% 5 B içeren Ni-B kaplamaların dayanım ve sünekliği yüksek fosforlu birikintilerin beşte biridir. Borohidrit ile indirgenmiş akımsız nikelin maksimum uzaması sadece % 0,2' dir ve hipofosfitin indirgediği kaplamalardan farklı olarak ısıtım işleminin süneklik üzerinde çok az etkisi vardır. Yüksek fosforlu birikintilerin sünekliği yaklaşık olarak % 1' dir [6,16]. Elastiklik modülü, kaplama sonrası 120 GPa, 400 $^{\circ}\text{C}$ de 1 saat ısıtım sonrası 180 GPa arasında değişmektedir.

5.3 Sertlik ve Aşınma Direnci

Akımsız nikel-borun temel avantajı yüksek sertliği ve aşınmaya karşı mükemmel direncidir. Borohidrit ve aminboronla indirgenmiş kaplamaların mikro sertlik değerleri 650 ile 750 HV_{100} arasında değişmektedir. 350 ile 400 $^{\circ}\text{C}$ arasında 1 saat ısıtım yapıldıktan sonrası 1200 HV_{100} sertlik değeri sağlanabilmektedir. Isıtım işlem sıcaklığının sertlik üzerindeki etkisi Şekil 5.4' de görülmektedir [17].



Şekil 5.4: 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda yapılan ısıtımın borohidritle indirgenmiş akımsız nikelin sertlik ve aşınma direncine etkisi

Sıcaklığın 200 ile 300 °C arasında olduğu uzun süreli işlemlerde (30–40 hafta) 1700 ila 2000 HV₁₀₀ sertlik değeri sağlanabilmektedir. Bu düşük sıcaklık işlemleri sonucunda yüksek sıcaklığa kıyasla daha ince nikel borür dağılımı elde edilir.

Akımsız nikel kaplamaların aşınma direnci mükemmeldir ve ısıtılma sonrası sert krom kaplamaya eşit ya da daha yüksek olmaktadır. % 5 B içeren kaplama için Taber aşınma deney sonuçları, % 9 P içeren kaplamayla karşılaştırmalı olarak, Tablo 4.1’ de verilmiştir. Şekil 5.4’ te de ısıtılma ve sertliğin aşınmaya etkisi dönen halka ve blok testi (LFW-1 test) ile sürtünmesiz koşullarda incelenmiştir. % 2.5–3 Bor içeren nikel-bor birikintileri benzer aşınma özelliği göstermektedir.

Akımsız nikel-bor kaplamalar doğal yağlayıcılık özelliği vardır. Çelik karşında sürtünme katsayıları yağlı koşullar altında 0.12–0.13 ve kuru aşınma için 0.43–0.44’ tür.

5.4 Korozyon Direnci

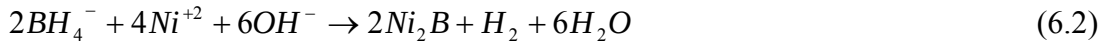
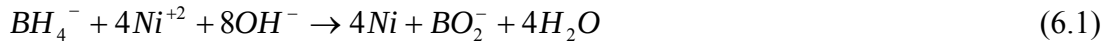
Akımsız nikel-borun korozyon direnci hipofosfitle indirgenmiş kaplamalara göre daha düşüktür. Ni-P kaplamalara küçük korozyona neden olan çevrelere (çözücüler ve bazikler vb.), Ni-B kaplamalar da dirençlidir. Asit ve amonyumun çözeltileri gibi çevreler; Ni-P kaplamalarda orta derecede ataklara neden olmaktadır, Ni-B kaplamalarda şiddetli korozyon olmaktadır. Güçlü oksitli ortamlarda elbette hiçbir kaplama tatmin edici değildir [17].

6. TEORİK İNCELEME

Akımsız nikel kaplamanın özellikleri kimyasal banyodaki bileşenlerin çeşidine ve konsantrasyonuna bunun yanında sıcaklık ve kaplama süresine bağlıdır. Bu yüzden, akımsız birikme işlemi pratik ve teorik açıdan incelenmesi gerekmektedir. Fakat işlem oto katalitik olduğu için böyle bir çalışma oldukça karmaşıktır.

6.1 Akımsız Ni-B Kaplamalarda Birikme Mekanizmaları

Borohidrit iyonlarının asidik ve nötr çözeltilerde hidrolizi hızlıdır ve eğer nikel iyonları bulunuyorsa nikel borür kendiliğinden oluşur. Eğer kaplama çözeltisinin pH değeri 12' den yukarıda sabit tutulursa, banyonun bozulmasına (dekompoze olması) engel olunur ve nikel ve borun alaşımı elde edilir. Bu birikme için kabul edilen reaksiyonlar:



Bu denklemlerde tam değildir çünkü borohidritin indirgenmesi boyunca oluşan kompleks dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonları dikkate alınmamıştır ve de nikel birikmesi boyunca hidrojen yayılımı olmadığı farz edilmiştir. Buna ek olarak yapılan yanlış imalar, kristal nikel borürün (Ni₂B) kaplamanın bir parçası olarak üretildiğini düşünmek ve çözeltiyi dengelemek için kullanılan talyum ve diğer metallerin çökeceğini önem vermemektir [2,16]. Bu reaksiyonlar için olası mekanizmalar aşağıdaki bölümlerde anlatılacaktır.

6.1.1 Anodik ve Katodik Reaksiyonlar

Bütün akımsız birikmeler karmaşık-potansiyel kontrolü altında elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşur. Bunun anlamı, birbiriyle yarışan anodik (oksidasyon) ve katodik (indirgenme) reaksiyonlar kaplama yüzeyinde aynı zamanda oluşur [16].

Anodik reaksiyonda; indirgen madde, NaBH_4 , okside olup elektronlarını serbest bırakır ve bu elektronlar katodik reaksiyonda birikecek metalleri (Ni ve Tl) indirgemek için kullanılır. Aşağıda gösterildiği üzere, borohidritli anodik reaksiyon bir dizi adımdan oluşur. İlk reaksiyon borohidritin katalitik yüzeyde dehidrojenasyonudur (hidrojen giderme) [16].



Bu reaksiyon sadece demir gibi dehidrojenasyon katalizör olan metallerde başlayabilmektedir. Eğer metal bu adımları gerçekleştiremezse akımsız birikme için katalitik değildir. Nikeli indirgemek için gereken elektronlar dehidrojenasyonlanmış borohidrit iyonunun oksidasyonundan sağlanır.



Bor hidroksitler de dehidrojenasyon olabildiğinden, daha fazla hidrojen molekülü ve elektron meydana çıkarırken (son ürün borata ulaşana kadar) bu reaksiyon bir dizinin başlangıç reaksiyonunu oluşturur.

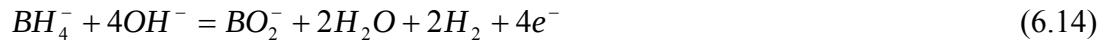


Hidrojen iyonlarının üretildiği (dehidrojenasyonla) iki reaksiyondan yeniden birleştirmeyele hidrojen gazı veya oksidasyonla su ve ilave elektronlar üretilebilir:





Buna göre, bütün anodik reaksiyon aşağıdaki iki reaksiyondan biri olabilmektedir.

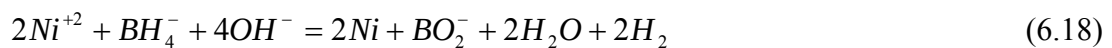


Bu reaksiyonlardan hangisinin oluşacağı pH, potansiyel ve özellikle kaplanacak metale bağlıdır. Bakır ve nikel metaliyle sadece hidrojen birleşimi mümkündür, platinyum ve paladyum ile sadece oksidasyon olabilmektedir. Bu nedenle, daha asal metallerle nikelin borohidritle indirgenmesinin verimi yarımdır. Yani altın, talyum gibi metallerle her iki reaksiyon tipide oluşabilmektedir. Muhtemelen talyumun (ve diğer metallerin) çözeltiye eklenmesinin nedeni, borohidritin indirgeme etkinliği (verimi) % 20' den % 50' ye artırılarak nikel üretmektir.

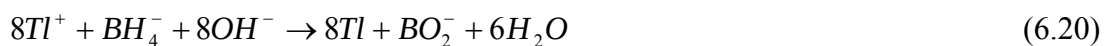
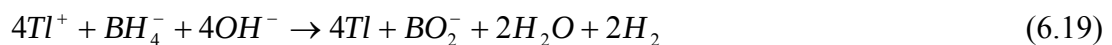
Borohidrit içeren çözeltideki katodik reaksiyon daha açıktır. Nikel ve talyum gibi dengeleyiciler direk indirgemeyle birikmektedir.



Böylece nikel birikmesi için tüm reaksiyon:



Talyumu biriktirmek için reaksiyonlar:



Boru biriktirmekte benzerdir. Amorf yapıdaki bor (ve nikel borür değil) boratın indirgenmesiyle birikmektedir:



Tüm reaksiyonlar;



Üçüncü katodik reaksiyon bazik ortamda oluşmaktadır; suyun metal yüzeyinde indirgenmesi



İlerideki reaksiyon akımsız kaplamanın yetersizliğinin (verimsizliğinin) kaynağıdır çünkü herhangi bir kaplama birikmesi yapmadan indirgeme maddesini tüketmektedir.



Bu reaksiyon borohidritin asidik çözeltilerdeki hidrolizine benzemektedir. Borohidrit içeren banyoların yüksek çalışma pH' ından dolayı, nikel hidroksit çökeltilerine engel olmak için güçlü kompleks oluşturunucular eklenmelidir. Bu çözeltilerle çok farklı kompleks oluşturunucular denenmiştir: amonyak, amin, imino bileşikler, asetatlar, asit sitrikler, tartaratlar. Fakat en etkilinin etilendi amin olduğu ispatlanmıştır ve şimdi çoğu çözeltilerde kullanılmaktadır. Yüksek pH' ı ve bazikliği sürdürebilmek için sürekli alkali (genellikle hidroksitli) ilavesi gerekmektedir. Sonuç olarak çoğu ağır metal ve sülfat ve tiyo bileşikler AN-P banyoları dengelemek için kullanılmakta ve borohidrit içeren çözeltilerle de etkilidir [2,16]. Banyoyu dengelemek için genellikle talyum nitrat veya sülfat kullanılır. Talyum hem borohidritin indirgeme gücünün etkisini artırır hem de kendisinin kompozit birikmesi de kaplamanın kalitesini geliştirir. Maalesef talyum bileşikler oldukça zehirlidir, dikkatli kullanılmalı ve korucu kıyafete ihtiyaç vardır.

Borohidritli banyoların, nikel, borohidrit, etilendi amin ve talyum konsantrasyonları, özellikle bazikliğinin seviyesi oldukça kiriktir. Bu değerler dikkatlice takip edilip, ayarlanmalıdır. Tüm banyoyu yeniden doldurmaktansa, işlem sırasında küçük miktarlarda sürekli banyo kimyasalları eklenmelidir. Optimum birikinti özelliklerini sağlamak için çözelti elemanlarına ya otomatik ya da sık sık tekrarlanan analizler yapılmalıdır [2,16].

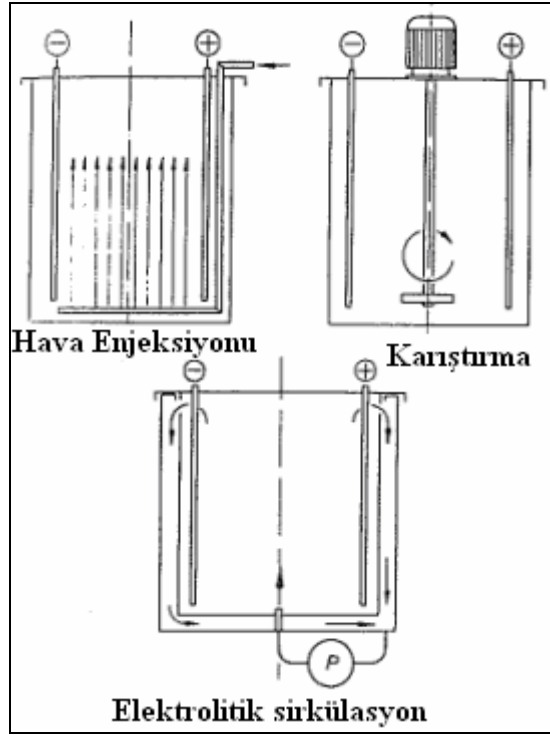
7. AKIMSIZ KOMPOZİT KAPLAMA

Akımsız nikel kaplama ile parçacık durumunda kompozit biriktirme 1960' lara dayanmaktadır (Odekerken 1966) [8]. Akımsız kompozit kaplama, parçacıkların süspansiyonuyla beraber geleneksel indirgeme reaksiyonunu kullanır. Çözünmeyen parçacıkların çözeltiye, kaplamayla birlikte birikmek üzere katılmasıyla elde edilirler. Banyo termodinamik olarak kararsız ve homojen ayrışmalara (bozunmalara, dekompoze) meyilli olmasına rağmen, küçük parçalara ayrılmış katı parçacık halindeki malzeme akımsız kaplama banyosuna eklenir ve dağıtılır. Bu dağıtılmış parçacıklar filtre edilmez. Bu türden parçacıkları banyoya katılması banyo kararlılığını etkileyecektir. Bu dağıtılmış parçacıkların banyoya eklenmesi yaklaşık $100000 \text{ cm}^2/\text{lt}$ ' lik ilave bir yüzey alanı yüklenmesi demektir. Yani bu miktar geleneksel AN kaplamada tercih edilen yük miktarının yaklaşık 800 katına karşılık gelir [9]. Kendiliğinden kararsız yüzey alanına bağımlı kaplama banyosu ile çözünmeyen parçacıkların yarattığı olağanüstü yüzey alanı yükü arasındaki bu doğal uyumsuzluk, banyoya bu konuda birtakım patentlere de konu olan parçacık dengeleyicileri (PMS) denen bazı kimyasalların hassas oranlarda ilave edilmesiyle aşılmıştır. Bu patentlerde açıklanan yöntemler tozların zeta potansiyellerini değiştirerek kompozit AN kaplamalarını ticari olarak geçerli hale getirebilmiştir. Zeta potansiyelleri elektrostatik yük ile ilgili bir etkidir [20]. Kaplamayla enerji ve doğal kaynaklar korunarak, gelişmiş aşınma direnci ve yağlayıcılık özelliği elde edilir. Akımsız kompozit kaplama ile çözelti işleme (kullanma) (solution handling) ve israf problemleri aynı zamanda aşınma uygulamalarında kullanılan stratejik malzemelere (krom gibi) olan güven azaltılmıştır.

Biriktirilebilen malzemeler ya sert maddeler; Al, Cr, Mo, Si, Ti, Ta, W, Ca, gibi metallerin oksitleri, karbürleri, nitrürleri, boritleri, ya da elmaslardır. Seçenek olarak, PTFE ve MoS₂ gibi kuru yağlayıcılarda kullanılır.

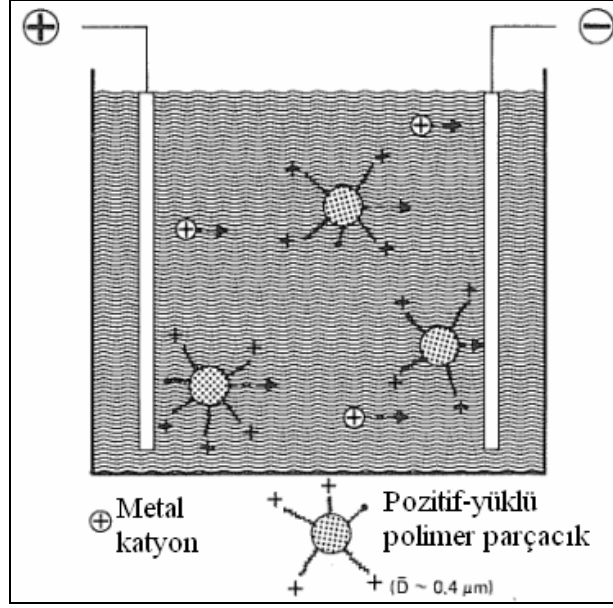
Genellikle en çok kullanılan bileşimler SiC, Al₂O₃, elmas, PTFE, CrC, TiC, B₄C, BN veya WC' dir. Bunların süspansiyondaki dağılımı Şekil 7.1' de görüldüğü üzere

kuvvetli karıştırma, hava enjeksiyonu veya kimyasal araçlarla sağlanır [6]. Bu üç farklı yöntem akımsız ve akımlı kaplamalara uygulanabilir.



Şekil 7.1: Parçacık Süspansiyonu için Üç Yöntem

Mekanik araçlara ek olarak süspansiyonu sağlamak için, anyonik ve kationik ıslatma ajanları kullanarak parçacıklara elektrik yük verilebilir. Yüklü paçacıklarda ki itme kuvveti süspansiyonda durmalarını sağlar ve topaklanma eğilimlerini azaltır ve de Ni+PTFE gibi en iyi bilinen ticari sistemlerin temelini oluşturur [6]. Bu düşünce Şekil 7.2’ de görülmektedir (akımlı kaplama için) fakat akımsız kaplama banyoları içinde aynıdır.



Şekil 7.2: Birikecek Parçacıkları Elektriksel Yükleme

Bu teknolojiye, takviye parçacık boyutu yaklaşık olarak $10\ \mu\text{m}$ ' ye kadar uygun olmaktadır. Fakat parçacık boyutu ile ilgili bir alt sınır söz konusu değildir. Örneğin hassas karşı parçalarla temasın söz konusu olduğu ve buna bağlı olarak çok düşük yüzey pürüzlülüğü ve yüksek aşınma direncinin istendiği bir uygulamaya nanometre boyutunda elmas tozlarla erişilebildiği gözlenmiştir [20].

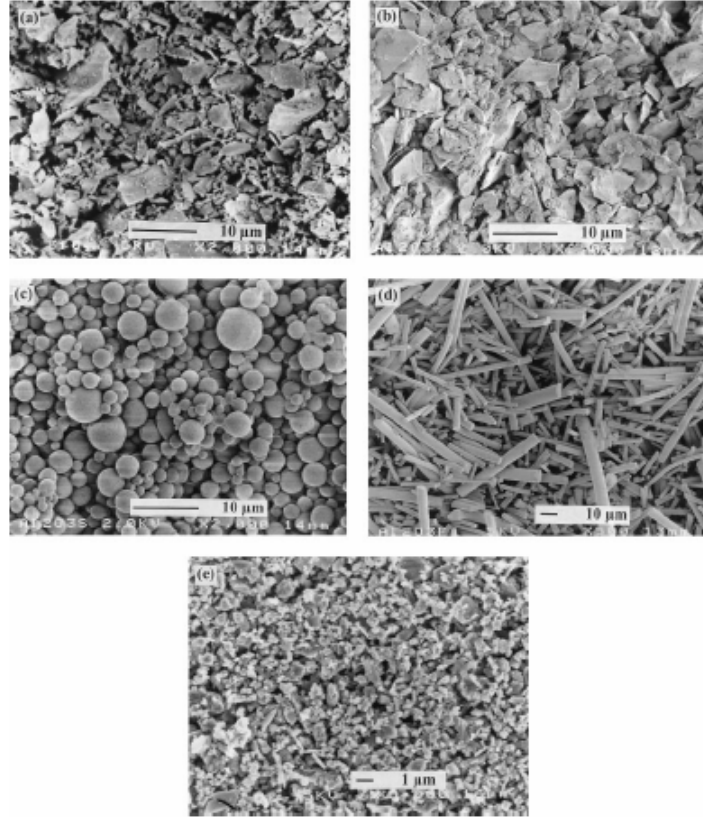
Parçacık boyutuna ve belirli kaplama koşullarına bağlı olarak hacimce % 40' a kadar parçacık yoğunluğuna sahip kaplamalar yapılabilir. Ticari uygulamaların çoğunda % 20–30 parçacık yoğunluğu uygun değerdir [22]. Daha az yoğunluklu parçacık takviyesiyle elde edilmek istenen fayda sağlanamayabilir. Daha yüksek yoğunluklarda ise parçacıklar matrisle yeteri kadar ıslanamadığı için tozların yapışma etkisi yeterli olmayacak ve buna bağlı olarak tozlar yerinden kopabilmektedir. Kaplama bozulacak ve istediğimiz özellikleri (aşınma karşı direnç gibi) karşılayamayacaktır. Bu gözlem, Kompozit-AN kaplamaların tipik aşınma mekanizmalarının tozların kendi aşınmalarından ziyade kendilerini çevreleyen metal matrisin aşınmasına bağlı olduğuna işaret eder. Bu nedenle parçacıkların boyutu, şekli ve yoğunluklarının uygun olarak seçiminin her bir uygulama için optimize edilmesi faydalı olacaktır.

Birikintideki parçacık yoğunluğu birçok etkene bağlıdır: banyo kimyası (temel olarak çeşidi ve surfactant miktarı), parçacık özellikleri (yoğunluk, boyut dağılımı) ve işletme koşulları (banyoyu karıştırma, numunenin konumu ve hareketi) [21].

Apachitei ve diğerlerinin aynı parçacık/banyo hacim oranında ve çalışma koşullarında (pH, sıcaklık, karıştırma hızı, çeşidi ve surfactant derişimi) yaptıkları akımsız Ni-P-X esaslı kaplamalarda (X: kullanılan farklı parçacıklar Şekil 7.3) parçacık derişimini incelemişlerdir. Parçacık derişiminin parçacık tipi ve şekline bağlı olarak değıştiğı görülmüştür. Düzensiz şekillerde, borun Ni-P birikintilerde yüksek derişimi bulunmaktadır. Al₂O₃-I ve SiC karşılaştırıldığında bor en küçük boyut ve de en düşük yoğunlukla daha kararlı süspansiyon oluşturmakta bu da birikintide yüksek derişimli parçacıkla sonuçlanmaktadır (Tablo 7.1).

Tablo 7.1: Parçacık Özellikleri, Banyo Yüklemeleri ve Kaplamadaki Derişim

Parçacık Tipi	Yoğunluk (g/cm ³)	Ort. boyut (µm)	Max. boyut (µm)	spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Banyo yükleme (g/l)	Ni-P-X çöktelde parçacık derişimi (%vol)	Birikme hızı (µm/saat)
Si-C	3.22	3.2	6.4	3.7	2.5	19.6	14.0
Al ₂ O ₃ -I	3.97	2.8	10.5	3.2	3.1	9.7	12.5
Al ₂ O ₃ -S	3.97	3.4	10.5	0.7	3.1	28.6	13.5
Al ₂ O ₃ -fiber	3.97	7.2	34	18.1	3.1	10.7	12.0
B	2.34	1	5.0	11.0	1.8	27.0	11.5

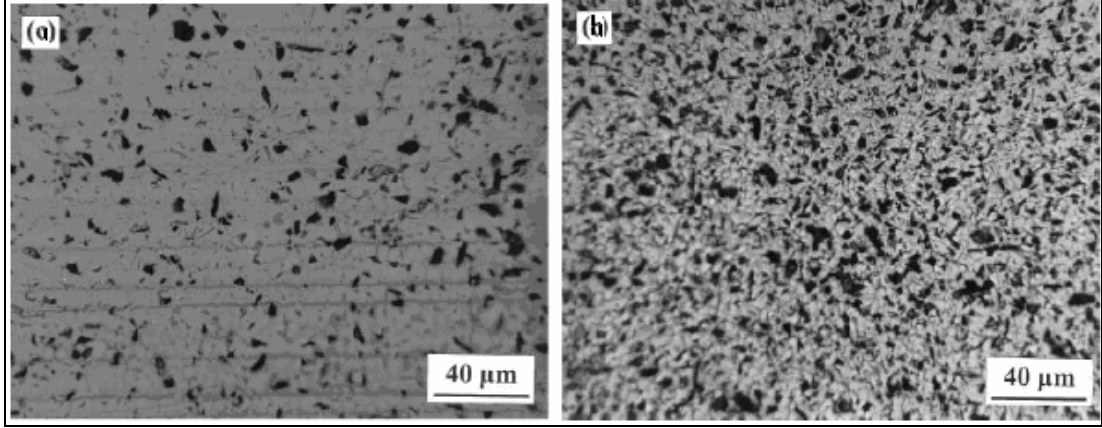


Şekil 7.3: Akımsız Ni-P Kaplamanın Takviyesinde Kullanılan Parçacıkların SEM’de Görünüşü: (a) SiC, (b) Al₂O₃-I, (c) Al₂O₃-S, (d) Al₂O₃-fiber, (e) B

Parçacık şekline gelince (alümina: düzensiz I, küresel S, ve fiberler), küresel alümina (Al₂O₃-S) içeren birikinti en yüksek derişimi göstermektedir. Küresel şekiller dar boyut dağılımı ile bu parçacıkların tabakaya tutulması için en iyi şartları sağlamaktadır [9, 21]. Tablo 7.1’ de görüldüğü üzere kompozit kaplamalarda kaplama hızları aynı mertebelerdedir. Fakat Ni-P kaplamalarla karşılaştırıldığında (15.0 µm/saat) daha küçük olduğu görülmektedir. Buda akımsız kompozit kaplamaların daha karmaşık mekanizmalarıyla açıklanabilir.

Bu zamana kadar uygulanan kompozit kaplamalarda yapılan mikroskopik incelemeler (SEM) göstermiştir ki tüm kaplama tabakası boyunca parçacıklar üniform dağılımdadır (örneğin Şekil 7.4). Bu da kaplamanın bir kısmı aşinsa dahi özelliklerinde değişim olmayacağını göstergesidir [6,9,20,21]. İç delikler gibi görüş alanı dışında yerleri bulunan parçalar üzerine geometriden bağımsız bir biçimde kalınlık yönünde doğal olarak üniform birikme meydana getirilebilir. Örneğin düzgün parçacık dağılımı ile çeşitli tıbbi cihazlarda kullanılmakta olan iç çapı 0.5 mm kadar ince metal boruların içine başarıyla uygulanabilmektedir. Bu

ayrıcalıklı üniform kaplama oluşturma özelliği sert-krom kaplama veya diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında zaman, malzeme ve maliyet açısından önemli tasarruf sağlamaktadır.



Şekil 7.4: Akımsız (a)Ni-P-Al₂O₃ ve (b) Ni-P-B Kaplamalar

Daha kalın yapılması mümkün olmasına rağmen çoğu ticari uygulamalarda kaplama kalınlığı 10–25 µm arasında değişmektedir [9]. Bütün çalışmalarda akımsız nikel+sert dağıtılmış fazlı kaplamaların sertlik ve aşınma direncine önem verilmiştir. Çoğu durumlarda birikintiler bir ile iki saat arasında 400 °C’ de ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu sadece birikintinin sertliğini artırmakla kalmaz aynı zamanda dağıtılmış fazların matrise tutunmasını geliştirir [6]. Alüminyum numuneler üzerinde 138–310 MPa, çelik üzerinde 207–414 MPa’lık kayma mukavemetine sahiptirler [22].

Aşınmaya karşı direnç, yağlama ve görünüş iyileştirici uygulamalar olmak üzere kompozit AN kaplamalar üç genel bölümde gelişmekte ve ticarileşmektedir.

7.1 Aşınma Direncine Yönelik Uygulamalar

Akımsız nikel kompozit kaplamalar nikel alaşım kaplamalara göre daha yüksek aşınma direncine sahiptir [6, 8, 9]. Fakat yapının karmaşıklığı, aşınma aparatlarının, yükleme şartlarının, aşınma testi sırasında çevre şartlarının, numune ve karşı parçanın yüzeyinde kullanılan malzemelerin çeşitliliği ve akımsız kaplamanın aşınmasındaki pek çok bilgiyi birleştirmek oldukça zordur. Akımsız kompozit kaplamanın aşınma davranışının sahip olduğu potansiyelden tamamen yararlanabilmek için hala araştırmacıların ilgisini toplamaktadır. Bazı durumlarda

ölçüm alabilmek için birçok test geliştirilmiştir ki bunlar çalışma performansı ile yakinen ilgilidir [9].

Kullanılan toz malzemeler silisyum karbür (SiC), elmas, alüminyum oksit (Al_2O_3), krom karbür (CrC), titanyum karbür (TiC), bor karbür (B_4C), veya tungsten karbürdür (WC). Bu tozlar tipik olarak 1–6 μm boyutlarında kullanılırlar ve bunlarla yapılan kaplamalar içinde hacimce % 20–30 arasında yoğunluğa sahip olurlar. Bu kaplamalar genelde 20-25 μm kalınlıkta üretilirler. Bazı aşırı yüksek aşınma uygulamaları için 50 μm ’ lik kaplama yapılması avantajlı sonuçlar vermiştir [22].

En iyi aşınma direnci elmas içeren kaplamalarda görülmüştür [6]. Çeşitli Ni-B esaslı kaplamalar için aşınma hızları Tablo 7.2’ de verilmiştir. Aşınma testi olarak genellikle tekstil makinalarında bulunan tipik durumları (iplik besleme) modellemede kullanılan “Accelerated Yarnline Wear Test” kullanılmıştır [9].

Tablo 7.2: Accelerated Yarnline Aşınma Test Sonuçları [9]

Test	Malzeme	Test zamanı, dak	Aşınma hızı, μm /saat
1	Akımsız Ni-B/9- μm elmas "A" kompozit kaplama (polikristal)	85	5.1
2	Akımsız Ni-B/9- μm doğal elmas kompozit kaplama	85	10.2
3	Akımsız Ni-B/9- μm elmas "B" kompozit kaplama (sentetik)	85	13.1
4	Akımsız Ni-B/8- μm Al_2O_3 kompozit kaplama	9	109
5	Akımsız Ni-B/~10- μm SiC kompozit kaplama	5	278
6	Akımsız Ni-B kaplama (parçacık olmadan)	1/30	23000

Üç farklı tip elmas parçacığı test edilmiştir. Bunun dışında Test 4 ve 5’ de Al_2O_3 ve SiC takviyesi; Test 6’ da diğer tüm deneylerde kullanılan matrisle aynı bileşime sahip parçacık içermeyen kaplama karşılaştırma amaçlı test edilmiştir. Polikristal elmas diğer parçacık durumlarına göre en iyi aşınma direncine sahiptir. Test 4–5 (Al_2O_3 ve SiC) karşılaştırılırsa alüminyum oksidin test zamanının uzun olmasına (9 dak–5 dak) rağmen alüminyum oksitteki inklüzyonlar aşınmaya direnç göstermesini sağlamaktadır. Silikon karbürün sertliği alüminyum oksitten büyük

olduğu hatırlanmalıdır. Bu durum şöyle yorumlanabilir: parçacıklar metal matris içinde gerilmektedirler. Ve parçacığın matrisle uyumu daha da önemlisi aşınma koşullarında parçacıkların matristen ayrılmaya karşı direnciyle açıklanabilir.

Tablo 7.3: Taber Aşınma Deneyi Sonuçları [9]

Aşınmaya Dirençli Kaplama veya Malzeme	Aşınma Hızları	
	Her 1000 çevrim (10 ⁴ mils ³)	Elmasa Göre
Polikristal Elmas*	1.159	1.00
WC sert metal (cemented tungsten carbide) Grace C-9 (88WC, 12 Co)	2.746	2.37
Elektrolitik Sert Krom	4.699	4.05
Sertleştirilmiş Takım Çeliği (RC 62)	12.815	13.25

* kompozit kaplama, akımsız nikel matris içinde % 20–30 oranında 3 µm boyutunda elmas içermektedir.

Tablo 7.3’ te elmas takviyeli akımsız kompozit kaplamanın Taber Test sonuçlarının bulunması ve diğer yüzey işlemleri ile karşılaştırılması görülmektedir. Bu yöntemde kayma sürtünmesi yapan iki yağlanmamış aşındırıcı tekerleğe karşı dönen numune (disk) tarafından oluşturulan abrasif sürtünmeye karşı yüzeylerin direnci değerlendirilmektedir. Aşınan malzeme miktarı hacimce ölçülmüştür. Elektrolitik sert krom kaplama, elmas takviyeli kompozit kaplamaya göre yaklaşık 4 kat daha hızlı aşınmıştır.

7.2 Yağlamaya Yönelik Uygulamalar

Akımsız kompozit kaplama, parçacık olmayan aynı kaplamaya göre daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Tablo 7.4’ te LFW1 aşınma deneyi kullanılarak elde edilen sürtünme katsayıları görülmektedir. Bu yöntemde dönen çelik halkanın kaplanmış çelik bloğa temasını sağlayan aparat kullanılmaktadır [6, 8, 9].

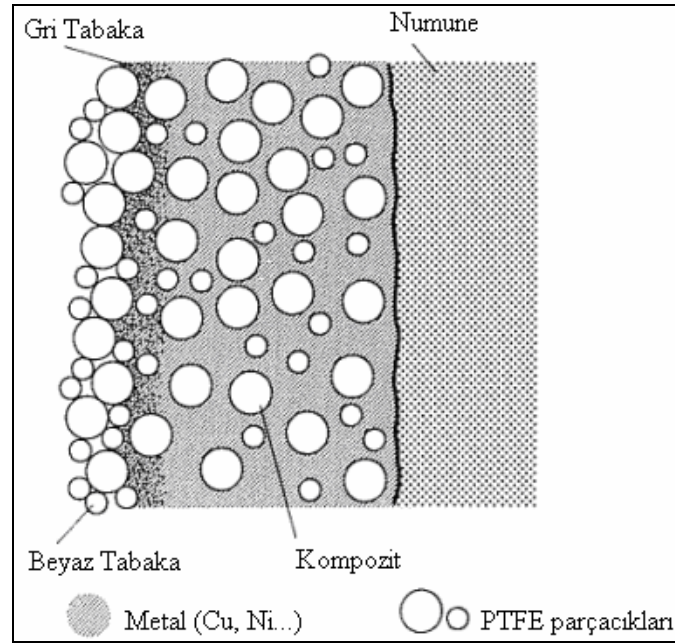
Tablo 7.4: Akımsız Nikel Kompozitler için Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Verileri

	Sürtünme Katsayıları (a)					
	Statik		Kinetik		Blok Aşınması, mg	Halka Aşınması, mg
Blok kaplaması	başlangıç	son	başlangıç	son		
-	0.233	0.123	0.140	0.123	3.8	0.3
AN	0.193	0.133	0.165	0.128	9.0	0.6
AN (b)	0.180	0.117	0.178	0.120	2.3	0.5
AN+B4C	0.177	0.142	0.113	0.103	2.0	0.8
AN+SiC	0.180	0.137	0.133	0.128	1.0	1.0
AN+WC	0.167	0.160	0.133	0.133	3.2	3.1
Teflon	0.213	0.140	0.160	0.113	2.8	0.9

(a) kaplanmış çelik bloğa bir çizgi üzerinde temas ederek 72 rpm de dönen çelik halkadan oluşan sürtünme ve aşınma makinasından ölçülen sürtünme kuvvetiyle hesaplanan sürtünme katsayıları

(b) 400 °C de 1 saat ısıtılmış işlem görmüş

Bu tip kompozit kaplama malzemeleri aşınma direncinde de artma sağlasa da kuru yağlayıcılık, ayrılma özelliklerinde iyileşme, yağ ve su gibi kirleticileri itme şeklinde ortaya çıkan kendilerine has özelliklere sahip olduklarından ayrı bir kategoride değerlendirilmektedir. Yağlamaya yönelik uygulamalarda tipik olarak 6-25 µm kalınlıkta kaplamaların kullanıldığı görülmektedir. Bu mertebedeki kalınlıklar aşınmaya dayanıklı kaplamalara göre daha ince olsalar da gerektiğinde (çoğu kez) korozyona karşı maksimum direnç sağlamak için bir alt tabaka olarak geleneksel AN kaplaması uygulanabilmektedir [9, 20, 22]. Bunlardan en önemlisi PTFE takviyesidir. Çoğu durumda 0.5 µm çapındaki PTFE parçacıkları surfactant kullanılarak ısıtılır ve hipofosfit temelli akımsız nikel banyolarına 6 ila 50 g/l oranında eklenirler. Şekil 7.5’ de bu gibi birikintilerin şematik olarak kesiti görülmektedir.



Şekil 7.5: Ni-PTFE Kompozit Kaplamanın Kesiti (şematik) [6]

Böyle birikintilerin ana özelliği sürtünme katsayılarının çok düşük olması ve aşınmaya karşı direncinin iyi olmasıdır. PTFE' nin hacimce içeriği yaklaşık olarak % 25' dir. Sürtünme katsayısı yağlayıcı eklenmeden uzun mesafeler boyunca önemli ölçüde 0.2' den düşüktür şöyle ki basit Ni-P kaplamalardan 2 kat daha iyidir [6]. Aşınmaya dirençli parçacıkların (silikon karbür ve elmas) inklüzyonlarının aksine akımsız Ni-PTFE kompozit kaplama 1 μm ve daha küçük parçacık boyutuyla sınırlandırılmıştır [9].

PTFE organikdir ve 300 $^{\circ}\text{C}$ ' den sonra bozunmaktadır. Bu özelliği tabakada da önemli davranış farklılığı meydana getirmektedir. Organik olmayan yani inorganik yağlama malzemelerinin hemen hepsi PTFE' den daha serttir ve daha yüksek sıcaklıklara dayanırlar. PTFE yumuşak olduğundan özellikle kaplamada PTFE oranı yüksek ise tabakanın yük kaldırma yeteneği çok azalır. Yüksek sıcaklığa direnç aynı zamanda kaplama sonrası ısıtılarda olanak verdiğinden kaplamanın sertliği de artırılabilir. Bu gibi etkenler birçok durumda kompozit AN-PTFE kaplamalara oranla kompozit AN organik olmayan yağlayıcı kaplamaları daha sert ve aşınmaya daha dayanıklı yapmaktadır [20, 22].

Tablo 7.5: Çeşitli Akımsız Kompozit Kaplamaların Sürtünme Katsayıları [9]

Kaplama	Kuvvet kg/cm ²	Sürtünme katsayısı
AN-PTFE	0.1	0.12
AN-BN	0.1	0.13
AN	0.1	0.18
Cr	0.1	0.25
AN-BN	0.3	0.09
AN-PTFE	0.3	0.13
AN	0.3	0.16
Cr	0.3	0.40
AN-BN	0.5	0.08
AN-PTFE	0.5	0.13
AN	0.5	0.15
Cr	0.5	0.51

Tablo 7.5’ te çeşitli kaplamaların sürtünme katsayıları farklı yükler altında verilmektedir. Bor nitrür (BN) bu şekilde organik olmayan yağlayıcılık özelliğine sahip malzemelerdendir. Atmosferik şartlarda 3000 °C’ ye kadar sıcaklıklara dayanabilme özelliği vardır. Yüksek yükleme koşullarında bor nitrürlü kompozit AN kaplamanın (AN-BN) sürtünme katsayısı AN-PTFE’ den daha düşüktür. Tablo 7.5’ te görüldüğü gibi tüm yükleme koşullarında AN kaplama ile birlikte yağlayıcı parçacık takviyesi krom kaplamadan daha düşük sürtünme katsayısı vermektedirler.

7.3 Nano Elmas Takviyeli Akımsız Kompozit Kaplama

Bu bölümde öncelikle akımsız banyoda nano boyutta parçacığın etkisi incelenmiş, sonra nano boyutta elmas parçacıklarının özellikleri ve üretim yöntemleri anlatılmış ve en son olarak da nano elmasın akımsız banyoya etkisi irdelenmiştir.

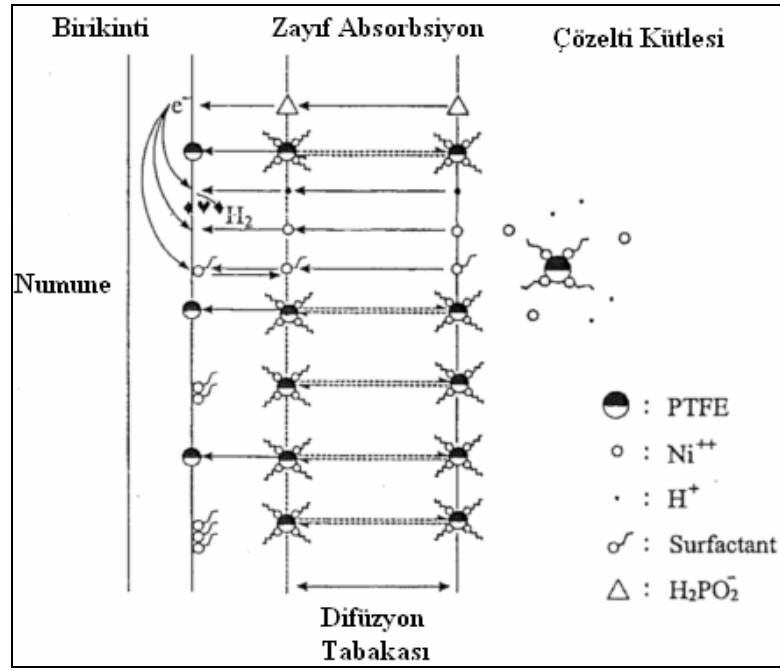
7.3.1 Akımsız Kaplamada Nano Parçacık Kullanımı

Özellikle yüksek sıcaklıklarda, geleneksel metalurjik uygulamalarla metal matrisli kompozit hazırlarken nano parçacıkları dağıtmak doğal olarak çok zordur. Buna karşın, nano parçacıklar akımsız kompozit kaplama çözeltisine surfactant ekleyerek dağıtılabirler [27].

Akımsız nikel-parçacık sistemlerinde surfactantın rolü ihmal edilemez. Süspansiyondaki parçacıkların ıslanma kabiliyetini ve yüzey yükünü (surface charge) artırarak süspansiyonun dengesini geliştirir. Aynı zamanda süspansiyondaki parçacıkların net pozitif yükünü (zeta potansiyeli) artırarak katot yüzeyindeki elektrostatik adsorpsiyonunu artırır. Buna ek olarak, parçacığın yüzeyinde absorbe olan surfactant miktarı, parçacıkların bu pozitif yükünü (zeta potansiyeli olarak bilinen) etkileyebilir [28].

Kompozit biriktirilmiş tabakada gömülü olan inört parçacıkların miktarı, hem inört parçacıkların zeta potansiyelleri hem de surfactantın indirgeme reaksiyonu ile ilişkilidir. İnört parçacıklarda surfactant absorbe edildiği zaman, surfactantın kendisi katot yüzeyinde güçlü indirgeme reaksiyonu sağlayarak kompozit biriktirilmiş tabakada inört parçacıkların gömülme ihtimalini artırır [28, 29].

Akımsız kompozit birikmenin Ni-P/PTFE sistemi için teorik modeli Şekil 7.6' da görülmektedir. $H_2PO_2^-$ iyonları numune yüzeyine ulaşır ve diğer iyonları indirgemek için elektronlarını serbest bırakır. Çözelti kütlesinde bulunan Ni^{+2} iyonları difüzyon tabakasına doğru difüz eder ve indirgeme reaksiyonunun isteklerini karşılamak için yüzeyde birikir. Geri kalan elektron, surfactantı indirgemek için tüketilir ve H^+ iyonları difüzyon tabakasından çözelti kütlesine doğru difüz eder. Absorbe edilen iyonlar surfactantlardır ve absorbe edilmiş surfactantların reaktifliği (reaksiyona girme kabiliyeti) PTFE parçacıklarının biriktirilmesinde önemli bir rol oynar [28].



Şekil 7.6: Akımsız Kompozit Biriktirmenin Reaksiyon Sırası [28]

7.3.2 Nanoelmas

Nanoelmaslar parçacık boyutu ve şeklinde benzersizdir. Elmas kristallerinin çapı ortalama olarak 5 nanometredir. Çoğu parçacık 2-8 nm arasındadır. Benzersiz yuvarlak şekli sertlik ve aşınma direnciyle birlikte süper yağlayıcılık özelliği sunar. Yüzey alanı gram başına 270–380 m², dir. Geniş yüzey alanı kompozit malzemelerle gelişmiş bütünleşme veya birleşme sağlar [30,31].



Şekil 7.7: Nanoelmas Kuru Tozları

Nanoelmas parçacıkların benzersiz bileşimi benzersiz kimyasal özellikler sağlar. Yüzey direk karbon yapısıyla bağlı fonksiyonel kimyasal grup spektrumu içerir. Bu yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar için büyük bir olanak sağlar. Tipik bir parçacığın kimyasal bileşimi, % ağırlık olarak Tablo 7.6’ da verilmiştir [30]:

Tablo 7.6: Nanoelmas Parçacığının Kimyasal Bileşimi

Element	% Ağırlık
H ² O	6.00
C	76
H	0.33
N	9.3
O	5.9
Ca	0.56
Fe	0.14
Si	<0.01
K	<0.01
Sr	<0.01
Pb	<0.01
Mg	0.01-0.5
Al	0.01-0.5
Cu	0.01-0.5
B	0.6

Üretim işlemi iki kademedен oluşur:

1. patlama: karışık patlayıcı maddelerin patlamasıyla ultra saçınımlı elmas-grafit tozları (elmas karışımı (diamond blend-DB) olarak da bilinir), ağırlıkça % 40–60 saf elmas içeren siyah toz oluşur. 3227 °C’ de ve 20 GPa basınçta 0.1–0.5 mikrosaniyede oluşur.
2. elmas karışımını kimyasal temizle, saf nanoelmas (Ultra saçınımlı patlamış elmas-UDD), ağırlıkça % 99.5 saf elmas içeren gri toz meydana getirir. İşlem sıcaklığı 230–305 °C’ dir.

Nanoelmas ucuzdur. Tüketimi ortalama olarak % (ağırlıkça) 0.3–0.5 arasındadır ve 1mm kalınlığında kaplama da 1 m², lik alanda 0.2 gram bulunmaktadır. Sert metal kompozit kaplamalarda nanoelmas uygulaması sertlik, hafiflik ve aşınma direnci rekabetinin ana hatlarını çizer [30]:

- ürünlerin servis ömrü 2 ile 10 kat arasında artar.
- kaplama kalınlığı 2–3 kat azalır.
- mikrosertlik artar (750–900 HVN).
- aşınma direnci 5–9 kat artar.
- kaplamadaki porozite azalır ve korozyon direnci artar.
- görünüşü daha çekicidir.
- yapışmada gelişme sağlar.

Nanoelmas takviyeli akımsız nikel kaplamalar ile ilgili az sayıdaki yayınlarda parçaların hem aşınma direncinde hem de sürtünme özelliklerinde önemli iyileştirmeler olduğu belirtilmektedir. Bu tozlar sayesinde tabakaların malzemelere tutunmasının iyileştiği porozitenin oluşmadığı ve buna bağlı olarak korozyon direncinin arttığı, kaplama banyosunda metal iyonlarının çökmesini hızlandırdığı ve parçaların servis ömürlerinde önemli artışların gözlenmiştir [20].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmada kullanılan numune malzemesi ve kaplama işlemi öncesi numunelere yapılan ön işlemler, akımsız Ni-P, Ni-B ve nano elmas takviyeli banyoların kurulumu, kaplamada kullanılan deney düzeneği (banyo donanımı), bu banyolarda yapılan hazırlık çalışmaları ve kaplama işlemi sonrası numunelere uygulanan deneysel işlemler anlatılmıştır.

8.1 Numune Malzemesi

Kullanılan donanımlarla birlikte banyonun çalışabilirliğini ve güvenilirliğini test etmek için hazırlık çalışmalarında farklı numune malzemeleriyle akımsız kaplama yapılmıştır. Bu malzemeler çelik (St37), bakır ve alüminyumdur. Hazırlık aşamasında farklı malzemedeki numunelerde kaplama ve ısıtma işlemi sonrası sertlik ölçümleri yapılarak literatürdeki değerlerle karşılaştırılmış ve böylece kaplama banyolarının başarısı incelenmiştir. Daha sonraki deneysel çalışmalar St37 çelik numune üzerinde devam etmiştir.

8.2 Kaplama Öncesi Yapılan Ön İşlemler (Yüzey Hazırlama İşlemleri)

Akımsız kaplamanın özellikle son yıllarda ki gelişimiyle, kaplamanın sadece görünüşüne ve korozyona karşı direncine bakılmıyor aynı zamanda kaplanan parçalardan belirli özellikler beklenmektedir (manyetik ve elektriksel davranış). Akımsız kaplamadaki istekler daha da arttıkça bunu yapabilmek için yüksek derecede yüzey temizliği gerektiği ortaya çıkmıştır.

Her ele geçen malzemenin başlangıçta pis olduğu düşünülmelidir. Şöyle ki, her bir parçanın fabrikada imalatında yağ kullanılabilir. Mekanik işlemler sonucunda çoğu zaman rastlanan tozlar yerine parçacık yapışması olabilir. Bu pisliklerden ayrı olarak saklama ve işlem yapılan ortama bağlı olarak çelik ve demir parçalar üzerinde her zaman belirli miktarda pas bulunur.

Yüzeyde bulunabilecek impurite çeşitleri:

- Hidrokarbonlar
- Yağlar
- Oksitler
- Pasif tabakalar
- Yabancı metaller
- SiC, Al₂O₃, Pb, MnS, Fe₃C, Al₂Cu, vb.
- Kaplama banyosundan artıklar
- Diğer emilen çeşitler

Bunlara numune malzemesindeki yüzey hataları da; çatlaklar, gözenek ağları, yabancı inklüzyonlar, haddeleme sonucu yüzeydeki çizgiler, soğuk-kaynak, çekme (büzülme) çatlakları, dökümde cüruf inklüzyonları ve kırışma eklenmelidir. (Bunlara da ek olarak kristal hataları ve şekillendirilmiş parçalardaki heterojen yapı)[6].

Uygun bir yüzey elde etmek için bir ön işlem uygulayarak bütün yüzey hataları, oksitler ve numunenin kendisinden ilk bir kaç atomik tabakada uzaklaştırılmalıdır. Sadece böyle etkili işlemlerle çökeltinin yapışması garanti edilebilir, pislik ve hataların etkisi azaltılabilir.

Her farklı grup numune malzemesinin kendine özgü ön işlem sırası vardır. Akımsız nikel çökeltisinin başarısı, başarılı bir ön işlem sırasına bağlıdır.

8.2.1 Çelik Numunelere Yapılan Ön İşlemler:

1. Sırasıyla 320, 600, 1200' lük zımpara kâğıtlarıyla zımparalama
2. Etil alkol ile temizleme
3. Sıcak yağ alma: 70 °C' de 5 dakika boyunca deterjan temizleyicisinde ıslatma
4. durulama
5. % 30 hidroklorik asit çözeltisinde 2 dakika bekletme
6. durulama
7. saf suda durulama

8.2.2 Alüminyum Numunelere Yapılan Ön İşlemler

Alüminyum üzerine kaplama üç temel sebepten dolayı sorun teşkil etmektedir. İlki, alüminyumun oldukça aktif bir metal olmasıdır. Oksijene karşı özel bir ilgisi vardır ve saf metal havaya maruz kaldığında neredeyse anında, elektriksel yalıtkan gibi davranan, doğal, ince bir oksit tabakası meydana gelecektir. Böyle bir yüzeye kaplanan tabaka yapışmayacaktır.

İkincisi, alüminyumun bu derece aktif olduğunu düşünürsek, üzerine kaplayabileceğiniz metallerin neredeyse hepsi ona karşı katodik davranacaktır. Bu, kaplamanın yüzey üzerinde sürekli olması, gözenek ve çatlak içermemesi gerektiği anlamına gelmektedir. Alüminyumu dış etkiye maruz bırakabilecek en ufak bir hata, kaplamada olacak ileriki uzun süreli zararlarla alüminyumun hızla korozyona uğramasına yol açacaktır.

Üçüncü olarak diğer metallerinki $6-8 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ iken alüminyumun ısı genleşme katsayısı, $24 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ ’ dir. Diğer bir deyişle alüminyumun diğer metallerin kabaca üç katı oranında daha fazla genleşme ve daralma özelliği vardır. Yani, yüksek sıcaklık değişiklikleri kaplamayı temel metalden kaldıracak ısı gerilmelere sebep olabilir (kısaca soyulma) [26].

Problemin önüne iki farklı şekilde geçilebilir.

İlki, kaplama işleminden önce özel bir anotlama çözeltisi yardımıyla, gözenekli, oldukça kuvvetli bir ince oksit tabakasının yüzeye dikkatlice kaplanmasıdır. Böylece alüminyum özel bir kaplama çözeltisiyle düzgün ince oksit tabakasıyla kaplanmış olur. Bu yol ticari açıdan o kadar mükemmel gözükmemekle beraber bundan sonra da pek revaçta olmayacağı düşünülmektedir.

Günümüzde neredeyse her yerde kullanılan ve bu çalışmada da kullanılacak diğer teknik ise, alüminyumu zinkat çözeltisi ile tepkimeye sokarak, eş zamanlı olarak yüzeyde bulunan oksit tabakasının çözülmesi ve yüzeye ince bir çinko tabakasının kaplanmasıdır. Ön kaplama işlemi için diğer metaller kullanılabilir. Muhtemel bir istisna dışında (kalay), çinkonun en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Çinkonun birçok durumda diğer metallerden daha iyi olmasının sebebi elektromotor dizisinde alüminyuma daha yakın olmasından dolayı, alüminyumla yer değiştirdiğinde bu yer değiştirme potansiyelinin çok büyük olmamasıdır. Bu da daha iyi yapışan bir kaplama elde edilmesine yol açar.

Bu çalışmada alüminyum numunelere akımsız kaplama öncesi zinkatlama işlemi aşağıdaki sıra takip edilerek uygulanmıştır:

1- yağ alma

2- durulama

3- asit aktivasyonu : % 30–40 nitrik asit banyosunda 1–2 dakika bekletilir.

4- durulama

5- zinkatlama: ticari ALUNIN A–100 maddesi zinkat banyosu için kullanılmıştır. Banyo 250 gr/lt bileşiminde olacak şekilde saf su ile hazırlanır. (1 litrelik banyo hazırlanmıştır.) yukarıdaki ilk 4 adım ile yüzeyi temizlenmiş alüminyum numune oda sıcaklığındaki banyo içerisinde 30–120 saniye bekletilir [19].

6- durulama

Bu çalışmada çift kat zinkat işlemi uygulanmıştır. Bunun için numuneye tekrar asit aktivasyonu uygulanıp, tekrar zinkat banyosunda 2 dakika bekletilmiştir. Böylece alüminyum numunelerin yüzeyinde ince bir tabaka halinde çinko kaplanmış ve Ni-B kaplama banyosunun kuvvetli bazik etkisinden numune korunmuştur.

8.2.3 Bakır Numunelere Yapılan Ön İşlemler

Bakır numunelere yapılan ön işlemler çelik numuneler ile aynıdır. Ancak bakır, doğası gereği katalitik olarak aktif olmadığı için bakır numune yüzeyine aktif bir metal çökeltilmelidir [6,25]. Akımsız kaplama öncesi 2–5 dakika yani ince bir tabaka oluşturma kadar akımlı nikel ile kaplanabilir [19]. Başka bir alternatif olarak yüzey paladyum klorür (0.01–0.1 g/l paladyum) ile numune yüzeyi katalizlenebilir [6]. Ya da bu çalışmada tercih edilen ve uygulaması kolay olan alternatif akımsız nikel banyosunda bakır numunesini bir çelik numune ile irtibatlandırmaktır. Yani bakır ve çelik numuneleri çelik tel ile bağlayıp aynı kaplama banyosu içine daldırarak bakırın katalitik olarak pasifliği basitçe ortadan kaldırılmıştır.

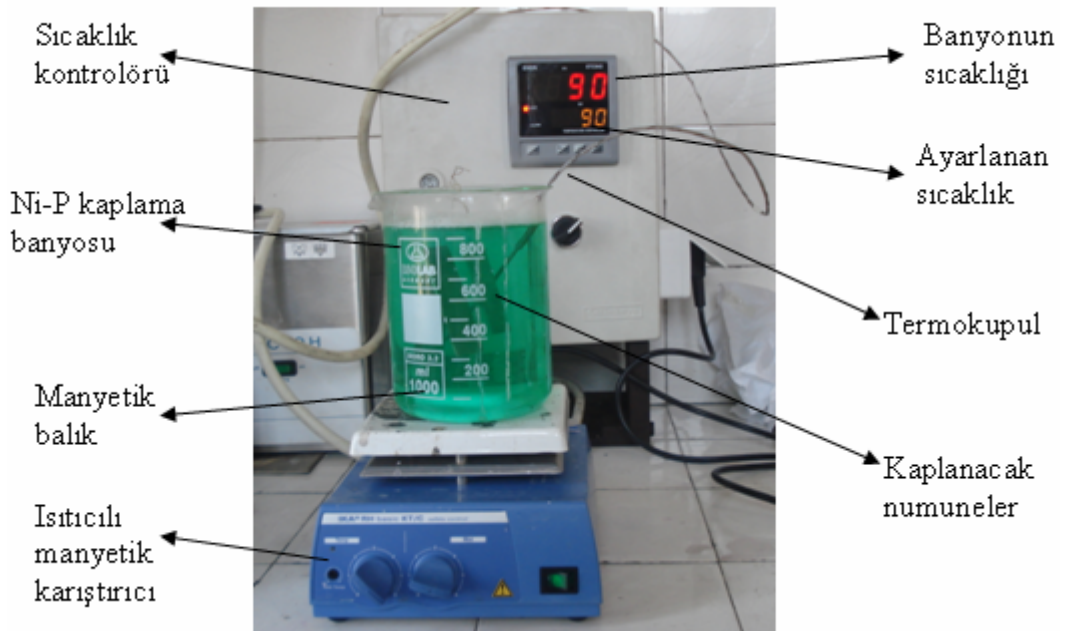
8.3 Kaplama Prosesi

Bu bölüm, akımsız Ni-P, akımsız Ni-B ve farklı bileşime sahip nano elmas takviyeli akımsız Ni-B banyolarının hazırlanış adımlarına ve banyolarda kullanılan ekipmanların tanıtılmasına ayrılmıştır.

8.3.1 Akımsız Nikel-Fosfor Banyolarının Hazırlanışı ve Kullanılan Ekipmanlar

Akımsız Ni-P banyosunda kullanılan kimyasallar ticari bir firmadan temin edilmiştir. Bu banyonun kurulumunun temel amacı banyoda kullanılan donanımların çalışabilirliğini ve güvenilirliğini test etmektir. Bir litrelik akımsız Ni-P kaplama banyosu aşağıdaki adımlar izlenerek oluşturulur:

1. Banyo tankı olarak 1 litrelik beher kullanılmıştır. 1 litrelik beher yarısına kadar (500 mlt) saf su ile doldurulur.
2. Beher Şekil 8.1’ de görüldüğü üzere ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilir.



Şekil 8.1: Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

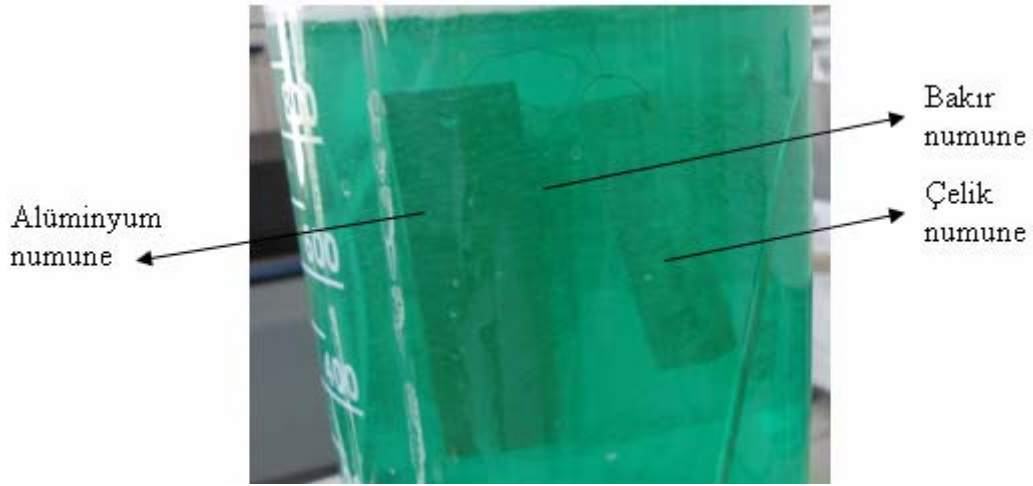
3. Nikel iyonları kaynağı olarak yaklaşık 80 mlt ticari Nikamin Ni 201 Nikel Besleme, beherdeki saf suya eklenir ve beherin içine yerleştirilen manyetik balık yardımıyla iyice karıştırılır.
4. Hipofosfit indirgen madde kaynağı olarak 150 mlt Nikamin Ni 101 İndirgen, behere eklenir. Karıştırmaya devam edilir.
5. Beherdeki sıvı seviyesi 1 litreye saf su ile tamamlanır.
6. Şekil 8.2’ de görüldüğü üzere banyo pH’ ı, pHmetre yardımıyla ölçülür. Banyo pH değerinin 4.6 ile 5.2 aralığında olması gerekmektedir. Optimum

pH değeri 4.8' dir. PH ayarı 1/1 oranında sulandırılmış amonyak veya % 25' lik sülfürik asit çözeltisiyle yapılır. Tüm ilaveler yavaş yavaş ve çok iyi karıştırılarak kaplama işleminin olmadığı taraftan yapılmalıdır.



Şekil 8.2: Ni-P Banyosunda pH Kontrolü

7. Üzerine beher konulan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı sıcaklık kontrolörüne bağlıdır ve sıcaklık kontrolörüne ait termokupl banyonun içine konulmuştur. Termokupl yardımıyla kontrolörde ki dijital göstergeden banyonun o anki sıcaklığı okunabilir. Kontrolör ısıtıcıyı açıp kapatarak sıcaklığını kontrol eder. Banyonun optimum çalışma sıcaklığı 90 ± 1 °C' dir. Banyonun sıcaklığının optimum aralıkta sabit tutulması sıcaklık kontrolörüyle sağlanır (Şekil 8.1).
8. Banyo çalışma sıcaklığına ulaştığında ön işlem uygulanmış numuneler tel yardımıyla kaplama banyosuna daldırılır. 12–18 $\mu\text{m/saat}$ kaplama hızını sağlayabilmek için banyoya 0.6–2.5 dm^2/lt yükleme yapılmalıdır. Optimum yükleme 1.5 dm^2/lt dir [19].
9. Numunelerin banyoda kalma süresi değiştirilerek istenilen kaplama kalınlığı elde edilir. Şekil 8.3' de Ni-P banyosunda indirgeme reaksiyonları oluşurken yani kaplama gerçekleşirken banyonun durumu görülmektedir.



Şekil 8.3: Ni-P Banyosunda Kaplama İşlemi

8.3.2 Akımsız Nikel-Bor Banyolarının Hazırlanması

Bu bölümde; standart, hazır bir formülasyonu olmayan, ülkemizde de uygulaması bulunmayan akımsız Ni-B banyosunun nasıl hazırlandığı anlatılmıştır.

Kaplanılması istenen numuneler bölüm 8.2’ de anlatıldığı üzere ön işlemler yapılarak hazırlanır. Akımsız Ni-B banyosu oluşturmak istenildiği için, suda çözünürlüğü ve sulu çözeltilerde dengesi iyi derecede olduğu bilinen borohidritlerden biri indirgen madde olarak seçilir. Bu çalışmada sodyum borohidrit tercih edilmiştir.

Kaplama banyosu, pH’ ı 12–14 arasında olacak şekilde hazırlanır. Kaplama işlemi boyunca pH bu aralıkta korunduğu takdirde en iyi sonuçlar elde edilmektedir. Banyo pH’ ının 13.5 olması tercih edilmektedir [23]. pH çok çeşitli bazik tuzlarla veya çözeltilerle ayarlanabilir. Banyo pH’ ını oluşturmak ve korumak için tercih edilen kimyasal ajanlar: alkali metal hidroksitler, özellikle sodyum ve potasyum hidroksit veya amonyum hidroksit.

Kaplama banyosunun bazikliğinin yüksek olmasından dolayı, nikel ve diğer metallerin hidroksitleri veya diğer basit tuzlar gibi metal iyonlarının çökmesine engel olmak için metal iyon kompleksleme veya ayırma (sequester) ajanlarına ihtiyaç vardır yani kompleks oluşturucular. En önemlisi, metal iyon kompleks oluşturucuları metal iyonlarının reaktivitesini (tepkimeye girme isteği) azaltma görevini yapar. Kompleks oluşturucuların çözelti kütlesindeki borohidrit iyonlarıyla çok düşük değerlerde reaktivitesi vardır. Fakat çözeltiliye temas eden numunenin katalitik yüzeyinde tepkimeye girer.

Amonyum ve organik kompleks oluşturucuların bir veya çok fonksiyonel grubunun kullanılması uygundur. Tercih edilen kompleks oluşturucular etilen diamin, dietilen triamin, trietilen tetramin, organik asitler, oksalik asit, sitrik asit, tartarik asit ve etilen diamin tetraasetik asit ve suda çözülebilen tuzlar. En çok tercih edilen etilen diamindir (EDA).

Kaplama banyosundaki nikel gibi metal iyonları her biri için ayrı çözülebilen tuzlar banyoya eklenerek sağlanır. Bu metal tuzlarının hepsi bir anyon bileşenine sahiptir. Örneğin klorat tuzu gibi okside eden asitler istenilmezler çünkü banyodaki indirgen madde olan borohidrit ile tepkimeye girebilirler. Nikel klorürler, sülfatlar, fosfatlar, asetatlar ve diğer tuzların anyonları bazik banyodaki diğer maddelere oldukça inört davrandığı için tatmin edicidirler.

Ni-B kaplamaların gelişimiyle birlikte, borohidrit indirgeme maddesinin yüksek reaktivitesinden dolayı banyoyu dengede tutma problemiyle yüz yüze kalınmıştır. Bu denge probleminin çözümü, banyoya dengeleyiciler eklenmesidir. Kurşun tungstat ekleyerek reaksiyonlar yavaşlatılıp borohidritin dengesizliği kontrol edilir. Eklenilen miktarı çok önemlidir. Banyoda çok fazla dengeleyici bulunması kaplama hızını yavaşlatır ve kaplamada dengeleyicinin kompozit çökmesine neden olur. Gereğinden az miktarda dengeleyici kullanılması banyo reaksiyonlarının hızlarının artmasına ve banyoda çekirdeklenmelere neden olur. Nikelin birikmesi numune yüzeyinde değil de banyo içinde olur ve küçük parçacıklar oluşturur.

8.3.2.1 Banyonun kurulumu

Bir litrelik akımsız nikel bor kaplama banyosu aşağıdaki adımlar izlenerek oluşturulur:

Ana çözeltinin yapılışı:

1. 1 litrelik beher 600 ml saf su ile doldurulur.
2. Yaklaşık olarak 24 gr nikel klorür metal tuzu/iyonları kaynağı olarak beherdeki saf suya eklenir ve iyice karıştırılır.
3. Su ve nikel karışımına yaklaşık olarak 60 gr kompleks oluşturucu, etilen diamin (EDA), eklenir ve karıştırılır.

4. Banyo pH' ını 12.5' e çıkarmak için su, nikel ve EDA karışımına 26.5 gr potasyum hidroksit eklenir.
5. Saf su eklenerek hazırlanmış çözeltinin seviyesi 1 litreye tamamlanır.

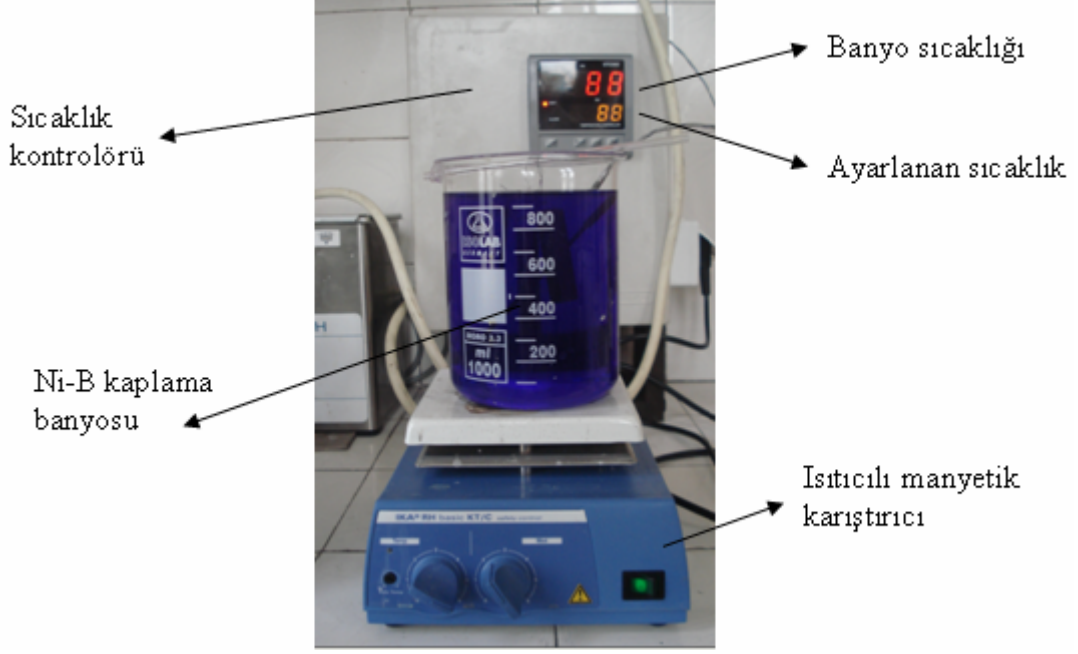
İndirgeme çözeltisinin yapılışı:

1. 400 mlt saf su 1 litrelik beherin içine konulur.
2. 100 gr sodyum borohidrit saf suya eklenir ve mekanik karıştırıcı ile iyice karıştırılır. Oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
3. Yukarıdaki çözeltiye yaklaşık olarak 200 gr sodyum hidroksit eklenir. Gene aynı şekilde oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
4. Saf su ile tamamlayarak tüm çözeltinin seviyesinin 834 mlt olması sağlanır.

Banyo dengeleyicisi çözeltisinin yapılışı:

1. 1 litrelik beher 750 mlt saf su ile doldurulur.
2. 13 gr sodyum hidroksit suya eklenir
3. Yukarıdaki çözeltiye 2.6 gr kurşun tungstat ($PbWO_4$) eklenir. Çözelti 10 dakika boyunca karıştırılır.
4. Çözeltiye 40 mlt etilen diamin (EDA) ve 13 mlt etilen diamin tetra asetat eklenir ve çözeltinin görünümü berrak oluncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
5. Çözeltinin seviyesi 1 lt oluncaya kadar saf su eklenir.

Ana çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine konulur (Şekil 8.4). Sıcaklık kontrolörü ile banyo çalışma sıcaklığı olan 88 ± 1 °C' ye kadar ısıtılır ve kaplama işlemi boyunca kontrolör yardımıyla sıcaklığın sabit tutulması sağlanır. Banyo çalışma sıcaklığına ısıtılırken ve de işlem boyunca banyo manyetik balıkla sürekli, iyice karıştırılmalıdır.



Şekil 8.4: Ni-B Banyosu

Kaplama sıcaklığına ulaşıldığında 2.6 mlt indirgeme çözeltisinden ve 2.6 mlt' de banyo dengeleyicisi çözeltisinden ısıtılmış ana çözeltiye yavaşça eklenir. Bu işlem istenilen kalınlığa ulaşılan dek her 30 dakikada bir tekrarlanır. Temizlenmiş yani ön işlemleri yapılmış numuneler 1 litrelik sıcak kaplama banyosuna (88 ± 1 °C) daldırılır. Kaplama işlemi, istenilen kalınlığa ulaşılan kadar ya da çözeltideki metal iyonları tükenene kadar devam eder. Kaplama hızı o anki işlem koşullarına bağlı olarak (pH, sıcaklık metal iyonlarının konsantrasyonu) saat başı $2.54 \mu\text{m/saat}$ ile $38 \mu\text{m/saat}$ arasında değişir [24].

Kaplama işlemi boyunca banyonun pH' ı düşmeye meyillidir ve pH' ın tercih edilen 12–14 aralığında olduğundan emin olmak için periyodik olarak kontrol edilmelidir. Kaplama banyosunu kullanırken pH' ı muhafaza etme problemlerini azaltmak için bulunan yöntem yüksek alkaniteye sahip borohidrit çözeltisiyle banyoyu tekrar doldurmaktır (her 30 dakikada bir).

İstenilen kaplama kalınlığına ulaşıldığında numuneler kaplama banyosundan çıkarılır saf su ile durulandıktan sonra kurutulur. Kaplama banyosu, dipteki tortularından dikkatlice arındırılmalıdır.

8.3.3 Nano Elmas Takviyeli Akımsız Ni-B Banyolarının Hazırlanışı

Ortalama yarıçapı 5 nm olan nanoelmas parçacıkları Yüksek Teknoloji Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Nano boyuttaki bu parçacıklar ultra saçınımlı elmas (UDD) tozudur. Banyoya ilave edilmek istenen miktardaki toz, yeterli surfactant ile iyice ıslatılır. Saf su ilave edilerek parçacık süspansiyonu sağlanıncaya kadar, en az 1 saat boyunca, mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Bu çalışmada, üç farklı firmadan temin edilen farklı bileşimdeki noniyonik surfactantlar kullanılmıştır: noniyonik surfactant-1(Rhone-Poulenc firmasından temin edilen Rhodafac Re-610 nonil fenoksi (polietilenoksi) ethanol), noniyonik surfactant-2, noniyonik surfactant-3 (3M firmasından temin edilen polimerik florosurfactant FC-4430 ve FC 4432). Aşağıdaki bölümde bu farklı surfactantlar ile hazırlanan farklı konsantrasyon ve bileşime sahip süspansiyonlarla hazırlanan banyolar anlatılmıştır.

Yapılan denemeler sonucunda optimum özellikler sağlayan surfactant seçilip sonraki deneyler bu surfactantlar üzerinde devam edilmiştir.

Oluşturulan parçacıklı süspansiyon bir önceki bölümde (8.3.2.1) hazırlanışı anlatılan akımsız Ni-B banyosuna eklenir. Diğer aşamalar ise Ni-B banyolarıyla aynıdır.

8.3.3.1 Noniyonik surfactant-1 ile hazırlanan süspansiyonlar

Noniyonik surfactant-1 ile aşağıda kodu verilen süspansiyonlar oluşturulmuş ve 8.3.2.1’ de hazırlanışı anlatılan Ni-B banyosuna eklenmiştir.

Örnek 1: Ni-B-1gr elmas (noniyonik surfactant-1); 1 gr nano elmas, 1 mlt noniyonik surfactant-1 ve 100 mlt saf su süspansiyon oluşturabilmek için yaklaşık olarak 1 saat mekanik karıştırıcıyla iyice karıştırılır. Daha sonra oluşturulan 100 mlt süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir ve çalışma sıcaklığına ısıtılır, pH’ ı kontrol edilir eğer ihtiyaç var ise gerekli eklemeler yapılır.

Örnek 2: Ni-B-1gr elmas-EDTA*EDA (noniyonik surfactant-1); dağıtıcı madde olarak suda çözülebilen EDTA tuzu ve EDA karışımı kullanılır. Süspansiyon karışımı 25 gr EDTA, 50 mlt EDA, 25 mlt saf su ve 1 gr nanoelmas ve pH değerinin 11’ e yükselmesi için yeterli miktarda sodyum hidroksit ve çok az miktarda noniyonik surfactant-1 içermektedir [23]. Bu karışım en az 1 saat mekanik

kariştiriciğa kariştirilir. Daha sonra oluşturulan süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir.

Örnek 3: Ni-B-2gr elmas-EDA (noniyonik surfactant-1); 2 gr nano elmas, 1mlt noniyonik surfactant-1, 6.6 mlt EDA ve 50 mlt saf su süspansiyon oluşturabilmek için mekanik kariştiriciyla iyice kariştirilir ve daha sonra ultrasonik kariştiriciyla süspansiyon sağlamaya çalışılır. Daha sonra oluşturulan süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir [24].

8.3.3.2 Noniyonik surfactant-2 ile hazırlanan süspansiyonlar

Örnek 4: Ni-B-2gr elmas (noniyonik surfactant-2); 2 gr nano elmas, 1 mlt noniyonik surfactant-2 ve 100 mlt saf su karişımı en az 1 saat mekanik kariştiriciyla kariştirilir.

Örnek 5: Ni-B-5gr elmas (noniyonik surfactant-2); 5 gr nano elmas, 1 mlt noniyonik surfactant-2 ve 100 mlt saf su karişımı süspansiyon oluşturana kadar mekanik kariştiriciyla iyice kariştirilir.

8.3.3.3 Noniyonik surfactant-3 ile hazırlanan süspansiyonlar

Örnek 6: Ni-B-0.05gr elmas-EDTA*EDA (noniyonik surfactant-3); dağıtıcı madde olarak 25 gr EDTA, 50 mlt EDA karişımı; 25 mlt saf su, 0.05 gr nanoelmas ve 1 mlt noniyonik surfactant-3 ile mekanik kariştirici yardımıyla süspansiyon oluşuncaya kadar iyice kariştirilir. Daha sonra oluşturulan süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir.

Örnek 7: Ni-B-2gr elmas-EDA (noniyonik surfactant-3); 2 gr nano elmas, 1 mlt noniyonik surfactant-3, 6.6 mlt EDA ve 50 mlt saf su süspansiyon oluşturabilmek için yaklaşık olarak 1 saat mekanik kariştiriciyla iyice kariştirilir. Daha sonra oluşturulan süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir [24].

Örnek 8: Ni-B-0.05gr elmas-EDTA*EDA (noniyonik surfactant-3 ve noniyonik surfactant-1); 25 gr EDTA, 50 mlt EDA, 25 mlt saf su, 0.05 gr nanoelmas ve 1 mlt noniyonik surfactant-3 ile noniyonik surfactant-1 karişımı mekanik kariştirici yardımıyla süspansiyon oluşuncaya kadar kariştirilir. Daha sonra süspansiyon akımsız Ni-B banyosuna eklenir.

8.4 Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan Deneysel İşlemler

8.4.1 Kalınlık Ölçümleri

Kaplanan numunenin kaplama tabakasının kalınlığının ölçümü numuneden bir kesit alıp, kesit incelemesi için bakalite alınmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra optik mikroskopta kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Kaplama hızları ise kaplama kalınlığını kaplama süresine oranlayarak bulunmuştur.

8.4.2 Uygulanan Isıl İşlemler

Kaplanan numunelere ısı işlemler PID kontrollü, hassasiyeti % 0.1 olan “Linn” marka tav fırınında, 385 °C sıcaklıkta 1.5 saat bekletilerek yapılmıştır. Sıcaklık ve bekleme süresi literatürden seçilmiştir [24]. Numuneler 1.5 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuştur.

8.4.3 Sertlik Ölçümleri

Kaplama ve ısı işlem sonrası numunelerin bir yüzü 3 µm tane boyutundaki alumina pasta kullanılarak, çuhaya tutularak mekanik olarak parlatılmıştır. Sertlik değerleri, her bir numunede yapılan en az 5 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri “Shimadzu” marka, HMV2 tipi, MicroVickers sertlik ölçüm cihazı, 100gr ağırlık ile yapılmıştır.

8.4.4 Rockwell C Testi

Kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla, üretilen kaplamalara 150 kg’ lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanmıştır. Rockwell C testi, Zwick Rockwell Sertlik cihazında yapılmıştır ve Leica optik mikroskop ile izlerin incelemesi yapılmıştır. Böylece iz etrafında oluşan çatlakların miktarları ve büyüklükleri, kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenmiştir. Standart çatlak paternleri ile karşılaştırarak yapışmaların kabul edilebilir seviyelerde olup olmadığı belirlenmiştir.

8.4.5 Aşınma Deneyleri

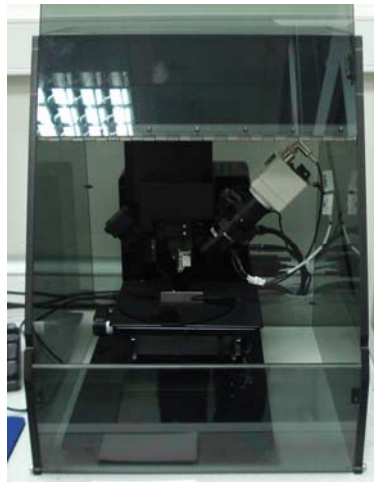
Kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarına etkisini incelemek ve karşılaştırmak için Oscillating Tribotester cihazı kullanılarak, plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde aşınma deneyleri yapılmıştır (Şekil 8.5). Aşınma

deneyleri 6 N yük altında, 6 mm çapında Al_2O_3 top kullanılarak yapılmıştır. Deneyler, normal atmosferik şartlarda (22 ± 1 °C, 48 ± 5 % Bağıl Nem) 5 mm çizik uzunluğunda, sabit 15 mm/s hızda ve 50 m kayma mesafesinde, deney süresi 55 dakika olacak şekilde, alümina topun sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.5: Oscillating Tribotester Aşınma Test Cihazı

Aşınma deneyleri esnasında sürtünme katsayısı ve kuvvetinin zaman ile değişimi bilgisayar yardımı ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Her bir aşınma deneyinden sonra kaplamalardaki ve karşı malzeme olarak kullanılan toplardaki aşınmalar incelenmiş aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin boyutları, Perthen S&P marka bir yüzey profilometresi kullanılarak belirlenmiş (Şekil 8.6) ve belirlenen profillerden kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Aynı zamanda karşı malzeme olarak kullanılan toplarda da aşınma meydana geldiğinden, toplardaki aşınma izleri de optik mikroskop yardımı ile incelenerek aşınma iz alanları hesaplanmıştır.



Şekil 8.6: Perthen S&P Marka Yüzey Profilometresi

9. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELENMESİ

Akımsız yöntemle standart Ni-P, Ni-B ve sekiz farklı süspansiyon ilave edilerek hazırlanan nano elmas kompozit akımsız Ni-B banyolarından elde edilen kaplamaların başarılı olup olmadığını anlamak için numunelerde kaplama kalınlığı, kaplama hızı, ısıtıl işlem öncesi ve sonrası sertlik ölçümleri yapılmıştır. Bu kaplama hızı ve sertlik verilerinden yola çıkarak optimum özellikler sağlayan kaplamalar belirlenmeye çalışılmıştır. Sonra bu kaplamalar üzerinde mikroyapı incelemeleri, Rockwell C testi ve aşınma deneyleri yapılmıştır.

Bu bölümde optimum özellikler elde edilen akımsız kaplamaların sonuçları üzerinde durulmuştur.

9.1 Kaplama Hızları

Üretilen kaplamalardan kesitler alarak kalınlık ölçümleri yapılmış, kaplama süresine oranlayarak kaplama hızları bulunmuştur. Bölüm 8.3' te konsantrasyonları verilen banyolarda yapılan kaplamaların, kaplama kalınlıkları ve hızları Tablo 9.1' de verilmiştir.

Tablo 9.1: Kaplama Hızları

Kaplama Çeşidi	Kaplama Kalınlığı(μm)	Kaplama Hızı($\mu\text{m/saat}$)
Akımsız Ni-P	15	10
Akımsız Ni-B	20	10
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-1 (1gr elmas surfactant-1)	18	9.5
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)	11	4
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-3 (2gr elmas-EDA surfactant-1)	15	3.7
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-4 (2gr elmas surfactant-2)	17	8.5
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)	15	5.5
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-6 (0.05gr elmas-EDTA*EDA surfactant-3)	Kaplama gerçekleşmedi	-
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-7 (2gr elmas-EDA surfactant-3)	Kaplama gerçekleşmedi	-
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-8 (0.05gr elmas-EDTA*EDA surfactant-3 ve 1)	Kaplama gerçekleşmedi	-

Tablo 9.1’ de görüldüğü gibi banyoya eklenen parçacık miktarı arttıkça kaplama hızı düşmektedir. Süspansiyon çözeltisinde dağıtıcı madde olarak EDA ve/veya EDTA kullanılması kaplama hızını neredeyse yarıya kadar düşürmektedir. Surfactant-3 ile elde edilen süspansiyonların Ni-B banyosuna eklenmesi kaplama işleminin tamamen durmasına neden olmaktadır. Bu nedenle surfactant-3’ ün Ni-B banyosuyla uyumlu olmadığı tepkimeleri tamamen durdurduğu sonucuna varılmıştır.

9.2 Mikrosertlik ve SEM Görüntülerinin İncelenmesi

MikroVickers ile 100 g yük altında ısıtıl işlem öncesi ve sonrası kaplamaların sertlik ölçümleri yapılmıştır. Kaplanan her bir numuneden alınan beş ölçüm ve bir banyodan kaplanan en az 3 numunenin sertlik değerlerinin ortalaması alınarak Tablo 9.2 oluşturulmuştur. Tablo 9.2’ de verilen sertlik değerleri incelendiğinde Ni-B kaplamaların Ni-P kaplamalara göre daha sert oldukları görülmektedir. Ancak Ni-B kaplamalara yapılan parçacık takviyesiyle (nanoelmas) sertliklerde % 8-10 oranında artış elde edilmiştir.

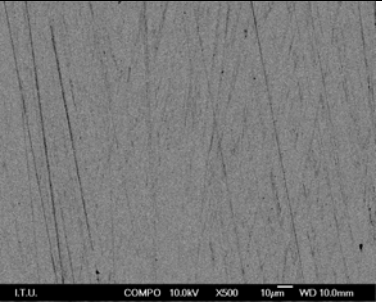
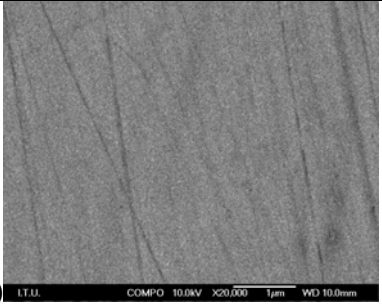
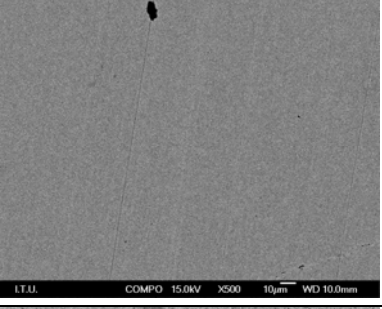
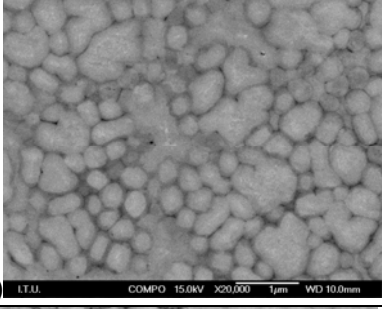
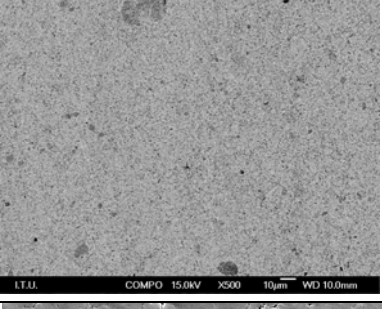
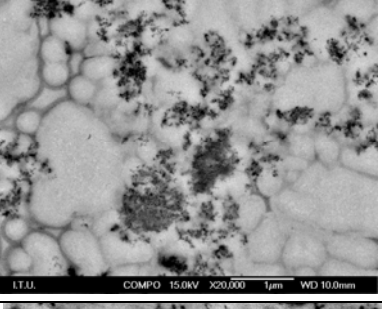
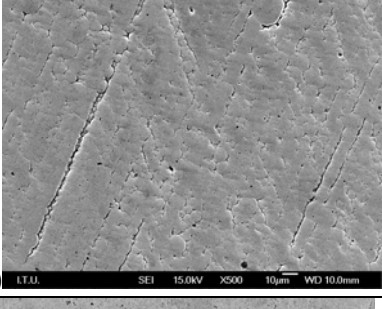
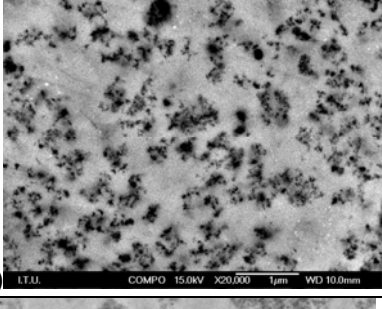
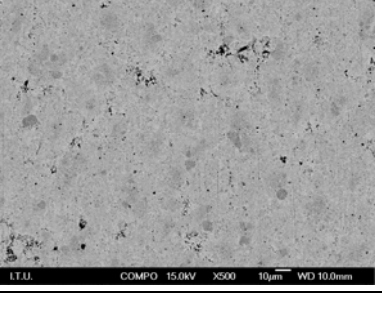
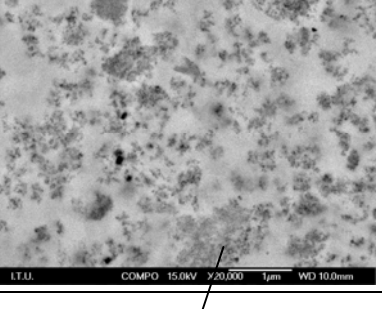
Tablo 9.2: Kaplama ve Isıl İşlem Sonrası Kaplamaların Mikrosertlik Değerleri

Kaplama Çeşidi	Kaplama sonrası sertlik (HV ₁₀₀)	385 °C 1.5 saat ısıtıl işlem sonrası sertlik (HV ₁₀₀)
Akımsız Ni-P	509	837
Akımsız Ni-B	813	1175
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-1 (1gr elmas surfactant-1)	810	1200
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)	810	1230
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-3 (2gr elmas-EDA surfactant-1)	840	1230
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-4 (2gr elmas surfactant-2)	810	1220
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)	810	1250

Tablo 9.3’ te ısıtıl işlem yapılmış Ni-B, nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-1 (1gr elmas surfactant-1), nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1), nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kaplamaların SEM incelemeleri görülmektedir. Tablo 9.3 (c ve d)’ de akımsız Ni-B kaplamalarda sütunsal tane gelişiminden dolayı kaplamanın dış yüzeyinin noduler yapıda olduğu görülmektedir. Yapıya parçacık eklenmesi bu nodullerin büyümesine neden olmaktadır. Film morfolojisindeki farkın nedeni parçacık içeren çözeltideki numunelerin daha uzun süre kaplama işlemine tabi tutulmasıdır (çünkü kaplama hızı

düşüktür). Daha uzun süre banyo içerisinde durması muhtemelen yeni gelişen tanelerin kabalaşmasına izin vermektedir [32]. Fakat nano kompozit kaplamaların (Tablo 9.3 (e ila j)) SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere parçacıklar (nanoelmaslar) kaplamaya homojen bir şekilde dağıtılamamıştır. Bu heterojen dağılım sertliklerin istenen oranlarda artmamasının nedenini açıklamaktadır. Aynı zamanda Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)' deki mikroyapı diğer nanoelmas takviyeli Ni-B kaplamalardan farklı olarak daha poroziteli bir yapıya sahiptir. SEM görüntülerinden yola çıkarak banyoya parçacıkla beraber eklenen EDTA ve EDA kimyasalları, yapının porozite miktarında artışa neden olmaktadır.

Tablo 9.3: Çeşitli Kaplamaların 500 ve 20000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri

Kaplama Çeşidi	Büyütme Miktarı	
	x500	x20000
Ni-P		
Ni-B		
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-1 (1gr elmas surfactant-1)		
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas- EDTA*EDA surfactant-1)		
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)		

Topaklanmış
nanoelmaslar

Kaplamanın kimyasal bileşimine karar vermede Ek A' da verilen SEM' de yapılan EDS analizlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır. Şekil A.1' de, akımsız Ni-B kaplamalara yapılan EDS analizi sonucunda yapılarında ağırlıkça % 93.62 Ni, % 5.09 B, % 0.75 O ve % 0.54 C bulunmaktadır. Şekil A.2' de ise, nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kaplamaların topaklanmış elmas olduğu düşünülen bölgelere yapılan EDS analizleri sonucunda % 68.43 Ni, % 11.89 B, % 17.30 C bulunmaktadır. Karbon oranındaki artış o bölgelerde elmasların yoğunlaştığını doğrulamaktadır. Tablo 9.4' te kaplamaların EDS analizi sonucunda elde edilen kimyasal bileşimleri verilmiştir.

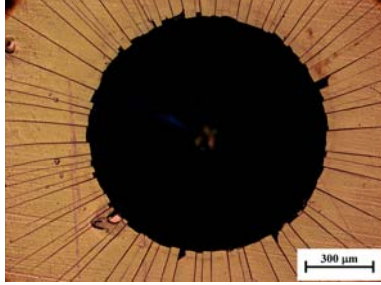
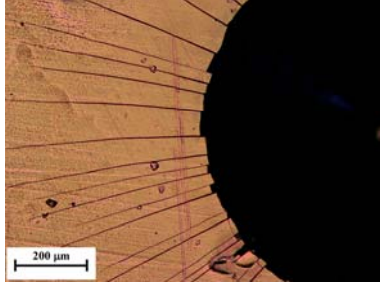
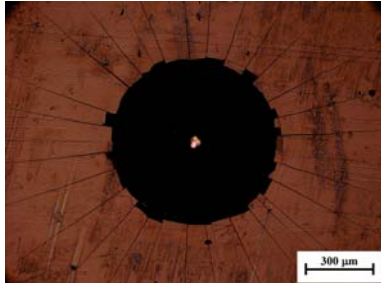
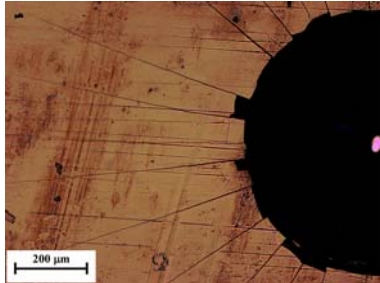
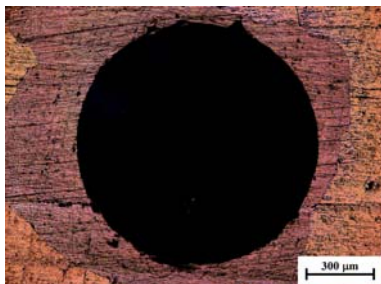
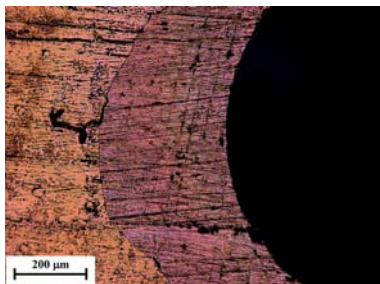
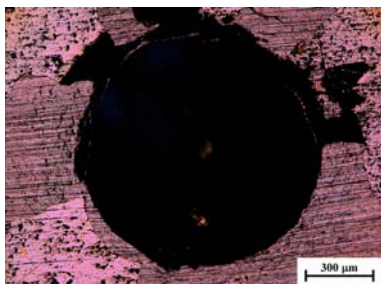
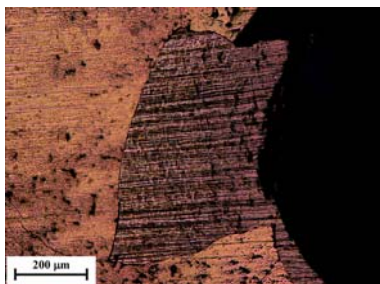
Tablo 9.4: Akımsız Kaplamaların Kimyasal Bileşimi

Kaplama Çeşitleri	Kimyasal Bileşim (ağırlıkça, %)
Ni-P	8.57 P, 91.43 Ni
Ni-B	5.09 B, 93.62 Ni
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-1 (1gr elmas surfactant-1)	5.8 C, 11.4 B, 82.24 Ni
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)	4.64 C, 7.25 B, 87.05 Ni
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)	6.31 C, 11.46 B, 79.56 Ni

9.4 Rockwell C Yapışma Testinin İncelenmesi

Akımsız Ni-P, Ni-B kaplamalar ile sertlik değeri en yüksek olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) ve mikroyapısı diğer kaplamalardan farklı olan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1) kaplamalarına standart Rockwell C yapışma testi uygulanmıştır. Tablo 9.5' te farklı akımsız kaplamalara uygulanan Rockwell C yapışma testi sonucunda elde edilen optik görüntüler ile EK B' de verilen Şekil B.1 standart Rockwell C yapışma testi patern görüntülerinin karşılaştırma sonuçları verilmiştir. Standart Rockwell C paternlerinin HF1' den HF6' ya doğru ilerlemesi yapışmanın kötüleştiğini belirtir.

Tablo 9.5: Rockwell C Yapışma Testi Sonucunda Oluşan İzlerin Optik Mikroskop Görüntüleri

Kaplama Çeşidi	Kaplamaların Rockwell C İzleri		Yapışma sınıflandırması
	x100	x160	
Ni-P			HF3
Ni-B			HF4
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)			HF6
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)			HF6

Ni-P kaplamalarda Rockwell C izi kenarında çok yoğun bir çatlak ağı görülmektedir fakat Ni-B kaplamalarda ise bu yoğun çatlaklara ek olarak Rockwell C izi kenarlarında ise kaplamanın yanal olarak ince tabakalar halinde kalkmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden Ni-P kaplamaların yapışma özelliği (HF3) Ni-B kaplamalara göre (HF4) daha iyidir. Akımsız Ni-B parçacık takviyeli kaplamaların

tümünün HF6 tipi bir yapışma karakteri gösterdiği görülmüştür. Rockwell C izi çevresinde bölgesel olarak bir kalkma gözlenmiştir. Diğer bir deyişle Ni-B banyolarına ilave edilen parçacıkların kaplama-ana metal ara yüzeyinde birikmesi kaplamaların yapışmasını olumsuz yönde etkilemiştir.

9.5 Aşınma Deneyleri

Aşınma deneyleri, sertlik ve kaplama hızı davranışına göre seçilmiş Rockwell C testinde kullanılan kaplama çeşitleri ve kaplamasız (St37) numuneler üzerinde uygulanmıştır. Normal atmosferik şartlarda (22 ± 1 °C, 48 ± 5 % Bağıl Nem), 15 mm/s sabit hızda, toplam 50000 mm kayma mesafesinde 6 mm çapında Al_2O_3 topun 6 N yük altında sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi boyunca numunelerin sürtünme katsayısı bilgisayar yardımıyla devamlı olarak kaydedilmiştir ve EK-C Şekil C.1-C5’ de numunelerin sürtünme katsayısı ve kuvvetinin zamana bağlı olarak değişimi grafikler halinde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde kaplamalı numunelerde deneyin başlangıcında elde edilen sürtünme katsayıları 0.6 ile 0.8 arasında değişirken artan aşınma süresine bağlı olarak sürtünme katsayısı artmış ve belirli bir süre sonunda sürtünme katsayısı kararlı hale gelerek sabitlenmiştir. Ortalama sürtünme katsayısı değerleri Tablo 9.6’ da verilmiştir. Akımsız yöntemle elde edilen Ni-B kaplamalar ve kompozitler, numunelerin sürtünme katsayısını azaltmada etkili olamamıştır. Ni-P kaplamaların sürtünme katsayısı Ni-B kaplamalara göre daha düşüktür. Şekil C.3’ de görüldüğü üzere Ni-B kaplamalarda sürtünme katsayısı zamana bağlı olarak bölgesel değişimler göstermektedir yani belirli aralıklarla sürtünme katsayısı azalıp artmaktadır. Bu dalgalanmalara aşınma deneyi sırasında oluşan oksitlerin sebep olduğu düşünülmektedir. Pürüzlerdeki kayma temasının sonucunda oluşan oksit tabakasının uzaklaştırılmasıyla aşınma oluşur. Fakat temas aralığında bu soyulan alanlarda oksit tekrar gelişir ve sonraki pürüzlerin yapışmasıyla tekrar uzaklaştırılır. Böylece, oksit temasıyla sürtünme katsayısı artar, oksit yüzeyden uzaklaştırıldığında kaplamanın aşındırıcı topla temasıyla tekrar azalır.

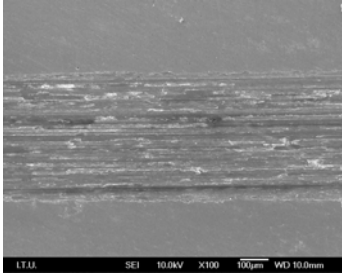
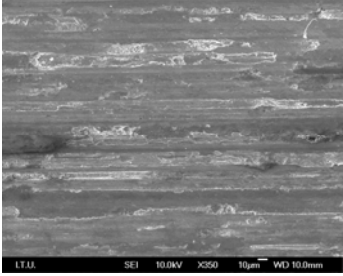
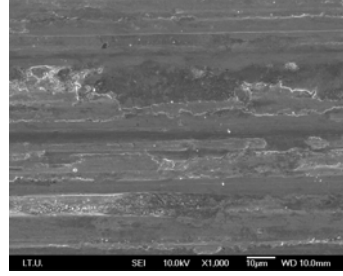
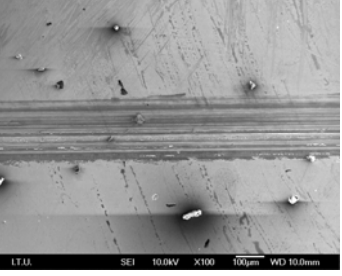
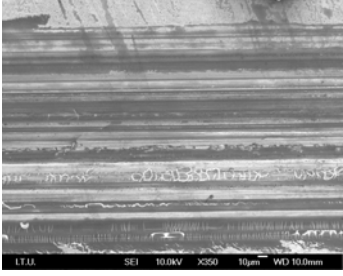
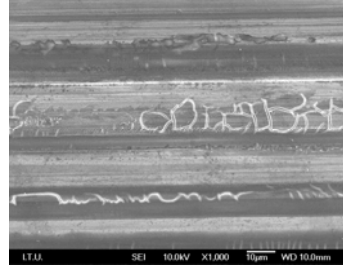
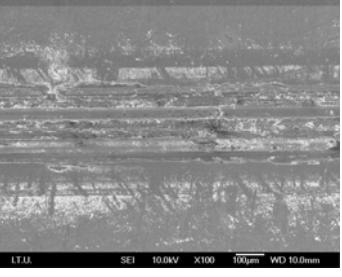
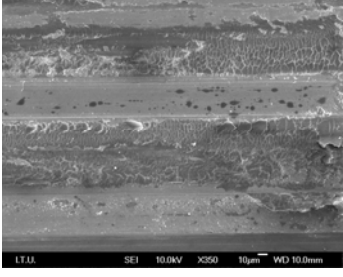
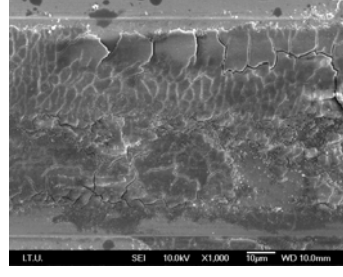
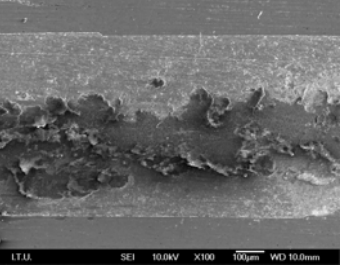
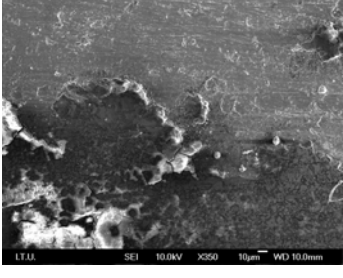
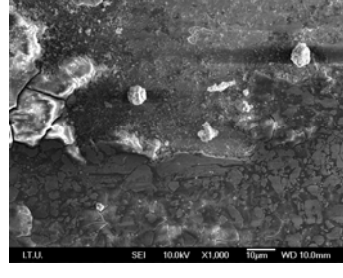
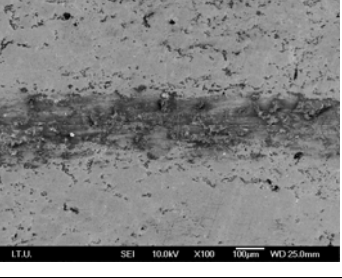
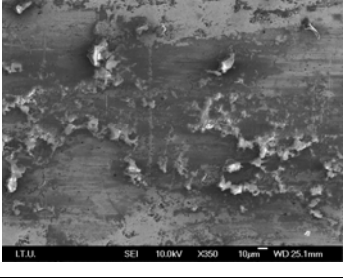
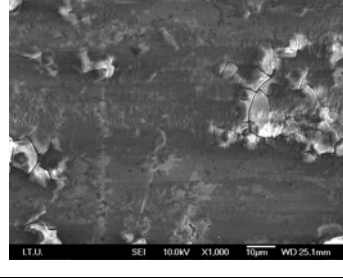
Tablo 9.6: Aşınma İzlerinin Boyutları

Kaplama Çeşidi	Ortalama Sürtünme Katsayısı	İz Boyutları		İz Alanı (μm^2)
		Genişlik(μm)	Derinlik(μm)	
Kaplamasız	0.37	425.7	3.8	1265.7
Ni-P	0.32	188	0.5	81.9
Ni-B	0.38	260	3.9	602
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1)	0.44	720.3	7.2	4081.2
Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2)	0.36	179.7	0.3	43

Aşınma sonrası oluşan izlerin derinlikleri ve genişlikleri, yüzey profilometresi kullanılarak her bir izden yapılan 3 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir ve iz alanları hesaplanarak Tablo 9.6’ da verilmiştir. EK-D’de aşınma izlerinden elde edilmiş iki boyutlu görüntüler bulunmaktadır. Nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kaplamada oluşan iz alanı en küçüktür.

Tablo 9.7’ de aşınma deneyi sonucunda aşınan yüzeylerin SEM’ de elde edilen görüntüleri verilmiştir.

Tablo 9.7: Aşınma Deneyi Sonucunda Oluşan Aşınma İzlerinin 100-350-1000 Büyütmede Taramalı Elektron Mikroskopunda Görünüşü

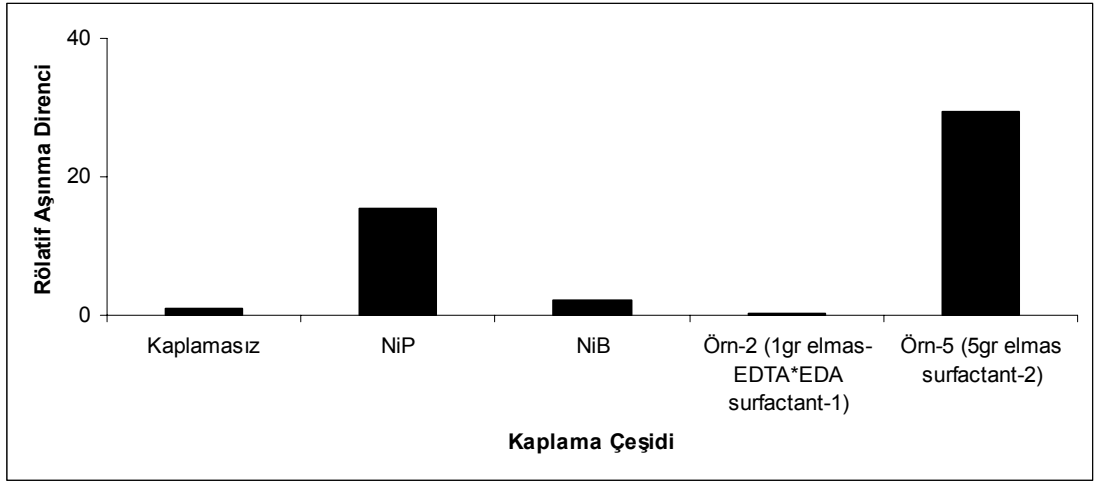
	Büyütme Miktarı		
	x100	X350	X1000
St37			
Ni-P			
Ni-B			
Ni-B: Örn:2 EDTA			
Ni-B: Örn:5			

İz alanı en küçük olduğu saptanan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kaplamada oluşan iz SEM’ de incelendiğinde aşınmanın kaplama yüzeyinde sadece parlatma etkisi yarattığı ve EDS analizi sonucunda yüzeyde az miktarda Al_2O_3 kalıntılarına rastlanmıştır. Aşınma sonrasında aşındırıcı Al_2O_3 top üzerinde meydana gelen izinde optik mikroskop incelemesi sonucunda oldukça küçük bir alana sahip olduğu gözlemlenmiştir (EK-E, Tablo E.2).

Ni-P kaplamada oluşan aşınma izi incelendiğinde kazımalı aşınmanın var olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise Ni-P kaplamanın sertliğinin (837 HV) düşük olmasıdır. Kaplamanın yapışması diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu için herhangi bir çatlak ve kaplama kalkmasına rastlanmamıştır.

Aynı şekilde Ni-B kaplaması incelendiğinde yapışması kötü olduğu için iz kenarlarında çatlamlar ve Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kıyasla geniş bir oksit alanı görülmektedir. Buda Ni-B: Örn-5’ e eklenen elmasın, metal yüzeyindeki tribokimyasal oksidasyonu yavaşlatma kabiliyeti olduğunu göstermektedir. Top izinin çevresinde oluşan oksit tabakası da (Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) göre) daha geniştir (EK-E Tablo E.1).

Aşınmaya karşı en az direnç gösteren nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1) kaplamada oluşan aşınma izi incelendiğinde iz kenarlarından kaplamanın tamamen kalktığı EDS analizleriyle de doğrulanmıştır. Hem kaplamanın yapışmasının kötü olması hem de Tablo 9.3-e’ de görüldüğü üzere mikro yapının poroziteli olması kaplamanın aşınma sırasında soyulmasına ve oksit oluşumuna neden olmaktadır. Al_2O_3 topta oluşan izin alanı ise diğer kaplamalara göre daha geniştir.



Şekil 9.1: Kaplama Çeşitlerinin Rölatif Aşınma Dirençleri

Şekil 9.1’ deki grafikte kaplama çeşitlerinin rölatif aşınma direnci değerlerinin görülmektedir. Nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) kaplamalar; Ni-P kaplamalara göre 2 kat, hiç kaplamasız St37 malzemesine göre 30 kat daha fazla aşınmaya karşı dirençlidir.

10. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

1. Bu çalışmada, akımsız metal kaplama yapılabilecek yeni bir düzenek kurulmuştur. Kurulan bu düzenek kullanılarak farklı malzemelerden yapılmış numuneler üzerinde akımsız Ni-P kaplaması oluşturulmuş ve elde edilen kaplamaların özellikleri literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak banyoda kullanılan donanımların çalışabilirliğini ve güvenilirliğini test edilmiştir. Yapılan deneylerde kaplama hızı yaklaşık olarak 10–15 $\mu\text{m/saat}$ arasında değişmektedir. Bu değer, Mallory ve Hajdu'nun elde ettiği kaplama hızıyla (5–20 $\mu\text{m/saat}$) uyum içindedir [9]. Taramalı elektron mikroskopunda yapılan inceleme sonucunda mikro yapısının camsı olduğu ve EDS analizleri sonucunda kaplamanın ağırlıkça % 8.57 P içerdiği görülmüştür.

2. Bu çalışma kapsamında, ticari hazır formülasyonu piyasada olmayan, ülkemizde uygulaması bulunmayan akımsız Ni-B banyosu oluşturulmuştur. Bu akımsız Ni-B banyosunda farklı malzemelerden yapılmış numuneleri; çelik, bakır ve alüminyum başarıyla kaplanmıştır. Numunelerin tüm yüzeylerinde homojen kaplama tabakası elde edilmiştir. Kaplama hızı yaklaşık olarak 10 $\mu\text{m/saat}$ tir. Taramalı elektron mikroskopunda yapılan mikro yapı incelemeleri sonucunda Riddle ve Bailer'in iddia ettiği gibi sütunsal birikmeden dolayı kaplamanın dış yüzeyinin noduler yapıda olduğu görülmüştür. Geleneksel akımsız Ni-B yöntemlerinde ağırlıkça % 2–3 B elde edilmekte iken [9], bu çalışmada oluşturulan yeni Ni-B banyosuyla ağırlıkça % 5.09 B içeren akımsız Ni-B kaplama elde edilmiştir.

3. Kaplama sonrası akımsız Ni-P kaplamalarda 500 HV₁₀₀ ve akımsız Ni-B kaplamalarda ise 810 HV₁₀₀ sertlik değerlerine ulaşılmıştır. 385 °C' de 1.5 saat yapılan ısıtıl işlem sonrası akımsız Ni-P kaplamalarda 830 HV₁₀₀, akımsız Ni-B kaplamalarda ise ortalama olarak 1170 HV₁₀₀ sertlik değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak; ağırlıkça % 5.09 B sahip akımsız Ni-B kaplamalar ile akımsız Ni-P kaplamalardan % 60 daha yüksek sertliğe sahip kaplama elde edilmiştir. Isıl işlem akımsız Ni-B kaplamaların sertliğini % 45 artırmıştır.

4. Bu çalışmada, 5 nm boyutunda elmas parçacıkları kullanılarak akımsız kompozit kaplama yapılmıştır. Parçacıkların süspansiyonu için 3 farklı surfactant denenmiş ve 2 farklı surfactantta kompozit kaplama başarılı olmuştur. Beş farklı süspansiyon ile nanoelmas takviyeli akımsız Ni-B kompozit kaplamaları elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası Ni-B kaplamalara göre % 8–10 arasında sertlikte artış sağlanmıştır. Liu ve arkadaşları [34], akımsız Ni-P+30–80 nm boyutunda WC parçacık takviyeli kaplamalarda ısıtılma sonrası 1150 HV sertlik değeri ve Sarret ve arkadaşları [35] ise 50 nm SiC parçacık takviyesiyle elde ettikleri akımsız Ni-P kompozit kaplamada 1075 HV sertlik değerini elde etmişlerdir. Bu tezde, surfactant 2 ile nano elmas parçacıkların süspansiyonu sağlanarak oluşturulan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5 gr/lt elmas) kompozit kaplama ile 1250 HV sertlik değerine ulaşılmıştır.

5. Nanoelmas takviyeli Ni-B kaplamaların taramalı elektron mikroskopunda yapılan mikro yapı incelemelerine göre nano elmasların homojen bir şekilde dağıtılmadığı, topaklanmaların olduğu görülmüştür. Topaklanmaların nedeni olarak akımsız Ni-B banyosunda parçacıkların süspansiyonunun tam olarak sağlanamaması yani parçacıkların uygun surfactantla ıslatılamaması gösterilebilir. Daha homojen bir dağılım sağlanabildiği takdirde daha yüksek sertlikler elde edilecektir. Bu çalışma kapsamında üç farklı noniyonik surfactant denenmiştir. Bunlar dışında yüksek pH değerinde kararlılığı bilinen yeni nesil alkil pirdinyum ve dörtlü amonyum tuzları (katyonik surfactantlarla) ile daha başarılı süspansiyonlar yapılabileceği düşünülmektedir.

6. Kaplamaların Rockwell C yapışma izleri standart paternlerle karşılaştırıldığında Ni-P kaplamalar HF3, Ni-B kaplamalar HF4, parçacıklı Ni-B kaplamalar ise HF6 paterni ile uyduğu görülmektedir. Sayıların artması kaplama yapışmasının kötüleştiği göstermektedir. Nano elmas takviyeli kompozit kaplamalarda ara yüzde biriken topaklanmış parçacıklar kaplamanın yapışmasında olumsuz etkisi olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden literatürde de [32] örnekleri görüldüğü üzere öncelikle Ni-B hatta yapışma özelliği daha iyi olan Ni-P kaplamayla çok ince bir kaplama yapıldıktan sonra (örneğin 5 dakika) üzerine yeni geliştirilen nano kompozit kaplamanın yapılması yapışma özelliklerini daha da geliştirecektir.

7. Literatürde [6,17], kuru koşullar altında Ni-P kaplamanın sürtünme katsayısı 0.4, Ni-B kaplamanın ise 0.43–0.44 olarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ortalama

sürtünme katsayıları Ni-P kaplamada 0.32, Ni-B kaplamada 0.38, nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr/lt elmas) kompozit kaplamada ise 0.36' dır. En düşük sürtünme katsayısı (0.32) akımsız Ni-P kaplamalarda elde edilmiştir ve literatürde verilen değerden % 25 daha düşüktür.

8. Bu çalışmada, surfactant 2 ile süspansiyonu sağlanan nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr/lt elmas) akımsız kompozit ile, (St37) çelik malzemeden 30 kat, akımsız Ni-B kaplamadan 14 kat, Ni-P kaplamadan 2 kat aşınmaya karşı dirençli bir kaplama elde edilmiştir. Aşınma deneyi sonucunda oluşan izler SEM'de incelendiğinde diğer kaplamalardan farklı olarak nanoelmas takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr/lt elmas) kompozit kaplamada aşınmanın kaplama yüzeyinde sadece parlatma etkisi yarattığı görülmüştür. Aynı zamanda parçacık takviyesi aşınma sırasında oluşan oksitlenmeleri de azaltmıştır. Nano boyutta elmas takviyesi kaplamanın aşınma direncini artırmıştır fakat parçacıkların homojen dağılımı sağlanamadığı için bu seviyenin elde edilebilecek en yüksek değer olup olmadığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Güleç, Ş. ve Çapa, M.**, 1995. Metallerin Yüzey İşlemleri ve Özel İmalat Yöntemleri, İ.T.Ü Makina Fakültesi Ofset Matbaası, İstanbul.
- [2] **Dadvand, N.**, 2002. Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorous Coatings in Basic Solutions, *PhD Thesis*, Metallurgical Engineering at Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.
- [3] **Bozdana, A.T.**, 2005. On the Mechanical Surface Enhancement Techniques in Aerospace Industry A Review of Technology, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, **77**, 279-292.
- [4] **Has, E.**, 2007. Bilyeli Perdahlama İşleminin Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Simülasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Askeland, D.**, 1998. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [6] **Riedel, W.**, 1991. Electroless Nickel Plating, ASM International Metals Park, Ohio, USA.
- [7] **Sankara Narayanan, T.S.N., Baskaran, I., Krishnaveni, K., Parthiban, S.**, 2004. Deposition of Electroless Ni-P Graded Coatings and Evaluation of Their Corrosion Resistance, *Surface and Coatings Technology*, **10**
- [8] **Agarwala, R.C., Agarwala V.**, 2003. Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, *Sadhana*, **28**, 475-493.
- [9] **Mallory, G.O., Hajdu, J.B.**, 1990. Electroless Plating: Fundamentals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida.
- [10] **Delaunois, F., Lienard, P.**, 2002. Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology*, **160**, 239-248.
- [11] **Riedel, W.Y., McComas, E.C.**, 2005. Advances in Electroless Nickel Boron Coatings: Improvements to Lubricity and Wear Resistance on

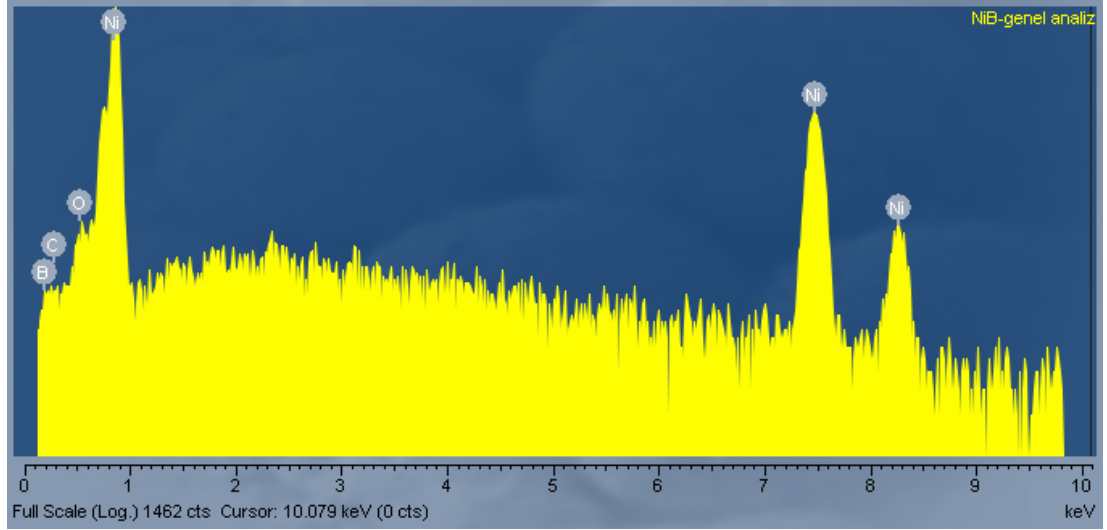
Surfaces of Automotive Components, *SAE Technical Paper Series*, 2005-01-0615, Detroit, Michigan.

- [12] **Riedel, W.Y., Bailer T.O.**, 2005. Friction and Wear Reduction via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys, *Industrial Insight High Risk Technologies*, 2005 April, JOM.
- [13] **Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P., Jacob-Duliere, M.**, 2000. Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys, *Surface and Coatings Technology*, **124**, 201-209
- [14] **Zhang, H., Zhang, X.J., Zhang, Y.K.**, 1993. Structure and Properties of Electroless Nickel-Boron Alloys, *Plating and Surface Finishing*, **80**, 80-84.
- [15] **Talat, El-Mallah A., Abbas, M.H., Shafei, M.F., El-Sayed Aboul-Hassan, M., and Nagi, I.**, 1989. Structure of Electroless Nickel Deposits from Bath Containing Sodium Hypophosphite and Potassium Borohydride, *Plating and Surface Finishing*, **76**, 124-128.
- [16] **Duncan, R.N., and Arney, T.**, 1984. Operation and Use of Sodium-Borohydride-Reduced Electroless Nickel, *Plating and Surface Finishing*, **71**, 49-54.
- [17] **ASM Metals Handbook**, Vol.5. Surface Engineering, Materials Park, Ohio, ABD.
- [18] **Fields, W.D., Duncan, R.N, Zickgraf, J.R., and the ASM Committee on Electroless Nickel Plating**, Electroless Nickel Plating,
- [19] **Onurlu, Ö.**, 2006. Alüminyum Zinkat Prosesi, Irmak Proses İşletme Föyü, TF.921.
- [20] **Gülmez, T.**, 2004. İkinci Kuşak Kalıp Malzemelerin Geliştirilmesi: Seramik Takviyeli Metal Matriksli Karma Malzemeler, Polymetal, İstanbul.
- [21] **Apachitei, I., Duszczuk, J., Katgerman L., Overkamp P.J.B.**, 1998. Particles Co-Deposition by Electroless Nickel, *Scripta Materialia*, **38**, no:9, 1383–1389.
- [22] **Feldstein, M.D.**, 2000. Surpassing Chrome Plating with Composite Electroless Nickel Coatings, *Chrome and Cadmium Alternatives Conference*, Pittsburgh, PA , October 2000.
- [23] **McComas, E.**, 2001. Coating Compositions Containing Nickel and Boron and Particles, *United States Patent*, No: 6319308 dated 20.11.2001.

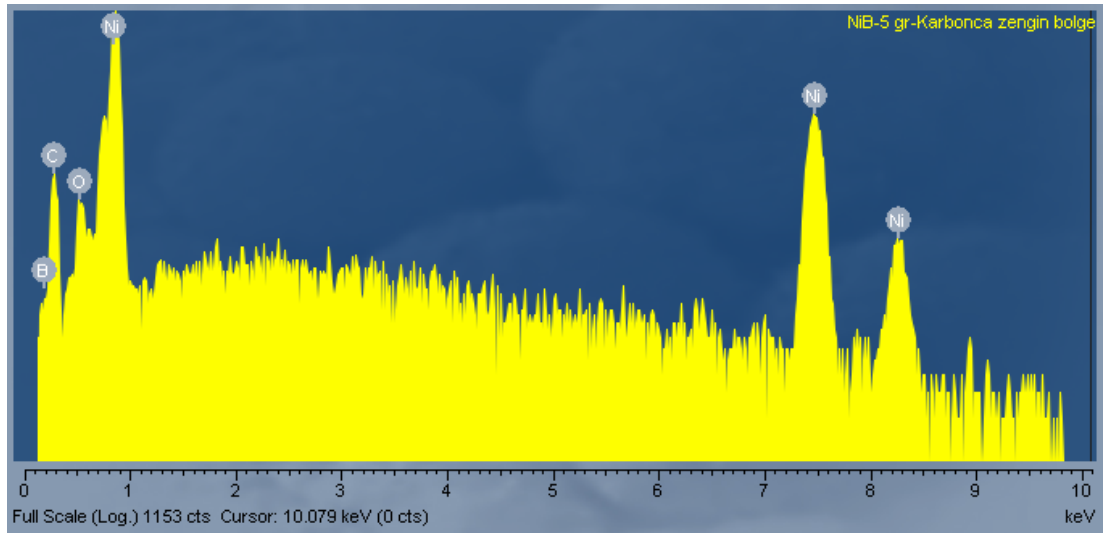
- [24] **McComas, E.**, 2006. Electroless Plating with Nanometer Particles, *United States Patent Application Publication*, No: 0024514 dated 02.02.2006.
- [25] **Ziyuan, S., Deqing, W., Zhimin, D.**, 2003. Surface Strengthening Pure Copper by Ni-B Coating, *Applied Surface Science*, **221**, 62-68.
- [26] **Durney, L.J.**, 1984. Electroplating Engineering Handbook, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [27] **Jiaqiang, G., Lei, L., Bin, S., Wenbin, H., Wenjiang D.**, 2004. Surface Nanocomposites Prepared by Electroless Plating, *Plating and Surface Finishing*, 74-77.
- [28] **Ger, M., Hwang, B.J.**, 2002. Effect of Surfactants on Codeposition of PTFE Particles with Electroless Ni-P Coating, *Materials Chemistry and Physics*, **76**, 38-45.
- [29] **Hu, X., Dai, C., Li, J., Wang, D.**, 1997. Zeta Potential and Codeposition of PTFE Particles Suspended in Electroless Nickel Solution, *Plating and Surface Finishing*, 51-53.
- [30] **Nanodiamond Co.**, 2003. *Product, properties, synthesys*, from www.nanodiamond.com.
- [31] **Yüksek Teknoloji Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme İnc. Co.**, 2004. *UDDP*, from www.nano-tekno.com
- [32] **Friedman, H., Eidelman, O., Feldman, Y., Moshkovich, A., Perfiliev, V., Rapoport, L., Cohen, H., Yoffe, A., and Tenne, R.**, 2007. Fabrication of Self-Lubricating Cobalt Coatings on Metal Surfaces, *Nanotechnology*, 18, 115703, 8.
- [33] **Atar, E.**, 2004. ZrN Kaplamalara Değişik Oranlarda Hf Elementi İlavesi İle Üretilen Yeni (Zr, Hf)N Kaplamaların Mekanik ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Liu, Y.Y., Yu, J., Huang, H., Xu, B.H., Liu, X.L., Gao, Y., Dong, X.L.**, 2007. Synthesis and Tribological Behaviour of Electroless Ni-P-WC Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7246-7251.
- [35] **Sarret, M., Müller, C., Amel, A.**, 2006. Electroless NiP Micro- and Nano-composite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 389-395.

EKLER

EK-A

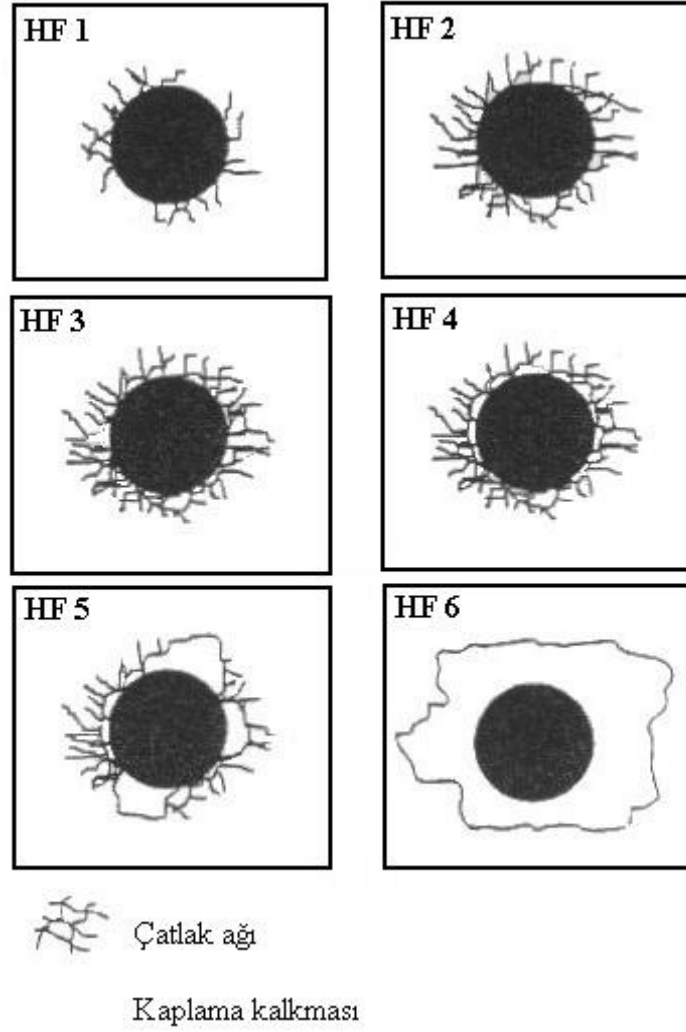


Şekil A.1: Akımsız Ni-B Kaplamalarda Genel EDS analizi



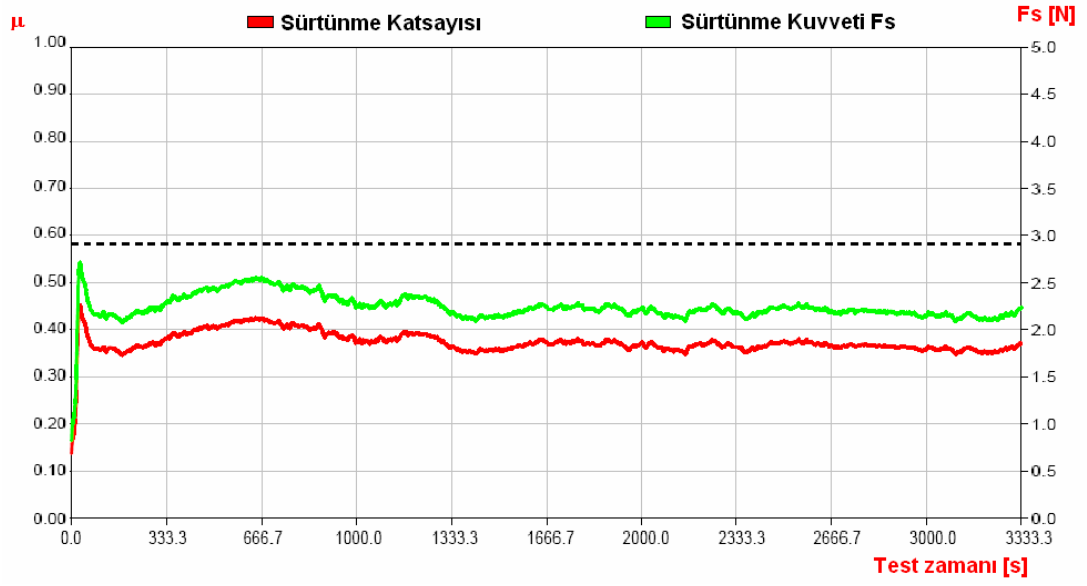
Şekil A.2: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamalarda Topaklanmış Elmas Bölgesinin EDS analizi

EK-B

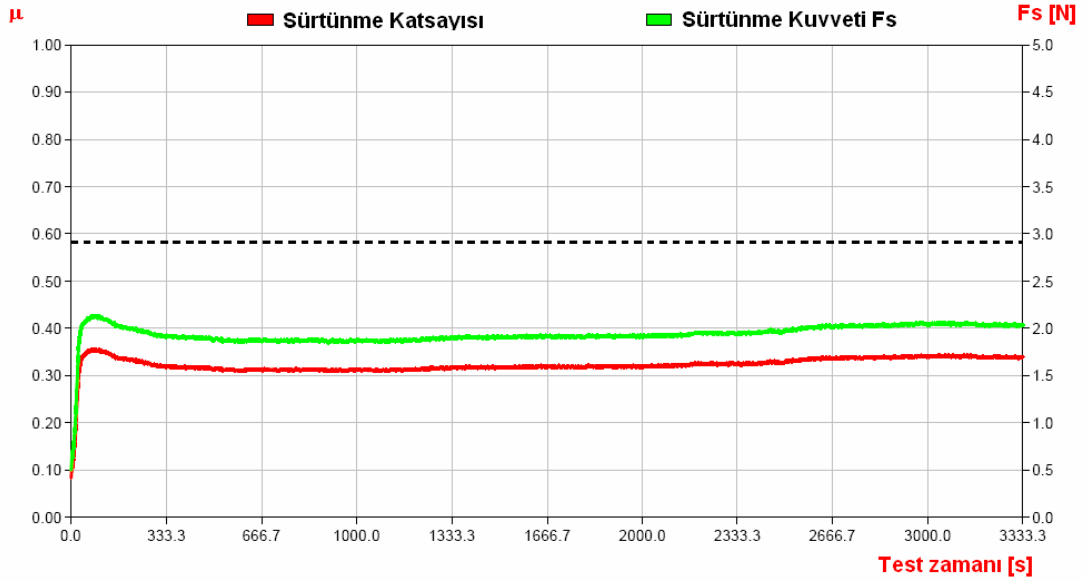


Şekil B.1: Rockwell C Testinde Kaplama Yüzeyinde Oluşabilecek Hasar Türlerinin Şematik Gösterimi [33]

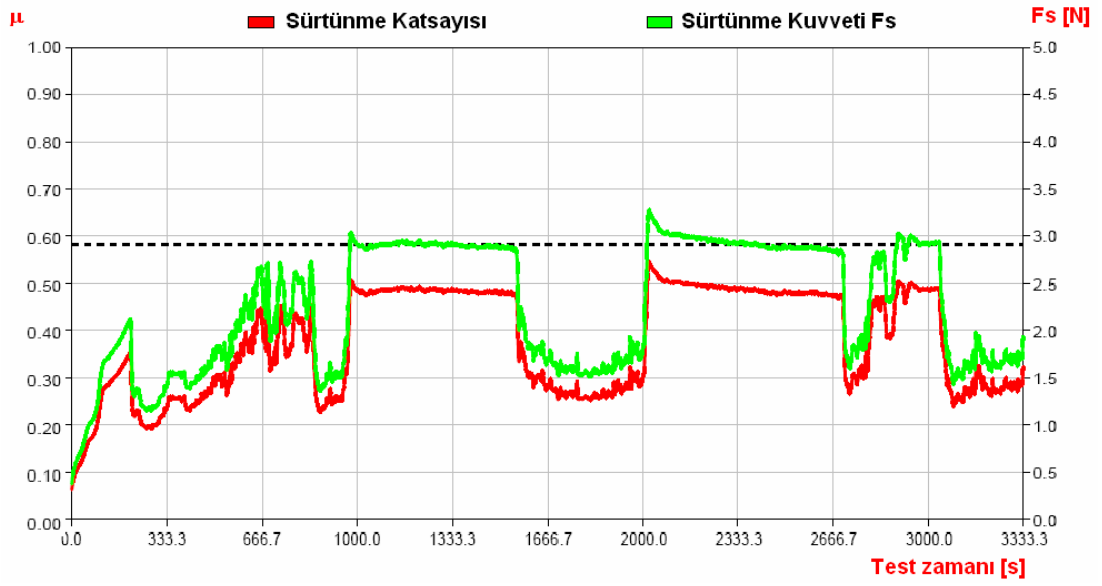
EK-C



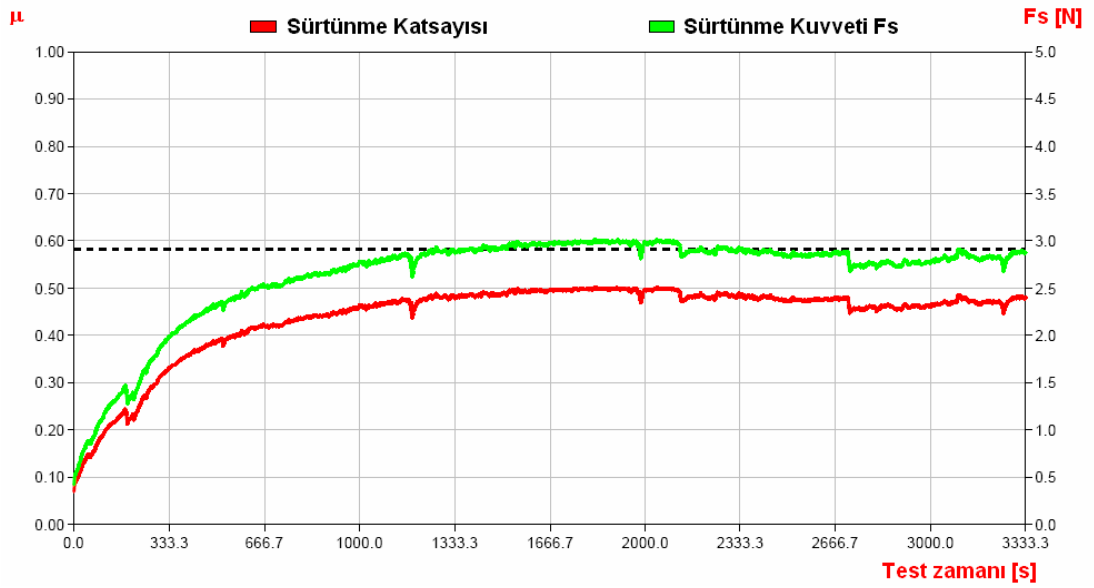
Şekil C.1: Kaplamasız Numunenin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği



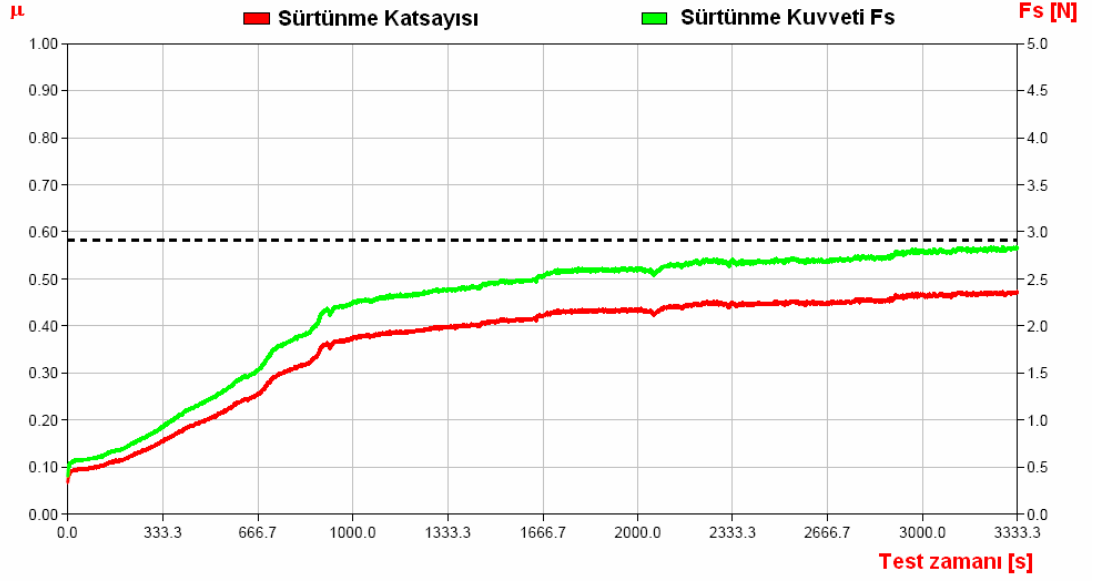
Şekil C.2: Akımsız Ni-P Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği



Şekil C.3: Akımsız Ni-B Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği

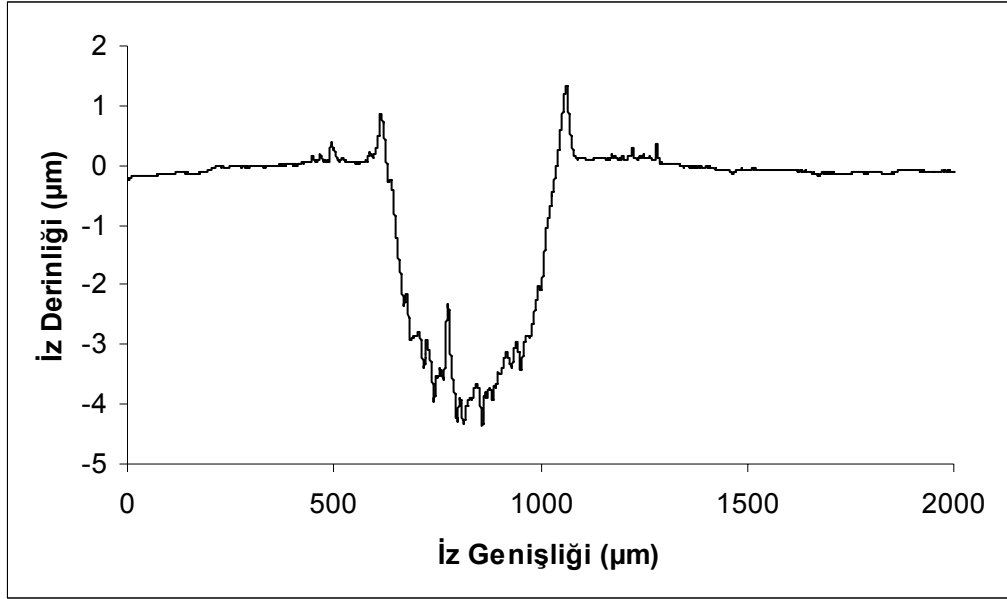


Şekil C.4: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr Elmas-EDTA*EDA Surfactant-1) Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği

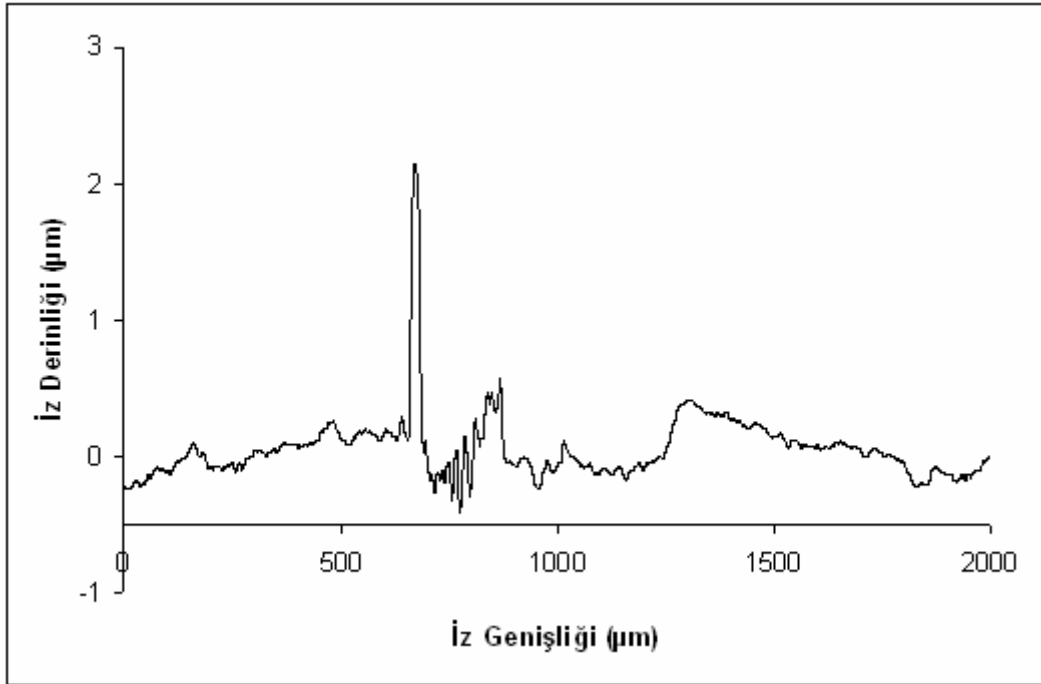


Şekil C.5: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr Elmas Surfactant-2) Kaplama Numunesinin Sürtünme Katsayısı ve Kuvvetinin Zamana Bağlı Olarak Değişimi Grafiği

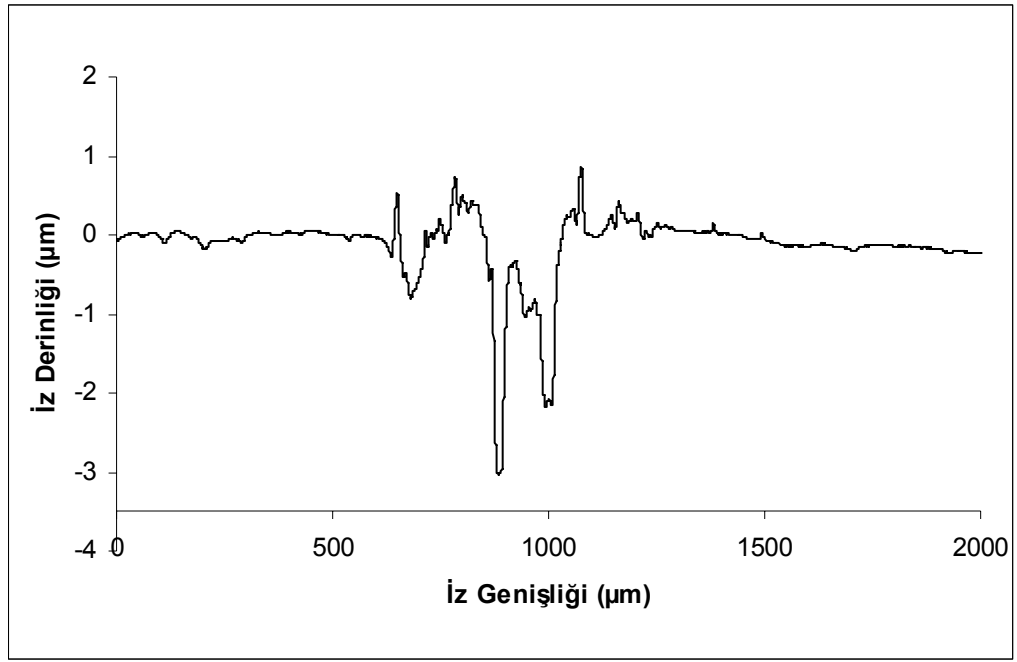
EK-D



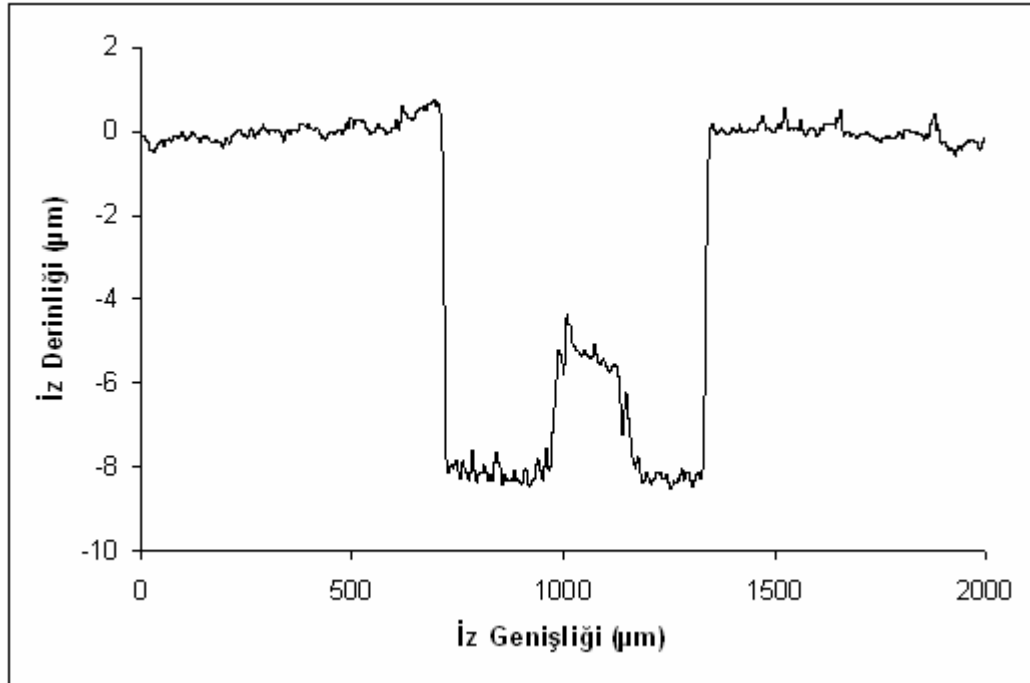
Şekil D.1: St37 Çelik Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili



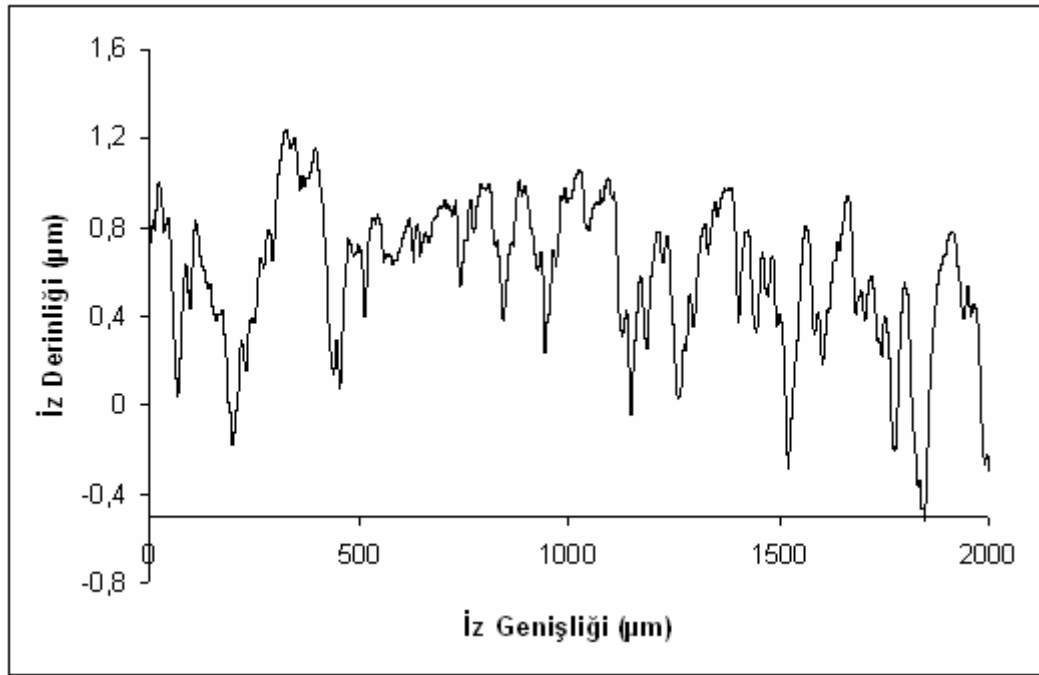
Şekil D.2: Ni-P Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili



Şekil D.3: Ni-B Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili

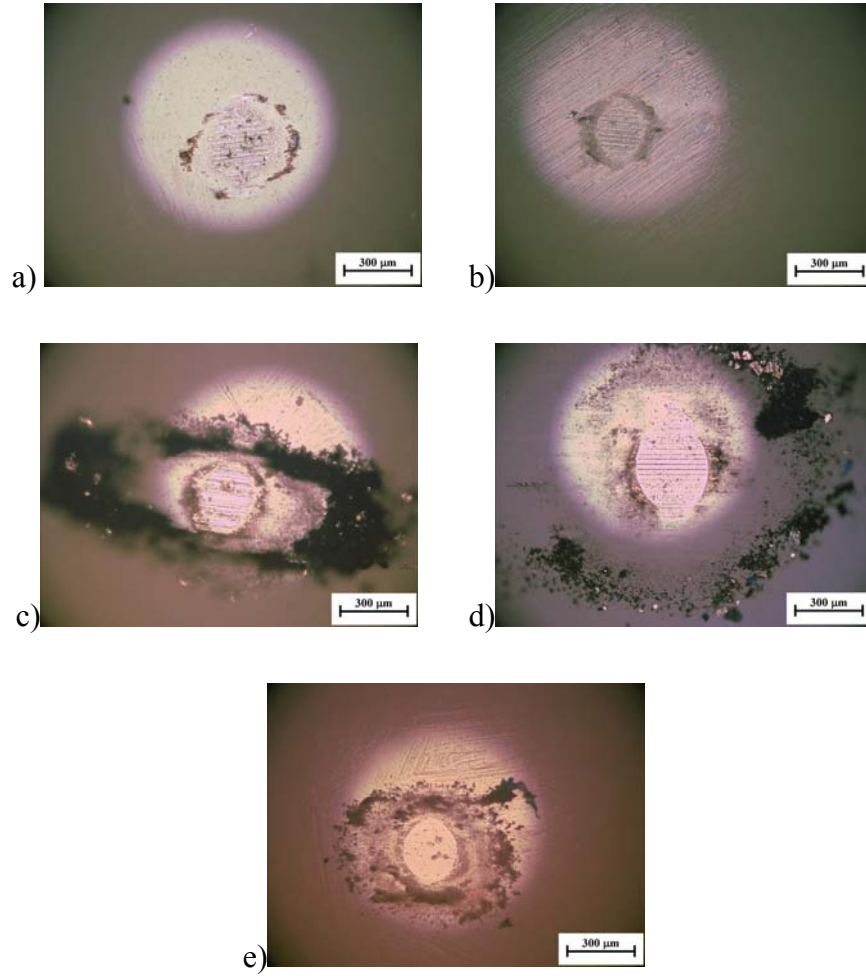


Şekil D.4: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr Elmas-EDTA*EDA Surfactant-1) Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili

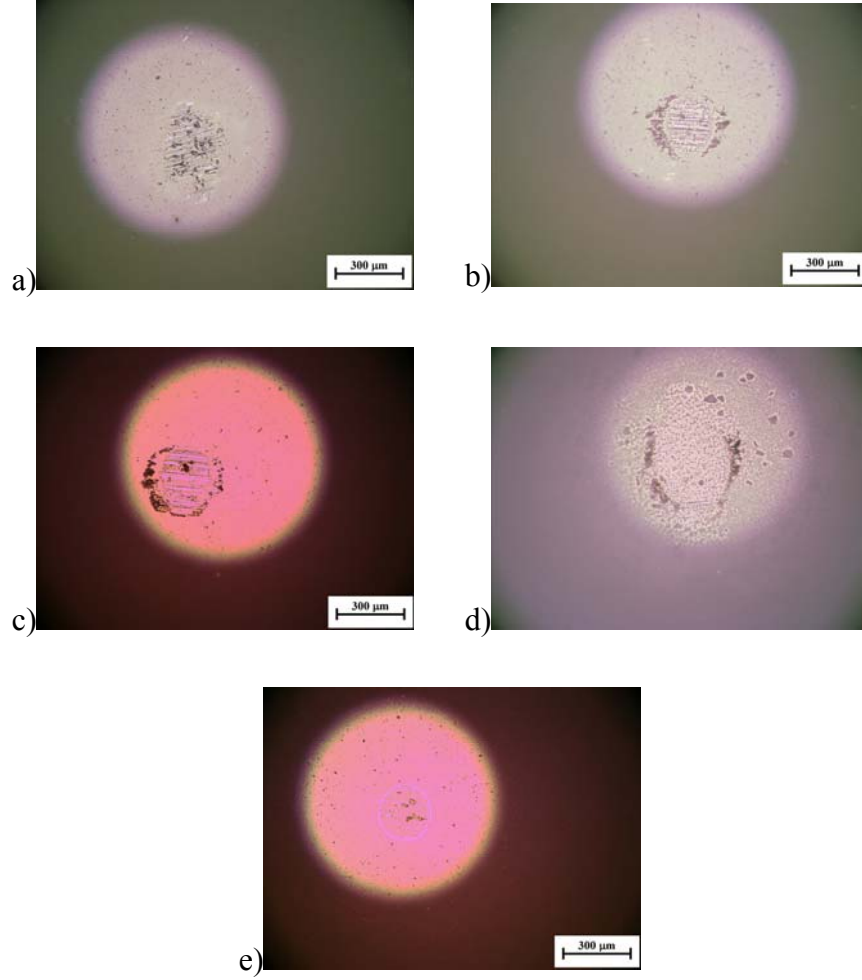


Şekil D.5: Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr Elmas Surfactant-2) Kaplama Malzemesinin Aşınma Deneyi Sonrasında Yüzeyinde Ölçülmüş İki Boyutlu Aşınma İz Profili

EK-E



Şekil E.1: a) Kaplamasız, b)Ni-P, c)Ni-B, d) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1), e) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamaların Aşınma Deneylerinde Karşı Malzeme Olarak Kullanılan Al_2O_3 Toplardaki Aşınma İzi



Şekil E.2: a) Kaplamasız, b)Ni-P, c)Ni-B, d) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-2 (1gr elmas-EDTA*EDA surfactant-1), e) Nanoelmas Takviyeli Ni-B: Örn-5 (5gr elmas surfactant-2) Kaplamaların Aşınma Deneylerinde Karşı Malzeme Olarak Kullanılan Al_2O_3 Toplardaki Etıl Alkol ile Durulama Sonrası Aşınma İzleri

ÖZGEÇMİŞ

Beril KAYA, 1982 yılında Kahramanmaraş' ta doğmuştur. Orta ve lise öğrenimini sırasıyla, Çukurova Elektrik Anadolu Lisesi ve Kahramanmaraş Süleyman Demirel Fen Lisesinde tamamlamıştır. 2000 yılında, İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. 2005 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra, aynı yıl, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme ve İmalat Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Halen İTÜ Makina Fakültesi, Malzeme ve İmalat Anabilim Dalı' nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.