

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÇOK ALAŞIMLI
Ni-W-P/Al₂O₃ KOMPOZİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim USTA

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜL

Ağustos 2022

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÇOK ALAŞIMLI
Ni-W-P/Al₂O₃ KOMPOZİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim USTA

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 18/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Doç. Dr. Mehmet UYSAL	BAŞARILI
Üye: Dr. Üyesi Harun GÜL	BAŞARILI
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Nuri ERGİN	BAŞARILI

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim

İbrahim USTA

18/08/2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her aşamada bilgi ve deneyimlerinden hiç çekinmeden yararlandığım, araştırma konusunun planlamasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yer alan ve hatta beni yeni araştırmalara teşvik eden ve yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜL’e teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı ve yardımcısına, ayrıca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım her konuda bana yardımcı olan sayın hocalarım Doç. Dr. Mehmet UYSAL, Dr. Öğr. Üyesi Hasan ALGÜL ve Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir KIZILASLAN’a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamdaki her konuda yardımcı olan ve birçok konuda katkı sağlayan arkadaşlarım Arş. Gör. Sezer TAN ve Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Mert AYDIN’a ve laboratuvarda birlikte çalışma fırsatı bulduğum ekip arkadaşlarım Abdullah ÖZTÜRK, Tuğçe YUNAK ve Ayşe Betül DEMİR’e teşekkür ederim.

Son olarak her konuda maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve hayatımın her anında beni destekleyen çok sevdiğim aileme anlayışları ve sonsuz sabırları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını finansal olarak destekleyen, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2021-01-05-052) ve ayrıca “Akımsız Nikel Kompozit Kaplamaların Yapay Zekâ Yöntemleri Kullanılarak Hedeflenen Kaplama Özelliklerine Dayalı Banyo Türü ve Parametrelerinin Belirlenmesine Yönelik Hibrit Model Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK 122M023 nolu projeye katkılarından ötürü teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1

BÖLÜM 2.	
AKIMSIZ KAPLAMALAR.....	3
2.1. Akımsız Kaplamaların Tarihi.....	3
2.2. Akımsız Nikel Kaplamalar	5
2.3. Akımsız Nikel Alaşımlı Kaplamalar	7
2.3.1. Asit banyosu Ni-P alaşımı.....	7
2.3.2. Alkali banyosu Ni-P alaşımı	8
2.3.3. Asit banyosu Ni-B alaşımı	9
2.3.4. Alkali banyosu Ni-B alaşımı.....	10
2.4. Akımsız Nikel Kaplamalarda Banyo Parametrelerinin Rolü	11
2.4.1. Akımsız nikel kaplamanın kimyasal bileşenleri	13
2.4.1.1. Ana bileşenler, nikel iyon kaynakları ve indirgeyiciler	13
2.4.1.2. Kompleksleştirici ajanlar	14
2.4.1.3. Stabilizatörler	16
2.5. Banyo Bileşimi ve Biriktirme Koşullarının Kaplamaya Etkisi	17
2.5.1. Nikel kaynağı konsantrasyonunun etkisi	17
2.5.2. İndirgeyici ajan konsantrasyonunun etkisi.....	17
2.5.3. Kompleks yapıcı ajanın etkisi	18
2.5.4. Stabilizatörün etkisi.....	18
2.5.5. Banyo pH'ının etkisi ve tampon ihtiyacı	20
2.5.6. Banyo sıcaklığının etkisi	22
2.5.7. Zeta potansiyeli etkisi	23
2.5.7.1. Yüzey aktif maddenin etkisi.....	24

BÖLÜM 3.

AKIMSIZ ÇOK ALAŞIMLI KOMPOZİT KAPLAMALAR.....	26
3.1. Çok Alaşımlı Kaplamalar	26
3.1.1. Akımsız Çok Alaşımlı Kaplamalar	26
3.1.1.1. Ni-Fe-P	27
3.1.1.2. Ni-Co-P	27
3.1.1.3. Ni-Cu-P	28
3.1.1.4. Ni-P-Mo	28
3.1.1.5. Ni-Sn-P.....	29
3.1.1.6. Ni-Zn-P	29
3.1.1.7. Ni-Co-B.....	30
3.1.1.8. Ni-Fe-B	31
3.1.1.9. Ni-Mo-B.....	31
3.1.1.10. Ni-W-B.....	31
3.1.1.11. Ni-Cu-B.....	32
3.1.1.12. Ni-Sn-B	32
3.1.1.13. Ni-P-B	32
3.1.2. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-W-P Kaplamalar	33
3.2. Akımsız Kompozit Kaplamalar	34
3.2.1. Akımsız kompozit kaplama prosesi	34
3.2.2. Akımsız kaplama banyolarında süspansiyondaki partiküllerin stabilitesi	36
3.2.3. Akımsız nano-kompozit kaplamalar	36
3.2.4. Çok alaşımlı kompozit kaplamalar	37
3.2.5. Çok alaşımlı kompozit kaplamalara eklenen partiküller.....	38
3.2.5.1. Karbon bazlı partiküller	39
3.2.5.2. Karbürler	41
3.2.5.3. Polimerler.....	42
3.2.5.4. Nitrürler.....	42
3.2.5.5. Oksitler.....	43
3.3. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-W-P Kompozit Kaplamalar.....	44
3.4. Akımsız Kompozit Kaplamaların Avantajları ve Özellikleri.....	46
3.4.1. Fiziksel Özellikler	46
3.4.1.1. Yoğunluk.....	46
3.4.1.2. Yüzey pürüzlülüğü	47
3.4.2. Mekanik özellikler	48
3.4.2.1. Mikrosertlik.....	48
3.4.3. Tribolojik özellikler	48
3.4.3.1. Sürtünme	48
3.4.3.2. Aşınma	48
3.5. Akımsız Nikel Esaslı Kompozit Kaplamaların Uygulama Alanları	50
3.5.1. Havacılık uygulamaları	51
3.5.2. Otomotiv uygulamaları	51
3.5.3. Kimyasal işleme endüstrisinde uygulamalar.....	52
3.5.4. Askeri uygulamalar	52
3.5.5. Tekstil.....	53
3.5.6. Sağlık	53
3.5.7. Elektronik.....	53

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
4.1. Zinkatlama Prosesi	55
4.2. Akımsız Çok Alaşımli Kompozit Kaplamaların Üretimi.....	58
4.3. Kaplamaların Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	59
4.3.1. SEM-FESEM mikroyapı analizleri.....	59
4.3.2. X ışını kırınım (XRD) analizi	60
4.3.3. Sertlik testi	61
4.3.4. Aşınma testi.....	63

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	64
5.1. Akımsız Çok Alaşımli/ Kompozit Kaplamaların XRD analizi sonuçları	64
5.2. FE-SEM Yüzey ve Kesit Görüntüleri	67
5.2.1. Ni-W-P çoklu alaşım kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri	67
5.2.2. Ni-W-P/ Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların FE-SEM yüzey ve kesit görüntüleri	69
5.3. Mikrosertlik - Kristalin Boyutu Sonuçları	78
5.4. Akımsız Kaplamaların Aşınma Özellikleri	81

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
6.1. Öneriler.....	89
KAYNAKLAR	90

KISALTMALAR

Ni	: Nikel
P	: Fosfor
B	: Bor
Fe	: Demir
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
Mo	: Molibden
Sn	: Kalay
Zn	: Çinko
W	: Tungsten (Wolfram)
Pb	: Kurşun
Ar	: Argon
Na	: Sodyum
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
C	: Karbon
Cl	: Klorür
Tl	: Talyum
DMAB	: Dimetilamin boran
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
HV	: Vickers sertlik
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
CTAB	: Setil-trimetil-amonyum bromit
SiC	: Silisyum Karbür
Si_3Ni_4	: Silisyum Nitrür
WC	: Tungsten Karbür

Al_2O_3	: Alüminyum Oksit
TiO_2	: Titanyum Oksit
SiO_2	: Silisyum Oksit
ZrO_2	: Zirkonyum Oksit
WS_2	: Tungsten disülfür
B_4C	: Bor Karbür
TiN	: Titanyum Nitrür
BN	: Bor Nitrür
CNT	: Karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
CNF	: Karbon nanofiber
r-GO	: İndirgenmiş grafen oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
PTFE	: Teflon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X Işını Kristalografisi
pK	: Asit Ayrışma Sabiti
ppm	: Proporsiyon birimi (milyonda bir birime verilen isimdir.)

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1: Akımsız kaplamada kullanılan indirgeyici maddeler ve standart elektrot potansiyelleri	12
Tablo 2.2: Akımsız nikel banyolarının sınıflandırılması ve ana bileşenleri.....	13
Tablo 2.3: Akımsız nikel banyolarında yaygın olarak kullanılan kompleks yapan ajanlar ve kararlılık sabitleri.	15
Tablo 2.4: İndirgeyici ajan olarak hipofosfit kullanılan bazı örnek akımsız nikel banyo bileşimleri.....	15
Tablo 2.5: Akımsız nikel biriktirme için yaygın stabilizatörler	19
Tablo 2.6: Zeta potansiyel değeri ve stabilite arasındaki ilişki	22
Tablo 3.1: Akımsız kompozit banyo bileşenleri ve işlevleri.....	34
Tablo 3.2: Farklı karbon bazlı partiküllerin kaplamadaki sürtünme ve aşınma özellikleri.....	38
Tablo 3.3: Akımsız nikel esaslı kaplamaların bazı uygulama alanları.	49
Tablo 4.1: Çok alaşımlı kompozit kaplama için kullanılan banyo konsantrasyonları ve parametreler.....	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: 1940'tan beri akımsız nikel biriktirme üzerine yayınlanan çalışmaların ve ABD patentlerinin sayısı.	4
Şekil 2.2: Akımsız Nikel kaplamalarının kullanıldığı ana alanlar.	5
Şekil 2.3: Akımsız kaplamaların kullanıldığı bazı uygulamalar.	6
Şekil 2.4: Akımsız biriktirme işlemi için şematik diyagram.	7
Şekil 2.5: Çözelti pH'sının kaplamaların çökelme oranı ve P içeriği üzerindeki etkisi.	12
Şekil 2.6: Stabilizatör konsantrasyonunun Ni-P biriktirme oranı üzerindeki etkisi ..	19
Şekil 2.7: Çözelti pH'ının kaplamanın birikme hızı ve fosfor içeriği üzerindeki etkisi	21
Şekil 2.8: Çözelti sıcaklığının, çökelme oranı üzerindeki etkisi.	22
Şekil 2.9: pH ile zeta potansiyeli değişim grafiği	24
Şekil 2.10: Akımsız nikel kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (a) SDS ve (b) CTAB konsantrasyonu.	25
Şekil 3.1: Akımsız kompozit kaplama yönteminin sunduğu özellikler.	46
Şekil 4.1: Kaplama öncesi yüzey hazırlığı ve partiküller için gerçekleştirilen ön hazırlık adımları.	57
Şekil 4.2: Vickers mikrosertlik test modeli.	62
Şekil 5.1: Farklı oranlarda Al_2O_3 içeren Ni-W-P kaplamaların XRD desenleri.	65
Şekil 5.2: Elektrolitteki değişen partikül konsantrasyonuna göre değişen % distorsiyon değerleri.	66
Şekil 5.3: Akımsız kaplamada sodyum tungsten konsantrasyonu ve partikül konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama kristalin boyut ilişkisi. .	67
Şekil 5.4: Farklı sodyum tungsten içeriğine sahip akımsız Ni-W-P kaplamaların FE-SEM yüzey ve kesit görüntüleri. (a-d: 40 g/L, b-e: 60 g/L, c-f: 80 g/L) ...	68
Şekil 5.5: Farklı oranlarda Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kaplamaların 5000X büyütmedeki FE-SEM yüzey görüntüleri (a: 0 g/L, b: 5 g/L, c: 10 g/L, d: 15 g/L, e: 20 g/L)	70
Şekil 5.6: Ni-W-P/ Al_2O_3 kaplama banyosu için ölçümü yapılan zeta potansiyel değeri.	71
Şekil 5.7: Konsantrasyondaki değişim ile kaplama matrisine giren hacimce Al_2O_3 miktarı.	72
Şekil 5.8: 60 g/L Sodyum tungsten içeren akımsız Ni-W-P saf alaşım kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.	73
Şekil 5.9: 5 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.	74

Şekil 5.10: 10 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.	75
Şekil 5.11: 15 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.	76
Şekil 5.12: 20 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.	77
Şekil 5.13: Akımsız Ni-W-P matrisine eklenen partikül konsantrasyonunun kristalin boyutuna ve mikrosertlik özelliklerine etkileri.	79
Şekil 5.14: 0, 5, 10, 15, 20 g/L Al_2O_3 içeren Ni-W-P kompozit kaplamaların kayma mesafesi (m) altında elde edilen sürtünme katsayıları (μ).	82
Şekil 5.15: Al_2O_3 konsantrasyonuna bağlı olarak kompozit kaplamalarda değişen aşınma oranları.	83
Şekil 5.16: Akımsız Ni-W-P ve Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların SEM 50x ve 3000x büyütmedeki aşınma izi görüntüleri. (a-b: 0 g/L, c-d: 5 g/L, e-f: 10 g/L, g-h: 15 g/L, i-i: 20 g/L).....	85

AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÇOK ALAŞIMLI Ni-W-P/ Al_2O_3 KOMPOZİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Akımsız Nikel esaslı kaplamalar malzemelerin aşınma, sertlik ve korozyon gibi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi bakımından endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kullanım sıklığı, kaplama mühendisliği alanında Nikel esaslı kaplamaların, çoklu alaşımların ve kompozitlerin üretilmesini ve araştırılmasını popüler hale getirmektedir. Alüminyum ve alaşımları ise uygun maliyeti, iyi ısı iletkenliği, yüksek mukavemet/ağırlık özelliklerine sahip, geri dönüştürülebilir bir malzeme olduğu için endüstride demirden sonra en çok kullanılan malzemelerden biridir. Alüminyum alaşımlarının bu iyi özelliklerinin yanında düşük aşınma dayanımları ve düşük sertlikleri endüstrideki bazı kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu çalışmada, alüminyum altlık üzerine kimyasal indirgeme yöntemi ile saf Ni-W-P ve Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamalar üretilmiştir. Yapılan çalışmada tungsten oranının ve Al_2O_3 partikül miktarının etkisi incelenmiş olup, akımsız banyo içerisine farklı oranlarda sodyum tungsten ve alümina partikülleri eklenerek alaşım ve kompozit kaplamalar üretilmiş ve optimum sonuçların eldesi için üretilen kaplamaların karakterizasyonları çalışılmıştır. Üretilen kaplamaların mikroyapı görüntülerinin incelenmesi için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) analizleri yapılmıştır. Kaplama tabakalarının faz yapıları belirlemek amacıyla ise X-ışını kırınım (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamaların sertliklerinin ve aşınma özelliklerinin belirlenmesi için mikrosertlik ve CSM tribometer cihazları kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonrası kaplamaların sertlik değerlerinin 552 HV'den 700 HV'ye kadar arttığı görülmüştür. Sürtünme katsayısı ise Ni-W-P kaplamalarda 0,45 μ değerindeyken, Al_2O_3 partikül takviyesinin etkisi ile bu değer 0,1 μ 'a kadar düşmüştür. Ayrıca aşınma oranları incelendiğinde kompozit kaplamadaki Al_2O_3 partikül artışı ile birlikte aşınma dayanımının arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız Kaplama, Çoklu Alaşım, Kompozit Kaplama, Ni-W-P, Al_2O_3 , aşınma, sertlik.

DEVELOPMENT OF MULTI-ALLOY BASED Ni-W-P/Al₂O₃ COMPOSITES BY ELECTROLESS COATING METHOD

SUMMARY

Electroless Nickel-based coatings are frequently used in the industry to improve the surface properties of materials such as wear, hardness and corrosion. This frequency of use makes the production and research of electroless Nickel-based coatings, multi-alloys and composites popular in the surface engineering. Aluminum and its alloys are among the most used materials in the industry after iron due to their cost-effectiveness, excellent thermal conductivity, high strength/weight properties, and being a recyclable material.

In addition to these good properties of aluminum alloys, their low wear resistance and low hardness limit some usage areas in the industry. This study produced pure Ni-W-P and Ni-W-P/Al₂O₃ composite coatings on aluminum substrate by chemical reduction method. In the study, the effect of the tungsten ratio and the amount of Al₂O₃ particles was examined, and alloy and composite coatings were produced by adding sodium tungsten and alumina particles at different rates into the electroless bath, and the characterizations of the coatings produced were studied to obtain optimum results.

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) analyses were performed to examine the composite coatings microstructure images. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed to determine the phase structures of the coating layers. A microhardness device was used to determine the hardness of the produced coatings. The CSM tribometer device was used to determine the coatings' abrasion resistance and friction coefficients. After the studies, it was observed that the hardness values of the coatings increased from 552 HV to 700 HV. While the friction coefficient was 0.45 μ in Ni-W-P coatings, this value decreased to 0.1 μ with the effect of Al₂O₃. In addition, when the wear rates were examined, it was determined that the wear resistance increased with the increase of Al₂O₃ particles in the composite coating.

Keywords: Electroless Coating, Multi-Alloy, Composite Coating, Ni-W-P, Al₂O₃, wear, hardness.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Akımsız süreç, çözeltideki metalik iyonların indirgenmesi, çözelti içerisinde bulunan bir kimyasal bileşiğin, yani bir akım sağlayan indirgeme maddesinin oksidasyonu yoluyla gerçekleştirilebildiği bir otokatalitik yöntemdir. Harici akım geçişi olmaksızın bir baz alt tabakaya kaplanmış sulu metal iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgenmesi, akımsız kaplama olarak adlandırılır (Brenner & Riddell, 1998). Galvanik veya daldırma kaplamada, temel malzeme çözelti içinde çözülür; bu arada, çözeltideki metalik iyonlar, ana malzemenin yüzeyinde indirgenir. Bu tür bir mekanizma, otokatalitik indirgemedan farklıdır çünkü daldırma kaplamada, temel malzemenin kendisi bir indirgeme ajanı olarak davrandığından, indirgeme ajanlarının metal iyonlarını metale indirgemesi gerekmez. Bununla birlikte, kaplamalarının yapışması ve özellikleri zayıf olduğundan bu işlemler geniş kabul görmemiştir. Akımsız kaplamalar, üstün korozyon ve aşınma özellikleri nedeniyle birçok sektörde geniş kabul görmüştür.

Akımsız kaplamanın, elektrolitik kaplamaya göre banyo ömrü dışında, homojenliği, kaplama kalitesi, fiziksel ve mekanik özellikleri gibi birçok avantajı vardır. Bu işlemde, keskin bir kenar, kör bir delikle aynı kalınlıkta homojen bir kaplama sağlar ve elektrolizle kaplanmış parlak nikel ile karşılaştırılabilen son derece parlak tortular sunar. Ayrıca, sıcaklık veya pH değişikliği ile veya farklı bir bileşim seçilerek istenilen kaplama özelliklerine ulaşılabilir (Sudagar ve diğ., 2013).

Akımsız kaplama tekniği kullanılarak nikel, bakır, gümüş, altın, paladyum ve kobalt gibi metaller yüzeye biriktirilebilmektedir. Akımsız nikelin, özellikle Ni-P alaşımının endüstriyel kullanımı ve araştırılması, benzersiz özelliklerinden dolayı son yıllarda istikrarlı artmıştır. Nikel/fosfor veya bor alaşımları çoğunlukla "akımsız" kelimesiyle eşanlamlı olarak kabul edilir, çünkü endüstriyel üretimlerin %95'i bu alaşımlardan oluşur. Son yıllarda akımsız kaplamalar, mühendislik (W. C. Wang ve diğ., 2004), yüzey mühendisliği (Domenech ve diğ., 2003), saflaştırma teknolojisi (Wei, & Chen,

2003). ve benzeri (Hari Krishnan ve diğ., 2006) alanlarındaki uygulamaları nedeniyle son derece dikkat çekmiştir.

Genel olarak, akımsız kaplamada elektrolit bir metal iyon kaynağı, indirgeyici, kompleks yapıcı, stabilizatör, tamponlayıcı ve sürfaktan içerir. Akımsız kaplama işlemi, alaşım kaplamaların indirgenmesi için mevcut en muhteşem ve kolay yöntemlerden biridir. Teknik, uygun indirgeyici kimyasallardan salınan elektronlar tarafından katyonların numune/çözelti arayüzünde otokatalitik indirgemesi yolu ile gerçekleşir ve bunun sonucunda ikili, üçlü hatta kuaterner alaşımlar üretmek mümkündür (Gutzeit, Talmey, & Lee, 1958; ‘Masthead’, 1931). Ayrıca, farklı türdeki malzemelerin alaşım kaplamalara dahil edilmesi ile akımsız kompozit kaplamalar oluşturulabilmektedir. Akımsız Ni-W-P kaplama ilk olarak Pearlstein ve diğerleri tarafından bildirilmiştir (F. Pearlstein, 1963).

Bu çalışmada, Ni-W-P çoklu alaşım kaplamalara Al_2O_3 partikülleri dahil edilerek çok alaşımlı kompozit kaplamalar üretilmiştir. Kaplama banyosuna dahil edilen sodyum tungsten oranının ve alümina partikül konsantrasyonunun etkisinin incelendiği bu çalışma ile sertlik ve aşınma özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır.

Kaplama banyosundaki sodyum tungsten içeriğindeki artış, kaplama yapısındaki P oranını düşürerek ve çekirdeklenmeyi arttırarak kristalin boyutunu düşürmüştür. Kristalin boyutundaki bu düşüş alaşım kaplamalardaki sertlik ve aşınma dayanımlarında artış sağlamıştır.

Yapılan çalışmalar sonrası kompozit kaplamaların sertlik değerlerinin 552 HV’dan 700 HV’ye kadar arttığı mikro-sertlik ölçümleri sonrası belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı ise Ni-W-P kaplamalarda $0,45 \mu$ değerindeyken, kompozit kaplamalarda bu değer $0,1 \mu$ ’a kadar düşmüştür. Ayrıca aşınma oranları incelendiğinde kompozit kaplamadaki Al_2O_3 partikül artışı ile birlikte aşınma dayanımının yaklaşık olarak 2 kat arttığı tespit edilmiştir.

BÖLÜM 2. AKIMSIZ KAPLAMALAR

Akımsız kaplamalar, üstün korozyon ve aşınma direnci sağlaması nedeniyle havacılık, otomotiv, kimya ve elektronik gibi alanlarda geniş kabul görmüştür. Kimyasal veya otokatalitik kaplama olarak da bilinen akımsız kaplama, harici elektrik enerjisi kullanılmadan meydana gelen sulu bir çözelti içinde kimyasal reaksiyon içeren bir galvanik olmayan kaplamadır. Akımsız kaplama işlemi akım kaynağı gerektiren geleneksel elektrokaplama işleminden farklıdır. Son yıllarda, ikili akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalar, üstün sertlik, aşınma ve korozyon gibi tribolojik özellikleri nedeniyle araştırmanın odağı haline gelmiştir (Sahoo & Das, 2011).

Akımsız kaplamanın temel teknik avantajı, yüzeyin geometrisine bakılmaksızın, yüzey şeklinin banyonun elektrik direnci üzerindeki etkisinden dolayı eşit olmayan akım yoğunluğundan mustarip olan elektro kaplamanın aksine, düzgün bir metal tabakası oluşturmasıdır. Ayrıca iletken olmayan yüzeylere dahi akımsız kaplama uygulanabilmektedir (Shipley, 2018).

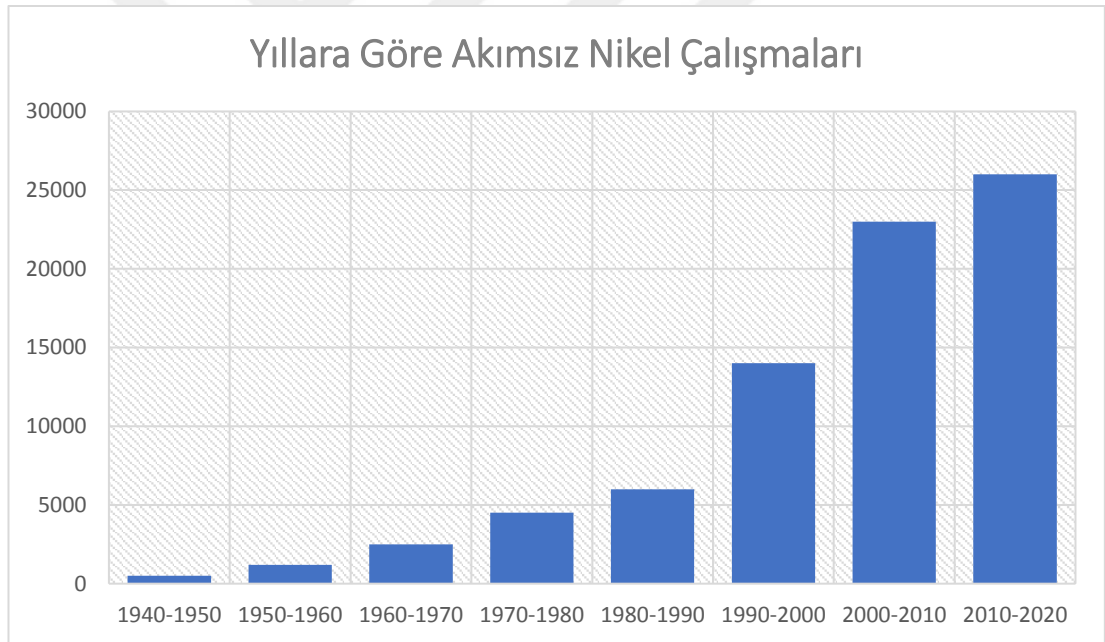
Akımsız kaplamalar hem dekoratif olarak hem de korozyon ve aşınmanın önlenmesine kadar birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Hatta toz halindeki malzemelerin ayrı ayrı tanelerini kaplamak için bile akımsız yöntem kullanılabilmektedir (Warshawsky ve diğ., 1988). Kaplamadan istenen özelliğe göre Ni-P veya Ni-B kaplamaya Fe, Cu, W, Sn, Mo, gibi alaşımlar eklenerek çoklu alaşım oluşturulabilir ve yine istenen özelliğe göre uygun partiküller kaplama matrisine süspanse edilerek kompozit kaplamalar oluşturmak mümkündür.

2.1. Akımsız Kaplamaların Tarihi

Akımsız kaplama ilk olarak Wurtz (1844) tarafından, nikel iyonlarının hipofosfit iyonları ile indirgenebileceğini gözlemlemiş ve araştırmacılar tarafından bir fikir oluşturmuştur (Delaunois ve diğ., 2019a). İlk parlak metalik Ni-P kaplama 1911'de Breteau tarafından elde edildi (Barker, 1981). 1916'da Roux, akımsız Ni kaplama ile

ilgili ilk patenti aldı. 1946'da Brenner ve Riddell (1946), akımsız kaplama için uygun koşulları tanımladılar. Riddell ve Brenner'ın ana katkısı, bu termodinamik olarak kararsız banyoları spontan ayrışmadan korumak için kinetik koşulları anlamak ve tanımlamaktı. Bugün, birçok metal ve alaşım, Riddell ve Brenner tarafından ortaya konan ilkelere dayanarak akımsız olarak biriktirilebilmektedir (Brenner & Riddell, 1998). En geniş teknolojik uygulama alanına sahip kaplamalar Ni ve Cu esaslı kaplamalardır. Endüstride akımsız olarak nitelendirilen kaplamalar Ni-P ve Ni-B alaşımlı kaplamaları içermektedir.

Akımsız kaplama mekanizmasına bilimsel ilginin artması, akımsız kaplamaların üstün özellikler sergilemesi ve farklı endüstriyel alanlara yayılması, çoklu alaşım ve kompozit kaplamaları oluşturmuş ve bu da akımsız kaplama alanındaki araştırmaları arttırmıştır (Zhang ve diğ., 2014). Şekil 2.1, 1940'tan beri akımsız nikel biriktirme üzerine yayınlanan çalışmaların sayısını göstermektedir.



Şekil 2.1: 1940'tan beri akımsız nikel biriktirme üzerine yayınlanan çalışmaların ve ABD patentlerinin sayısı (Zhang ve diğ., 2014).

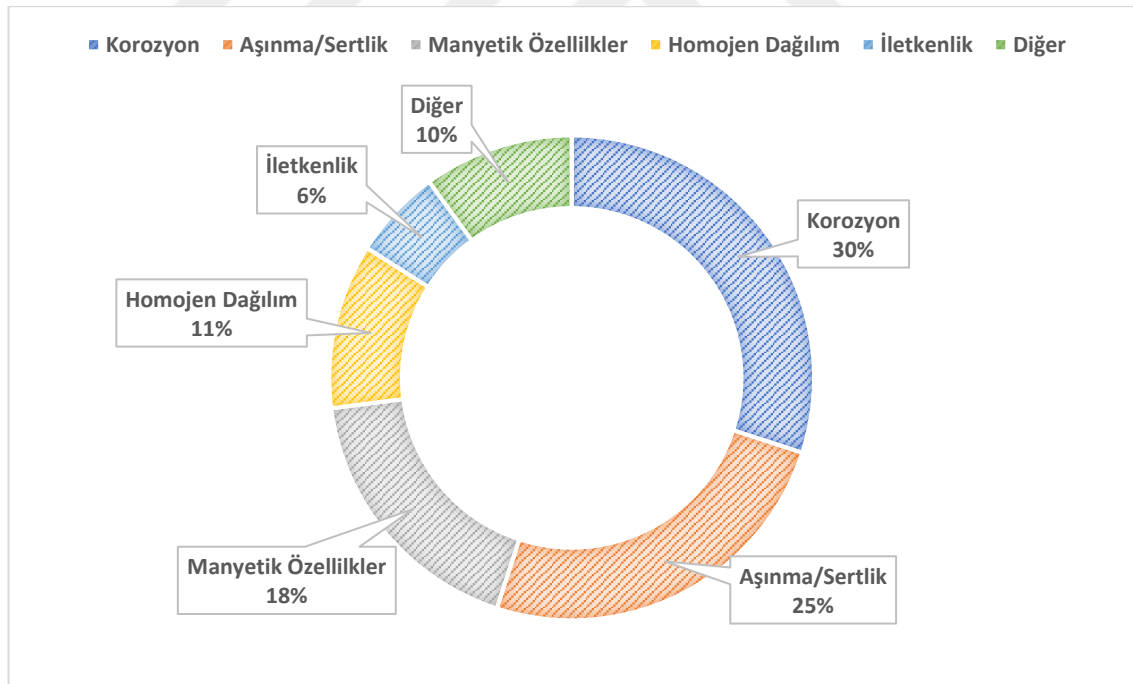
Bugün, dünya çapında binlerce akımsız kaplama tesisi, farklı endüstri sektörlerinde akımsız kaplama kullanımını yaygınlaştırmış ve dünya pazarında tahmini 15 milyar USD çıktı değeri sağlamıştır.

Bu biriktirme yönteminin her türlü alt tabaka üzerinde geometriden bağımsız homojen biriktirme gibi benzersiz özellikleri; amorf ve/veya nanokristalin, kompozit ve nano-

kompozit halde biriktirme, alaşım formunda biriktirilme, iletken ve iletken olmayan tozlar ve lifler üzerinde birikme gibi yetenekleri nedeniyle akımsız kaplamaların endüstriyel kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. (Urgen, 2019).

2.2. Akımsız Nikel Kaplamalar

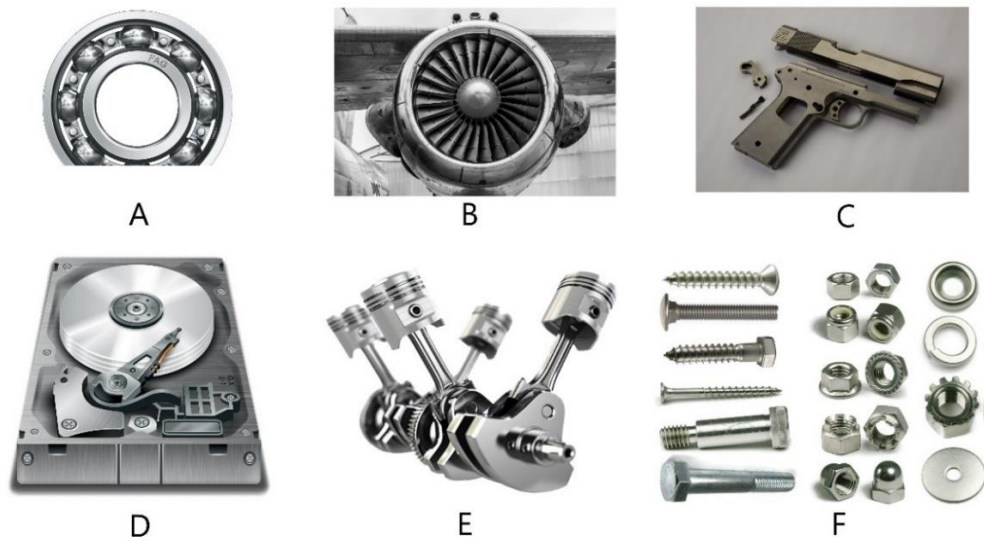
Akımsız nikel esaslı kaplamalar, süneklilik, mükemmel korozyon, aşınma, yağlama, lehimleme ve elektriksel özellikler gibi benzersiz özellikleri nedeniyle yüzey kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, yüksek oranda akımsız Nikel kaplamalar, malzemenin korozyon, aşınma ve sertlik özelliklerini geliştirilmek için kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, elektrolitik nikel kaplamalara göre kalınlıkları açısından daha üniformdur. Geliştirilebilecek neredeyse sayısız alaşım ve kompozit kombinasyonu, akımsız biriktirme işleminin herkese sunabileceği bir yetenek vardır. Basit bir iğneden güçlü uzay araçlarına kadar, akımsız nikel kaplamalar yüzey koruması sağlamak için kullanılmaktadır (Das & Sahoo, 2019).



Şekil 2.2: Akımsız Nikel kaplamalarının kullanıldığı ana alanlar (Sahoo & Das, 2011).

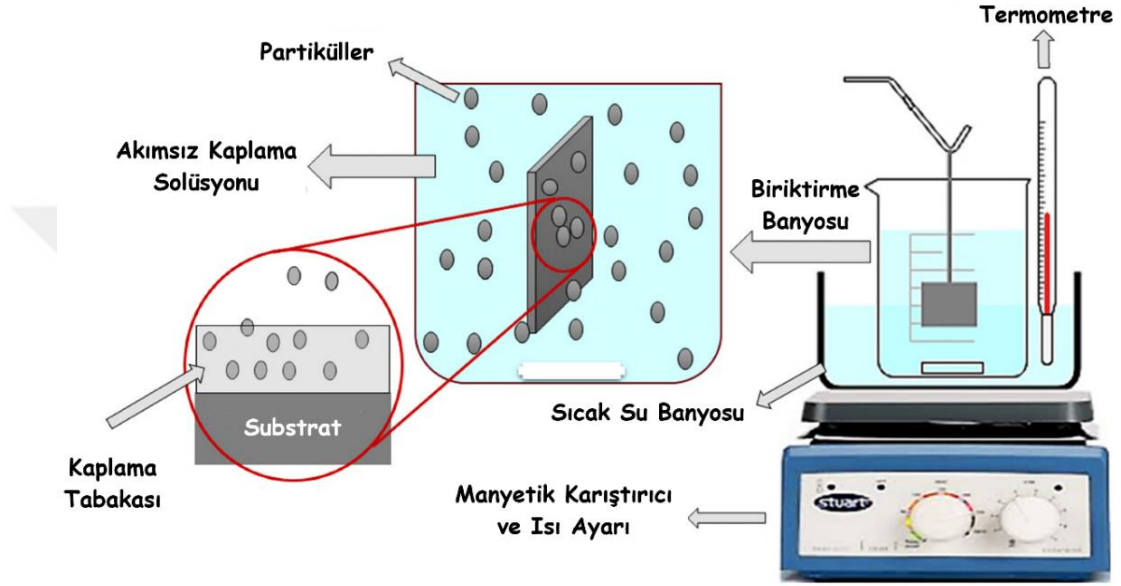
Akımsız nikel esaslı kaplamalar öncelikle aşınma ve korozyonu önlemek için kullanılmış ve aynı zamanda sert kroma bir alternatif olarak uygun bulunmuştur. Çünkü krom banyoları insan sağlığı ve çevre için yüksek tehlike oluşturmaktadır.

Geleneksel kaplama tekniklerine göre akımsız kaplamanın çeşitli avantajları arasında homojenlik ve mükemmel aşınma ve korozyon özellikleri yer alır. Endüstriler, gelişmiş aşınma ve korozyon davranışı nedeniyle bu kaplamayı benimsemeye başlamıştır. Ayrıca polimer gibi iletken olmayan veya karmaşık şekillere sahip malzemeler, akımsız nikel kaplama yöntemi ile uygulanan ön işlemler sonrası kaplanabilmektedir. Havacılık endüstrisinde, yıllar boyunca yoğun bir şekilde akımsız nikel kaplamalar kullanmıştır. Alüminyum alaşımları ise düşük yoğunlukları nedeniyle, uçak ve hava araçlarında kullanılmaktadır. Akımsız nikel biriktirme ile alüminyumun, aşınma direnci, sertliği, korozyon dayanımı artırılabilir. Özellikle koroziv ortamlara maruz kalan uçak motorlarında, türbinlerde veya kompresör kanatlarında akımsız kaplama uygulanmaktadır. Makine yapımında, genellikle akımsız nikel ile kaplanmış bileşenler torna yatakları, miller, kollar, kaliperler ve bağlantı elemanlarında kullanılmaktadır. Kimya ve plastik endüstrilerindeki akımsız nikelin uygulamaları arasında otoklavlar, filtreler, boru işleri, ısı eşanjörleri, vidalı besleyiciler, valfler, pompa bileşenlerinde kullanılabilir. Ayrıca akımsız nikelin estetik özelliği ve işlevselliği otomobil endüstrisinde fren pistonları, radyatör ceketleri, debriyaj göbekleri, direksiyon dişlileri vb. için kullanılmaktadır. Bunların dışında akımsız nikel kaplamalar hidrolik, madencilik, petrol ve gaz, elektrik ve elektronik, havacılık ve baskı endüstrilerinde de kullanılmaktadır (Das & Sahoo, 2011). Şekil 2.3, akımsız yöntem ile kaplanmış bazı bileşenleri göstermektedir.



Şekil 2.3: Akımsız kaplamaların kullanıldığı bazı uygulamalar. (A: Rulmanlar, B: Uçak Türbinleri, C: Silah, D: Hafıza Diskleri, E: Araç Pistonlarında, F: Birleştirme elemanları).

Akımsız kaplama süreci, pH ve sıcaklık değeri sık sık kontrol edilen bir çözelti banyosunda gerçekleştirilir. Banyo içerisinde genellikle çözücü olarak saf su, kaplama metalini oluşturacak metal tuzu, metal iyonlarının indirgenmesini sağlayan indirgeyici bir veya birkaç madde, kararlılığı arttırmak için kompleks yapıcı madde ve son olarak banyo pH'ını dengelemek için tampon madde kullanılır. Ayrıca yüzey gerilimini azaltmak için banyo çözeltisine yüzey aktif madde de eklenebilir. Şekil 2.4 akımsız kaplama deneylerinde kullanılan kurulumun temel resmini göstermektedir.



Şekil 2.4: Akımsız biriktirme işlemi için şematik diyagram (Cobley ve diğ., 2011).

2.3. Akımsız Nikel Alaşımli Kaplamalar

2.3.1. Asit banyosu Ni-P alaşımı

Sıcak asit çözeltilerinin, alkali çözeltilere göre çeşitli avantajlara sahip olduğu bulunmuştur. Sıcak asit akımsız nikel banyoları, nispeten daha kalın kaplamaların metal yüzeyine biriktirilmesi için kullanılır. Asit solüsyonundan elde edilen kaplamalar daha kalitelidir ve banyo solüsyonu kaplama sırasında daha stabildir. Ayrıca kaplamadaki fosfor içeriği, istenen kaplama özelliklerine göre rahatlıkla kontrol edilebilir (Delaunois ve diğ., 2019b). Ni-P kaplamalar kategorilerine göre sınıflandırılabilirler:

- % 3-5 P (düşük fosfor): Düşük fosforlu kaplamalar aşınma direnci istenen durumlarda kullanılır. Konsantre kostik soda içinde mükemmel korozyon direncine sahiptirler.
- % 6-9 P (orta fosfor): Korozyon koruması ve aşınma direnci çoğu uygulama için yeterince iyidir.
- % 10-14 P (yüksek fosfor): Kaplamalar daha sünektir ve korozyona dayanıklıdır. Özellikle klorürlere ve eş zamanlı mekanik gerilime karşı korozyon direncine sahiptirler (Contents, 2012).

Örnek bir asidik Ni-P banyo bileşimi, nikel sülfat (33 g/L), sodyum hipofosfit (20 g/L), laktik asit (28 g/L), sodyum süksinat (16 g/L) ve 0.003 g/L kurşundur (Pb^{2+}). Çalışma koşulları pH 5, sıcaklık 90 ° C olup, saatte 25 μ m kaplama hızı sağlar (Fabienne Delaunois ve diğ., 2019b).

2.3.2. Alkali banyosu Ni-P alaşımı

Sıcak alkali Ni-P kaplamalarda indirgeyici olarak genellikle sodyum hipofosfit kullanılır. Örnek bir alkali Ni-P banyo bileşimi nikel klorür (30 g/L), sodyum hipofosfit (10 g/L), amonyum sitrat (65 g/L) ve amonyum klorürdür (50 g/L). Çalışma koşulları pH 9, sıcaklık 85 °C'dir ve saatte 10 μ m biriktirme hızı verir. Alkali çözeltinin ana dezavantajı, 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda amonyak kaybına bağlı olarak banyo pH'nın aniden düşmesi yüksek dengesizliğidir. Başlıca bir avantaj olarak, alkali düşük sıcaklık banyosu, plastikler üzerine nikel biriktirmenin uygun bir yoludur (Delaunois ve diğ., 2019b).

Sıcak asit hipofosfitle indirgenmiş banyolar daha çok metalleri kaplamak için kullanılırken, plastik ve metal olmayan malzemelerin kaplanması için sıcak alkali hipofosfit banyoları kullanılmaktadır (Gavrilov, 1979).

Banyodaki ani ayrışma, akımsız nikel çökeltmesindeki en büyük sorundur, bu da işlem maliyetinde bir artışa ve çevreye zararlı atıkların oluşmasına neden olur. Normalde banyo ömrünü uzatmak için stabilizatörler kullanılmaktadır. Örneğin sodyum benzen sülfonatin parlaklaşmaya neden olduğu ve stabilize edici etkilerinin yanı sıra iyi bir biriktirme hızı ve üstün yapışma mukavemeti oluşturduğu bulunmuştur (Bangwei, Wangyu ve diğ., 1996). Diğer çalışmalarda (Fabienne Delaunois ve diğ., 2019b; H. P. Liu ve diğ., 2008), tiyoüre ve maleik asidin kaplama banyosuna dahil edilmesi ile

banyo stabilitesinin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir. Ek olarak, akımsız nikel kaplamaların nano kristalin boyutu üzerinde etkisi vardır ve böylece korozyon direncini artırır (Cheong ve diğ., 2007). Kaplama banyosuna az miktarda yüzey aktif madde (sümfaktant) dahil edilmesi ile yaklaşık olarak birikme oranını %25 arttırmıştır (Tamilarasan & Sudagar, 2015). Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları, asidik hipofosfit bazlı akımsız Ni-P kaplama banyosuna eklenen nadir toprak elementlerinin etkilerini araştırdı (Ashassi-Sorkhabi, ve diğ., 2008). Kaplama banyolarına optimum miktarlarda nadir toprak elementlerinin eklenmesi, nadir topraksız banyoya kıyasla indirgeme oranını artırabilir, kaplama tabakasının mikro yapısını iyileştirebilir ve daha pürüzsüz kaplamalar üretebildiğini bildirmiştir.

Akımsız nikeli 180 °C'ye kadar yüksek çalışma sıcaklığı altında kaplamak için izotermal olmayan çökeltme kaplama sisteminin yeni bir işlemi kullanılabilir ve elektroliti bozmadan ve banyonun ayrışmasını otomatik olarak hızlandırmadan artan bir biriktirme hızı sağlar. Numune sıcaklığı arttıkça, biriktirme hızı artar. Ancak banyo sıcaklığının etkisi göz ardı edilemez. Banyo sıcaklığı yüksek olduğunda, kaplama banyosu Cannizzaro reaksiyonu ile ciddi şekilde tahrip olur. Bu izotermal olmayan yöntem, çökeltme oranlarının geleneksel izotermal yöntemle göre belirli koşullarda artmasına izin verir (Ger, Sung, 2005). Srinivasan ve John, metal iyonlarının kaynağı olarak nikel metan-sülfonatı kullanarak yeni bir akımsız banyo formüle etti. Sülfat iyonlarının bulunmaması, akımsız nikel banyosu solüsyonunun banyo ömrünü uzatır. Nikel sülfonatın daha yüksek çözünürlüğü nedeniyle ikmaller için az miktarda nikel sülfonat gerekir. Metan sülfonat anyonlarının, banyonun yaşını ile konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. Yaşlanmış çözeltiye kalsiyum eklenmesi ortofosfitin seçici olarak uzaklaştırılmasına izin verir ve böylece akımsız nikel banyosunun ömrünü uzatır (Srinivasan & John, 2009).

2.3.3. Asit banyosu Ni-B alaşımı

DMAB (Dimetilamin boran) genellikle bor içeriğinin % 0,1-% 4 arasında değiştiği akımsız Ni-B kaplamalar için asit banyosunda indirgeyici olarak kullanılmaktadır (Bedingfield, ve diğ., 2017). Sıcak asit banyosunun ana avantajı stabilitesidir ve bu banyoda üretilen kaplamalar ile ~1350 °C gibi yüksek bir erime noktasına ulaşılabilir. Ni-P'dan daha yüksek olan kaplama sertlikleri nedeniyle aşınma uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Ayrıca kaplamadaki bor oranı arttırıldığında iyi lehimlemebilirler.

Asidik Ni-B kaplama için bir banyo bileşimi, nikel klorür (30 g/L), dietilamin boran (4g/L), metanol (40 g/L), sodyum asetat (20 g/L), sodyum süksinat (20 g/L) ve sodyum sitrat (10 g/L) olarak kullanılabilir. Çalışma koşulları pH 6, sıcaklık 55-60 °C'dir ve 15–20 $\mu\text{m/saat}$ 'lik bir biriktirme hızı sağlar (Delaunois ve diğ., 2019b).

2.3.4. Alkali banyosu Ni-B alaşımı

Alkalın akımsız Ni-B kaplamada bor içerikleri, indirgeyici maddeler sırasıyla aminoboran (N-alkil amino boranlar) ve sodyum borhidrür olduğunda ağırlıkça % 0.2- % 4 ve ağırlıkça % 4 ila % 7 arasında değişir. Genellikle 20–90 ° C aralığındaki sıcaklıklarda çalıştırılırlar. Alkali Ni-B kaplamalarda genellikle soğuk banyolar tercih edilir çünkü banyo yüksek sıcaklıkta kararsız hale gelmektedir. Bu alkilamin boran banyoları genellikle çok daha yavaş bir indirgeme oranına sahiptir (Agrawal & Sahu, 2009).

Örnek alkali Ni-B sıcak banyo bileşimi, 30 g/L nikel klorür, 60 g/L etilendiamin, 1.2 g/L sodyum borohidrit, 0.07 g/L talyum nitrat ve 40 g/L sodyum hidroksittir. Çalışma koşulları pH 14, sıcaklık 90 °C'dir ve 20–25 $\mu\text{m/saat}$ 'lik bir biriktirme hızı sağlar. Tipik bir alkalın soğuk banyo bileşimi, 30 g/L nikel sülfat, 3 g/L dimetilamin boran (DMAB), 15 g/L amonyum sitrat, 15 g/L amonyum klorür ve 0.0002 g/L 2-metkaptobenzotiyazol içerir. Çalışma koşulları pH 7.5, sıcaklık 25-35 ° C'dir ve birikme hızı 7-12 $\mu\text{m/saat}$ tir (Delaunois ve diğ., 2019b).

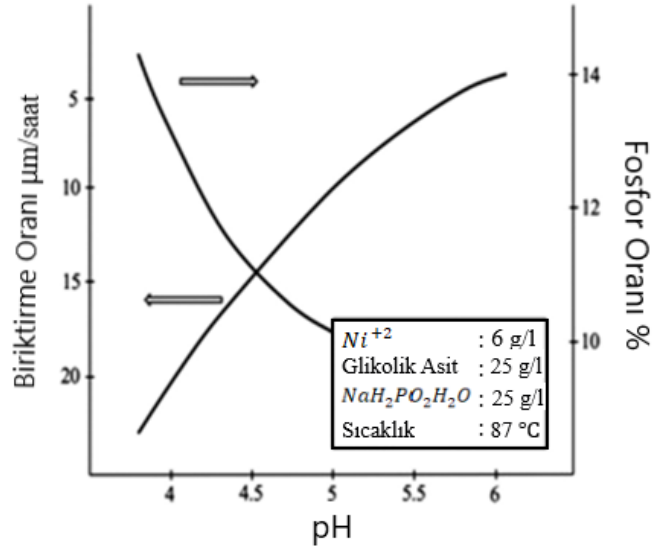
Borhidrür ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamaların temel avantajları, birikmiş durumda sertlikleri ve üstün aşınma direncidir. Yüksek vakumlu bir ortamda 5 dakikalık ısıtma işlemi ile, bazı durumlarda çevreye zararlı olan sert krom kaplamanın eşdeğeri bir yüzey mikrosertliği elde edilebilir (~2000 HV). Yöntem, sert kromun alternatifi olarak kullanılabilir. Kanta ve arkadaşları, % 95 Ar ve %5 H_2 'de 400 ° C'de 1 saat süreyle ısıtma işlemi ve termo-kimyasal işlem dahil olmak üzere farklı son işlemlerle yumuşak çelik üzerinde akımsız Ni-B'yi biriktirdi. Termo-kimyasal işlem, nitrojen bazlı bir atmosferde, 500 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirildi, ardından amonyak bazlı bir işlem yapıldı. Isı ve termo-kimyasal işlemlerden sonra Ni-B kaplamalar kristalleştiği ve kaplamalarda nikel ve nikel boridleri üretildiği görülmüştür (Kanta, Vitry, & Delaunois, 2009). Aynı yazarlar, Ni-P ve Ni-B sistemini, Ni-P birikintisinin bir dış katmanı ile korunan çelik numune ve özel olarak hazırlanmış

alüminyum numune üzerine indirgediler ve Ni-P'den daha pürüzsüz bir yüzey, elde ettiler (León & Hintermann, 2003).

2.4. Akımsız Nikel Kaplamalarda Banyo Parametrelerinin Rolü

Akımsız kaplama yönteminde, çözeltinin bileşimi dışındaki çökelme parametreleri pH, çözeltinin sıcaklığı ve karıştırma hızıdır. Bu nedenle, elektrolitik metal kaplama ile karşılaştırıldığında, değişkenler sınırlıdır. Elektrolitik metal kaplamada, indirgeme oranı, uygulanan voltajın büyüklüğü ve türü (örneğin, kesikli akım kaplama) değiştirilerek kolayca kontrol edilebilir.

Genel olarak, Ni-P kaplamalar için, pH'da bir azalma, çökelme hızında bir azalmaya ve kaplamanın P içeriğinde bir artışa neden olur. Bu etki asidik Ni-P banyolarında daha belirgindir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi; asidik banyolarda, çözeltinin pH'ının genellikle 3.5-4'ün altına düşmesi kaplama oranını oldukça fazla düşürmektedir. Ek olarak, pH değerini düşürerek, kaplamanın alt tabakaya yapışması artar, iç stres sıkıştırma yönüne geçer, kaplamalarda gözeneklilik azalır ve fosfitin çözünürlüğü artar (indirgeyicinin reaksiyon ürünü), böylece banyo ömrünü uzatır. Asidik Ni-P banyoların pH'ını sabitlemek için çok iyi kompleksleştirici ajanlara (tamponlar) ihtiyaç vardır. Ni-P akımsız (asidik) banyoların bu sınıfı, çökelme parametrelerini ve çözeltinin bileşimini ayarlayarak düşük (%3 -5%), orta (%6- %9) ve yüksek (%10- %14) fosfor içeren tortuların çökmesi için uygundur. P içeriğini tanımlayan ana parametre çözeltinin pH'ı olduğundan, farklı P içeriği için farklı kompleksleştirici ajanların (tamponlar) kullanılması gerekebilir. DMAB bazlı Ni-B banyoları, pH değişikliklerine göre Ni-P banyolarında olduğu gibi benzer özellikler gösterir (Mallory, 1990).



Şekil 2.5: Çözelti pH'sının kaplamaların indirgeme oranı ve P içeriği üzerindeki etkisi (Mallory, 1990).

Diğer Ni-P banyoları alkalidir; bu banyolar genellikle sıcaklığa ve aside duyarlı malzemeler (polimerler) üzerinde biriktirme için tercih edilir, çünkü bu banyoların asidik banyolardan (85°C- 90°C) daha düşük sıcaklıklarda (40°C- 75°C) kullanılması mümkündür. Bu banyoların stabilitesi asidik banyolardan daha düşüktür, çünkü indirgeyici reaksiyonun potansiyeli asidik çözeltilerdekilere göre daha yüksektir (Tablo 2.1). Bu banyoların en düşük çalışma pH'ı yaklaşık 8 olarak dengelenir ve genellikle yüksek P ve B içeriği (DMAB) ile kaplamanın birikmesine izin vermez. Asidik banyoların aksine, çözeltinin pH'ındaki azalma, bu banyolardaki P içeriğini önemli ölçüde arttırmaz, ancak indirgeme oranını düşürür.

Tablo 2.1: Akımsız kaplamada kullanılan indirgeyici maddeler ve standart elektrot potansiyelleri (Riedel, W. 1991).

İsim	Değerlik Elektron	Standard Elektrot Potansiyeli (V)	Kullanılabilir Biriktirme Metalleri
Sodyum Hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	2	-1.57 alkali/-0.5 asidik	Ni, Co
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	8	-1.24 alkali	Ni, Co
Dimetil amino boran ($(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$)	6	-1.18 alkali	Ni, Co, Ag
Formaldehit (HCHO)	2	-1.11 alkali	Cu, Ag
Hidrazin (N_2H_4)	4	-1.16 alkali	Cu

Sıcaklık, akımsız nikel kaplamada bir başka önemli parametredir. Katalitik metal yüzeyinde kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonların başlatılması için yüksek

aktivasyon enerjisi gerekli olduğundan, indirgeme işlemini gerçekleştirmek için yüksek sıcaklıklar gereklidir. İndirgeme oranı, reaksiyonun başlatılması için enerji bariyerini aşmanın gerekliliğini gösteren sıcaklık ile üstel bir ilişki gösterir (Mallory ve diğ., 1990). Genel olarak, asidik banyolarda, indirgeme sıcaklıkları alkali banyolardan daha yüksektir. Alkali banyolar için çökeltme sıcaklığının kontrolü asidik olanlardan daha kritiktir, çünkü artan sıcaklıklar banyo ayrışmasına neden olabilir.

2.4.1. Akımsız nikel kaplamanın kimyasal bileşenleri

Akımsız bir nikel banyosu temel olarak nikel iyon kaynakları ve indirgeyicilerden oluşur. Bu bileşenlere ek olarak, stabilizatörler, kompleksleştirici ajanlar ve ıslatma ajanları kullanılmaktadır. Akımsız nikel banyolarının sınıflandırılması ve ana bileşenleri Tablo 2.2'de sunulmuştur.

Tablo 2.2: Akımsız nikel banyolarının sınıflandırılması ve ana bileşenleri (Delaunois ve diğ., 2019b).

Banyo Tipi	Saf Nikel	Asit Ni-P ve Ni-B	Alkali Ni-P ve Ni-B
Ph	10–11	4–5.5 (Düşük ve Orta P ve B) 5.5.–6.5 (düşük P ve B)	8.5–14
Sıcaklık	85–90	75–95	25–100
Biriktirme oranı (mikron/saat)	6–12 10–25	10–25	10–15
Kaynak Metal	Nikel asetat	Nikel sülfat, nikel klorür	Nikel sülfat, nikel klorür
İndirgeyici Ajan	Hidrazin	Ni–P için Sodyum hipofosfit Ni–B için Dimetilamin Boran	Ni–P için Sodyum hipofosfit Ni–B için dimetilamin Boran Ni–B için sodyum borohidrit
Kompleksleştirici ajanlar	EDTA, glikolik asit	Sitrik, laktik, glikolik, propiyonik asit, sodyum sitrat,	Sitrik, laktik ve propiyonik asit, sodyum sitrat/asetat
Stabilizatörler	-	Tiyoüre, kurşun asetat, ağır metal tuzları	Tiyoüre, kurşun asetat, ağır metal tuzlar, talyum nitrat, selenyum tuzları
Yüzey Aktif Maddeler (Süpfaktan)	İyonik, iyonik olmayan süpfaktan	İyonik, iyonik olmayan süpfaktan	İyonik, iyonik olmayan süpfaktan

2.4.1.1. Ana bileşenler, nikel iyon kaynakları ve indirgeyiciler

Akımsız nikel banyolarının ana bileşenleri nikel iyon kaynakları ve indirgeyicilerdir. Temel olarak, iyonik formda nikel için su bazlı bir çözelti içinde çözülebilen herhangi bir nikel tuzu, bir nikel iyon kaynağı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte,

kullanılabilirlik, çözünürlük ve elektrodpozisyonadaki yaygın kullanımları nedeniyle, nikel sülfat ve nikel klorür en yaygın kullanılan nikel kaynaklarıdır. Alüminyum ve çelik üzerine indirgendiğinde, bu yüzeylerde lokal korozyona neden olma riski nedeniyle klorür içeren banyolar tercih edilmez.

Akımsız nikel biriktirme sırasında kullanılacak indirgeyici maddelerin sayısı sınırlıdır. İndirgeyiciler hidrazin, hipofosfitler, DMAB ve sodyum borhidrürdür. Nikel iyonlarını indirgeme yeteneğine sahip bir dizi redoks çifti olmasına rağmen, yukarıda listelenenler, akımsız nikel kaplama için kullanılacak en uygun indirgeyicilerdir. Diğer redoks çiftlerinden farklı olarak, bu redüktörler işlevlerini başlatmak için katalitik bir yüzeye ihtiyaç duyarlar, bu da onları özel ve kaplama uygulamaları için çok uygun hale getirir. İndirgeyicilerin bu özelliği, çözeltide homojen çekirdeklenme reaksiyonları olmaksızın sadece numune yüzeyinde birikmeye izin verir. Saf akımsız nikel kaplamalar sadece indirgeyici olarak hidrazin kullanılarak üretilir. Bu tip akımsız kaplamanın payı Ni-P ve Ni-B bazlı kaplamalara kıyasla çok düşüktür. Ni-P ve Ni-B kaplamaları, çökeltilmiş amorf veya nanokristal hallerinde metastabil, doymuş alaşımlar olarak tanımlanabilir. En yaygın kullanılan akımsız nikel kaplamalar, indirgeyici olarak hipofosfitler kullanılarak üretilir. Üçüncü akımsız nikel kaplama grubu Ni-B alaşımlı kaplamalardır. Bu kaplamaların üretimi için iki farklı indirgeyici kullanılır. Bunlar DMAB ve sodyum borohidrittir. Bu kaplamalar fosfor içeren kaplamalardan daha serttir ve özellikle tribolojik uygulamalar için kullanılırlar (Delaunois ve diğ., 2019b).

2.4.1.2. Kompleksleştirici ajanlar

Kompleksleştirici ajanların işlevleri, pH seviyesini sabit tutmak (tamponlama), nikel fosfitler/veya boritler olarak çökmesini önlemek ve serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltmaktır. Akımsız nikel kaplamadaki kompleksleştirici ajanların çoğunluğu organik asitler veya tuzlarıdır. Pirofosfatlar ve amonyak veya amonyum tuzları, birkaç inorganik kompleksleştirici ajandan ikisidir. Pirofosfatlar esas olarak alkali nikel banyolarında kullanılır; öte yandan, amonyak ve amonyum tuzları esas olarak alkali banyolarda pH kontrolü için kullanılır. Tamponlama işlemi için kullanılan diğer asitler asetik, propiyonik, glutarik, süksinik ve adipik asitlerdir. Bilindiği gibi, metal iyonları su bazlı bir çözelti içinde çözüldüğünde, su molekülleri ile çevrelenirler, iyona bağlı moleküllerin sayısı koordinasyon numarası olarak

adlandırılır. Nikel için bu sayı 4 veya 6'dır. Metal iyon kompleksleri, bu su moleküllerinin başka bir iyon veya molekülle değiştirildiği durumlarda oluşur. Su molekülünün yerini alan molekül veya iyon, kompleksleştirici ajanlar olarak adlandırılır. İyonun kompleksleşmesi kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini değiştirir. Kompleksin stabilitesinin artmasıyla, çözgü kılıfının serbest bırakılması ve indirgeme için nikel iyonunun hazır hale getirilmesi daha zor hale gelir. Sonuç olarak, daha yüksek stabilite sabitine sahip bir kompleks yapıcı maddenin kullanıldığı banyolarda, nikel iyonlarının indirgeme oranı daha düşük olacaktır. Buna göre, sitratlı bir banyoda, indirgeme oranı daha düşük olacaktır, ancak banyonun stabilitesi daha yüksek olacaktır (Tablo 2.3). Sitratların nispeten daha az kararlı alkali banyolarda kompleks yapıcı maddeler olarak yaygın olarak kullanılmasının ana nedeni budur (Delaunois ve diğ., 2019b).

Tablo 2.3: Akımsız Nikel Banyolarında Yaygın Olarak Kullanılan Kompleks Yapan Ajanlar ve Kararlılık Sabitleri (Schlesinger, 2011).

Anyon	Asit	Stability pK= -logK
Asetat	CH_3COOH	1.5
Süksinat	$HOOCCH_2CH_2COOH$	2.2
Aminoasetat	NH_2CH_2COOH	6.2
Malonat	$HOOCCH_2CH_2COOH$	4.2
Malate	$HOOCCH_2(OH)COOH$	3.4
Sitrat	$HOOCCH_2(OH)C(COOH)_2$	6.9

Akımsız nikel için kompleksleştirici ajanların çoğu, 4-6 pH aralığında etkilidir. Alkali banyolar durumunda, kompleksleştirici ajanların seçimi buna göre yapılmalıdır. Alkali Ni-P banyolarda, sitratlar ve pirofosfatlar esas olarak pH seviyesi stabilizatörü olarak amonyum klorür ile birlikte kompleksleştirici ajanlar olarak kullanılır (Tablo 2.4). Yüksek alkali olan Borohidrit banyolarından Ni-B kaplamaları durumunda, kompleksleştirici maddeler olarak EDTA kullanılır (Delaunois ve diğ., 2019b).

Tablo 2.4: İndirgeyici ajan olarak hipofosfit kullanılan bazı akımsız nikel banyo bileşimleri (Minjer, 1975).

	Asit Banyosu				Alkali Banyosu			
Banyo Bileşenleri (g/L)	1	2	3	4	1	2	3	4
Nikel klorür, ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	30	30	-	21	26	30	20	-
Nikel sülfat, ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	-	-	25	-	-	-	-	25
Sodyum hipofosfit, ($NaH_2PO_3 \cdot H_2O$)	10	10	23	24	24	10	20	25
Hidroksiasetik asit ($HOCH_2COOH$)	35	-	-	-	-	-	-	-
Sodyum sitrat, ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)	-	12.6	-	-	-	84	10	-
Sodyum asetat, ($NaC_2H_3O_2$)	-	5	9	-	-	-	-	-
Süksinik asit, ($C_4H_6O_4$)	-	-	-	7	-	-	-	-
Sodyum florür, (NaF)	-	-	-	5	-	-	-	-
Laktik asit, ($C_3H_6O_3$)	-	-	-	-	27	-	-	-
Propiyonik asit, ($C_3H_6O_2$)	-	-	-	-	2.2	-	-	-
Amonyum klorür, (NH_4Cl)	-	-	-	-	-	50	35	-
Sodyum pirofosfat, ($Na_4P_2O_7$)	-	-	-	-	-	-	-	50
Kurşun iyonu, (Pb^{2+})	-	-	0.001	-	0.002	-	-	-
pH	4-6	4-6	4-8	6	4-6	8-10	9-10	10-11
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	100	100	85	100	100	95	85	70

2.4.1.3. Stabilizatörler

Akımsız kaplama banyoları, çözelti içindeki homojen reaksiyonların bir sonucu olarak kendiliğinden ayrışmaya eğilimlidir. Banyo ayrışması, banyoda geniş gaz evrimi ile başlar ve ardından kullanılan indirgeyici maddenin türüne bağlı olarak fosfitlerin veya nikel boridlerinin indirgenmesi ile başlar. Akımsız indirgeme banyolarının çalışması için stabilizatörlerin kullanılması zorunlu olmasa da, tüm endüstriyel ölçekli banyolarda, bu bileşenler kendi kendine ayrışma riskini en aza indirmek için banyoya eklenir. Lokal aşırı ısınma veya nikel iyonlarının hidroksil iyonları ile homojen lokalize indirgenmesi nedeniyle, çözelti içinde çok verimli bir heterojen reaksiyon merkezi olarak hareket eden çok ince nikel metal parçacıkları oluşur (Mallory ve diğ., 1990).

2.5. Banyo Bileşimi ve Biriktirme Koşullarının Kaplamaya Etkisi

2.5.1. Nikel kaynağı konsantrasyonunun etkisi

Nikel kaynağı, akımsız Ni kaplamanın özelliklerini belirlemek için önemli rol oynar. Nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetat tuzları akımsız kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. benzerlerini içerir. Bununla birlikte, nikel sülfat en çok tercih edilendir, çünkü klorür anyonu özellikle alüminyum kaplamada tehlikeli olabilir. Alüminyum, yüzeyini kaplayan pasif oksit filmin varlığı nedeniyle doğal olarak yüksek korozyon direnci sergiler. Bununla birlikte, klorür, gibi agresif anyonlar içeren ortamlarda, pasif film kararsız hale gelir ve lokal olarak bozulur, bu da filmin parçalanmasına ve korozyonuna neden olur. Nikel asetat kullanımı ise nikel sülfat ile karşılaştırıldığında daha maliyetlidir ve banyo performansında veya kaplama kalitesinde bir iyileşme sağlamaz (Mallory ve diğ., 1990).

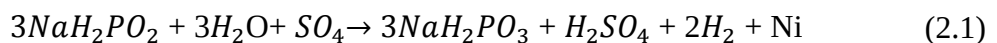
2.5.2. İndirgeyici ajan konsantrasyonunun etkisi

Hipofosfit konsantrasyonundaki değişim, kaplama oranını önemli ölçüde etkiler. Hipofosfit konsantrasyonlarındaki artış, nikelin indirgeme oranını iyileştirmesine rağmen, indirgeyici ajanların fazla konsantrasyonu, kaplama oranında azalmaya neden olabilir ve çözelti ayrışmasıyla sonuçlanır. Aşağıda, indirgeyici maddenin etkisini daha iyi bir şekilde gerçekleştirmeye yardımcı olan çeşitli reaksiyonların kimyasal yolu hakkında ayrıntılı bir tartışma sunmaktadır (Taheri, 2003).

Akımsız nikel kaplamanın çökeltme oranı, Nikel konsantrasyonu ve Ni^{2+}/H_2PO_2 oranı olmak üzere iki önemli faktöre bağlıdır. Riedel (1991) aşağıdaki önermeleri yaptı: (Riedel, W. 1991).

1. Hipofosfit konsantrasyonu 0.15 ila 0.35 mol/L arasında olmalıdır.
2. Optimum Ni^{2+}/H_2PO_2 oranı 0.25 ile 0.60 arasında, tercihen 0.30 ile 0.45 arasında tutulmalıdır.

Aşağıdaki denklem göz önüne alındığında, bir mol Ni iyonunu indirgemek için üç mol hipofosfit tüketilmesi gerekir.



2.5.3. Kompleks yapıcı ajanın etkisi

Organik tuzlar, akımsız nikel banyosunda kompleks yapıcı maddeler olarak kullanılır. Nikel tuzları indirgeyici madde ile temas ettiğinde, genellikle kontrolsüz bir reaksiyon meydana gelir ve bu da banyo ayrışmasına neden olur. Kompleksleştirici ajan metastabil kompleksler (şelatlar) oluşturur, böylece bu reaksiyonu kontrol eder. Buna ek olarak, asidik hipofosfit banyosu durumunda, çökelti, çökeltinin kalitesi üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan nikel iyonlarının uzaklaştırılmasıyla çözeltinin kimyasal dengesini bozar. Tipik bir kompleksleştirici ajanın birincil fonksiyonları aşağıdaki gibi listelenmiştir:

- Hızlı pH değişimini önleyen bir tamponlama etkisi uygular.
- Nikel tuzlarının, örneğin bazik tuzların veya fosfitin çökeltme eğilimini geciktirir.
- Reaksiyonu, yalnızca katalitik yüzeyde oluşacak şekilde kontrol eder; kompleks yapıcı ajanlar eklendiğinde, nikel kompleksi çökeltme reaksiyonuna katılmak için mevcut olan serbest iyonların sayısını kontrol eder. Bu nedenle, katalitik yüzeyde adsorbe edilen serbest nikel iyonlarının sayısı ne kadar büyük olursa, çökeltme oranı da o kadar büyük olur. (Delaunois ve diğ., 2019b).

Kompleks yapıcı ajan, çökeltme reaksiyonunu ve ayrıca sertlik ve korozyon gibi çökelti özelliklerini etkiler. Akımsız nikel kaplama için yaygın kompleks oluşturucu maddeler Tablo 2.3'de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, kaplama hızı, kompleks oluşturan iyonun kararlılık sabiti ile ters orantılıdır.

2.5.4. Stabilizatörün etkisi

Kompleks yapıcı madde, nikel iyonları ile yarı kararlı kompleksler oluştursa da, banyo, özellikle çökeltme süresinin daha uzun süre tutulması gerektiğinde ayrışabilir. Banyodaki ayrışma, çözelti kütlesi boyunca ince bölünmüş siyah nikel ve nikel fosfit partiküllerinin oluşumu ile gösterilir. Ayrışma genellikle çözelti içinde koloidal, katı parçacıkların varlığıyla başlatılır. Bu parçacıklar, yabancı maddenin varlığının bir sonucu olabilir veya ortofosfit konsantrasyonu çözünürlük sınırını aştığında banyoda üretilebilir.

Banyonun ayrışması, kimyasalların ve ilgili kaynakların israfına neden olur. Bu nedenle, akımsız nikel banyosundaki indirgeme reaksiyonu, birikimin tahmin edilebilir bir hızda ve sadece kaplanacak numune üzerinde gerçekleşeceği şekilde kontrol edilmelidir. Bunu başarmak için banyoya stabilizatör olarak da bilinen inhibitörler eklenir. İnhibitörlerin eklenmesi kaplama banyosu ve birikintisi üzerinde zararlı ve faydalı etkilere sahip olabilir. Kullanılan inhibitör miktarı kritiktir. Küçük miktarlarda eklendiğinde, bazı inhibitörler tortunun çökeltme oranını ve/veya parlaklığını artırır. Banyoya fazla eklenen inhibitörler, kaplamadaki iç stresi ve gözenekliliği artırır ve sünekliği azaltır, böylece kaplamanın korozyona ve aşınmaya karşı direncini azaltır. Stabilizatörleri etkili bir şekilde kullanmak için, stabilizatörün kullanılan işlemle uyumluluğu önemlidir (Delaunois ve diğ., 2019b).

Akımsız nikel banyolarını stabilize etmek için kullanılan popüler stabilizatörler, ağır metal katyonlarıdır (Kurşun, Kalay, Talyum vb.). Ayrıca tiyoüre gibi kimyasallar, akımsız nikel banyolarında stabilizatör olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplama banyosundaki stabilizatör konsantrasyonu çok önemlidir. Stabilizatör çökeltme reaksiyonu için bir zehir görevi gördüğünden, solüsyonda çok fazla bulunması reaksiyonu tamamen durdurabilir. Bunun meydana geldiği stabilizatör konsantrasyonu, akımsız nikel solüsyonu için stabilizatörün kritik konsantrasyonu olarak bilinir. Açıktır ki, kritik konsantrasyon banyodaki diğer bileşene ve bunların konsantrasyonlarına bağlıdır. Şekil 2.6, stabilizatör konsantrasyonunun akımsız nikel biriktirme hızı üzerindeki etkisinin genel eğilimini göstermektedir. Bu nedenle, belirli bir optimum stabilizatör konsantrasyonu için biriktirme hızının maksimum olduğu gözlemlenebilir. Tablo 2.5, normal konsantrasyonları ile birlikte akımsız nikel biriktirme için yaygın stabilizatörleri listelemektedir.



Şekil 2.6 Stabilizatör konsantrasyonunun Ni-P biriktirme oranı üzerindeki etkisi ((Mallory ve diğ., 1990).

Stabilizatörler, akımsız nikel tortularının özelliklerini aşağıdaki şekillerde etkileyebilir (Baskaran ve diğ., 2006).

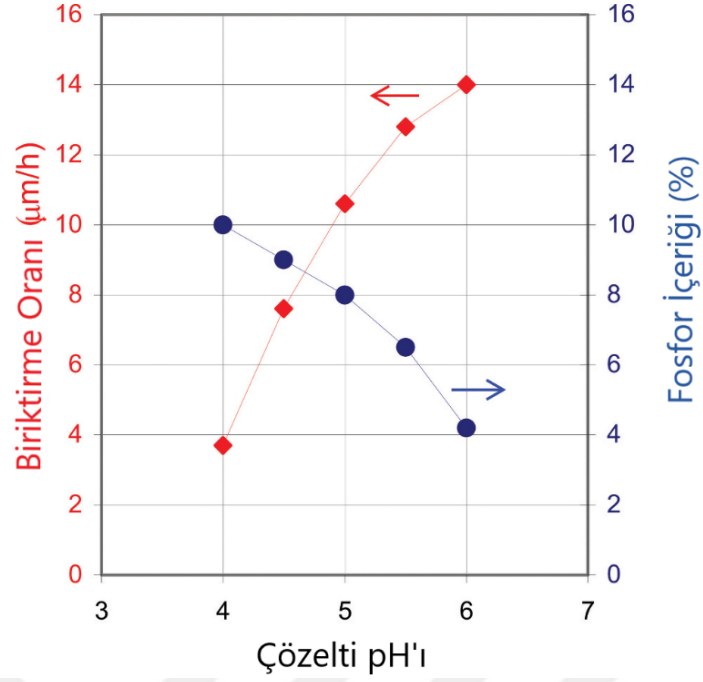
- Kaplama parlaklığını arttırabilirler.
- Akımsız nikel kaplamaların fosfor içeriğini etkileyebilirler.
- Akımsız nikel kaplamaların gözenekliliğini arttırabilirler.

Tablo 2.5: Akımsız Nikel Biriktirme için Yaygın Stabilizatörler

Stabilizör (Dengeleyici)	Konsantrasyon
Tiyoüre	0.4-1.0 ppm
Kurşun Asetat	0.5-2.0 ppm
Kurşun Nitrat	0.5-2.0 ppm

2.5.5. Banyo pH'nın etkisi ve tampon ihtiyacı

Çözeltinin pH'ı, akımsız nikel kaplama süreçlerinde önemli etkiye sahiptir. Çözeltinin pH'ındaki bir artış, nikel indirgeme reaksiyonunun hızlanmasına yol açar, ancak fosforun hipofosfitten indirgenmesini geciktirir, çünkü ikinci durumda hidroksit iyonları üretilir. Bu nedenle, yüksek pH'lı banyolardan elde edilen kaplamalar genellikle düşük fosfor içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, nikel indirgeme reaksiyonu ağırlıklı olarak indirgeme oranını kontrol ettiğinden, çözeltinin pH'ını arttırmak indirgeme oranını arttırır. Şekil 2.7, çözeltinin pH'ının hem indirgeme oranı hem de fosfor içeriği üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir (Fields, W. Zickearff, 1984).



Şekil 2.7 Çözeltilerin pH'ının kaplamanın biriktirme hızı ve fosfor içeriği üzerindeki etkisi (Fields, W. Zickarff, 1984).

Banyo pH'nın yükseltilmesi aşağıdaki etkilere sahiptir:

1. Neredeyse doğrusal bir şekilde biriktirme oranını artırır.
2. Nikel fosfatın çözünürlüğünün düşürülmesi. Bu istenmeyen bileşenin birikmesi ayrışmaya neden olabilir ve genellikle kaba birikintilere yol açar.
3. Tortunun fosfor içeriğinin azaltılması.

pH'ı düşürmek aşağıdaki etkilere yol açabilir:

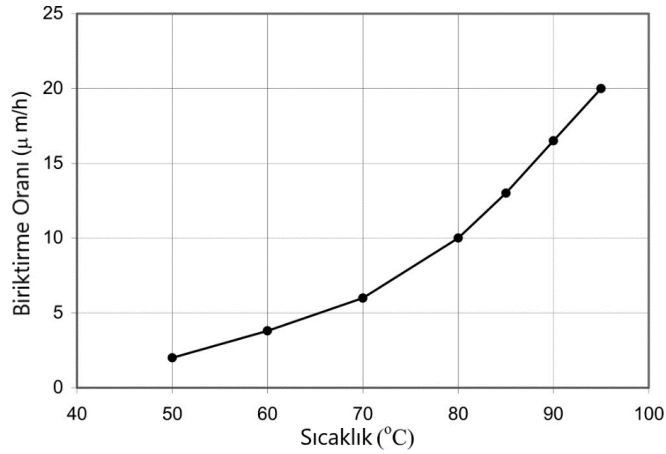
1. Bazik tuzların ve hidroksitlerin çökelmesinin önlenmesi.
2. Hipofosfitin indirgeme gücünün düşmesi.
3. Tamponlamanın etkisini arttırması.

İndirgeme ilerledikçe, H^+ konsantrasyonundaki artışla birlikte banyonun pH'ı düşer, çünkü nikel iyonları metal nikel oluşturacak şekilde indirgenir. pH değeri 4'ün altına düşerse, indirgeme neredeyse durur (Taheri, 2003). Bu nedenle, pH seviyesini düzenlemek için, akımsız banyodaki fazla H^+ 'yı dengelemek için sürekli bir OH^- iyonları ile beslemesi gerektiği için, kaplama sırasında başka bir katkı maddesi (tampon) kullanır. Yaygın tamponlardan bazıları asetik asit, propiyonik asit, glutarik asit, süksinik asit ve adipik asit gibi organik asitlerdir (Schlesinger, 2011).

Kaplamadaki fosfor içeriği, pH seviyesi düştükçe artar. pH seviyesindeki yüksek düşüş indirgeyici maddenin indirgeme gücünü düşürebilir (Taheri, 2003). pH'ın yükseltilmesi, indirgeme oranını artırma ve nikel tuzlarının çözünürlüğünü azaltma eğiliminde olabilir. Kaplamanın istenen özelliklerini elde etmek için banyo pH'ı optimum bir değerde kontrol edilmelidir.

2.5.6. Banyo sıcaklığının etkisi

Banyo sıcaklığı, akımsız nikel biriktirme oranını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Reaksiyonun tamamında meydana gelen indirgeme ve oksidasyon süreçleri, her tür banyo için uygun olan ısı şeklinde bir harici enerji kaynağı gerektirir. Biriktirme sürecine dahil olan reaksiyonların çoğu endotermiktir. Sonuç olarak, sıcaklık artırarak biriktirme hızı artırılabilir. Hipofosfit banyoları genellikle 60 °C ile 95 °C arasında çalışır. Şekil 2.8'da gösterildiği gibi, kaplamaların sıcaklığı ile birikme hızı arasında, banyonun asitliğinden veya alkaliliğinden bağımsız olan üstel bir ilişki vardır. Şekilde gösterildiği gibi, banyo sıcaklığı artmasıyla çökelme hızı artmıştır. Asidik banyoların çoğu 80 - 90 °C'de çalıştırılırken, alkali banyolar daha düşük sıcaklıklarda (40 °C kadar düşük) çalıştırılabilir. Plastik altlıkların kaplanması için alkali banyoların kullanılmasının asıl nedeni budur (Delaunois ve diğ., 2019b; Taheri, 2003).



Şekil 2.8: Çözelti sıcaklığının, çökelme oranı üzerindeki etkisi. (Asidik Banyo, Ni kaplama) (Taheri, 2003).

Pratik olarak yüksek biriktirme oranları, sadece pH seviyesine karşılık gelen 80 °C'nin üzerindeki metallerde elde edilir. 90 °C'den yüksek sıcaklıklarda daha yüksek indirgeme hızı olmasına rağmen, banyo istikrarsızlığı veya ayrışma sorunu vardır. Bu nedenle, akımsız Ni-P banyolarının sıcaklığının doğru bir şekilde kontrol edilmesi

önemlidir. 87 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta yapılan kaplama, amorf faz oluşumunu ve kaplama veriminde önemli bir iyileşme sağlar. Biriktirme hızına ek olarak, sıcaklık faktörü ayrıca kaplama matrisindeki fosfor içeriğinin miktarını da etkiler. Tablo 2.4 biriktirme koşulları ile birlikte asidik ve alkali akımsız nikel banyoları için tipik banyo bileşimlerini göstermektedir (Schlesinger, 2011).

2.5.7. Zeta potansiyeli etkisi

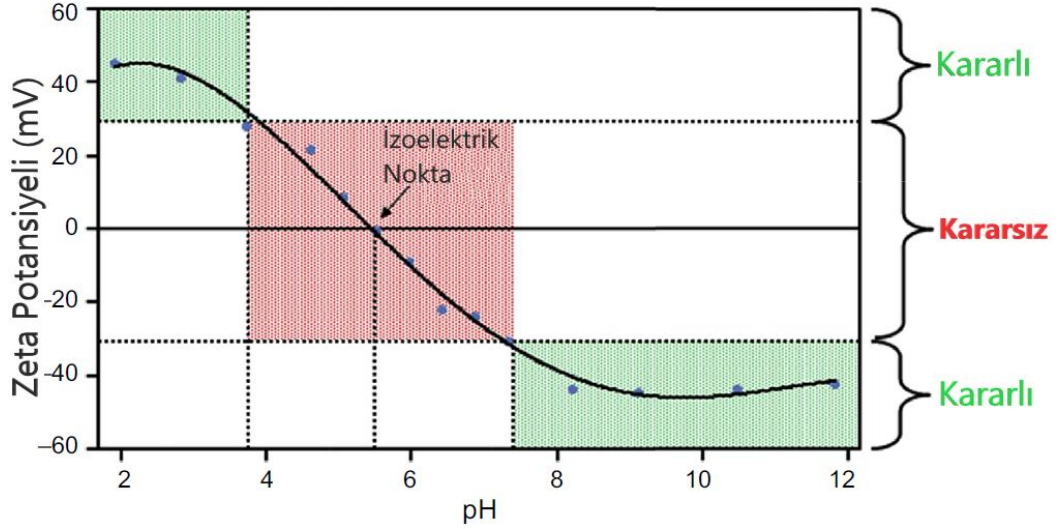
Zeta potansiyeli, kolloidal çözelti içerisindeki taneler arasındaki itme veya çekme değerinin ölçümü için kullanılır; yığın (bulk) ortamındaki bir noktaya göre kayma düzlemindeki elektrik potansiyelidir ve parçacık üzerinde ve çevresinde farklı konumlarda tanımlandığı gibi Stern potansiyeline veya yüzey potansiyeline eşit değildir. Stern tabakası ve kayma düzlemi içinde bulunan iyonlar, taşıma süreçlerinde büyük ölçüde parçacıkla birlikte taşınır ve bu nedenle zeta potansiyeli genellikle parçacık üzerindeki etkin yük olarak kabul edilir.

Parçacığın yüzey potansiyelinin, toplu çözeltinin potansiyeline yaklaşmak için bozunduğu bu iki katman, topluca elektrikli çift katman olarak adlandırılır. Mutlak zeta potansiyelleri arttıkça ve genel bir kural olarak, partikül zeta potansiyelleri $z > |30|$ olan kolloid çözeltilerin kararlı olduğu kabul edildiğinden, benzer yüke sahip partiküllerin kümeleşme/aglomera eğilimi daha düşük olacaktır (Pate & Safier, 2016).

Tablo 2.6: Zeta potansiyel değeri ve stabilite arasındaki ilişki.

Zeta potansiyeli (mV)	Kolloid Stabilitesi
0 ila ± 5	Hızlı Aglomerasyon
± 10 ila ± 30	Kısmen Stabil
± 30 ila ± 40	Stabilite
± 40 ila ± 60	İyi Stabilite
$< \pm 60$	Mükemmel Stabilite

Bir koloidal karışımın zeta potansiyel değerine pH'ın etkisi oldukça fazladır. Şekil 2.9'da pH davranışına karşı zeta potansiyelinin niteliksel bir tasvirini göstermektedir. Apsis boyunca pH arttıkça, zeta potansiyeli sıfır potansiyel eksenini izoelektrik nokta olarak adlandırılan bir yerde geçer. Bu nokta etrafındaki pH'ın, $z > |30|$ 'ye kadar, kararsız bir kolloid verdiği düşünülürken, bu alanın dışındaki pH değerleri, tipik olarak kararlı kabul edilen zeta potansiyelleri verir.



Şekil 2.9: pH ile zeta potansiyeli değişim grafiği (Pate & Safier, 2016).

Elektrolit kaplama banyolarında zeta potansiyel değerini mutlak 30 üzerine çıkarmak için anyonik (-) veya katyonik (+) yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır.

2.5.7.1. Yüzey aktif maddenin etkisi

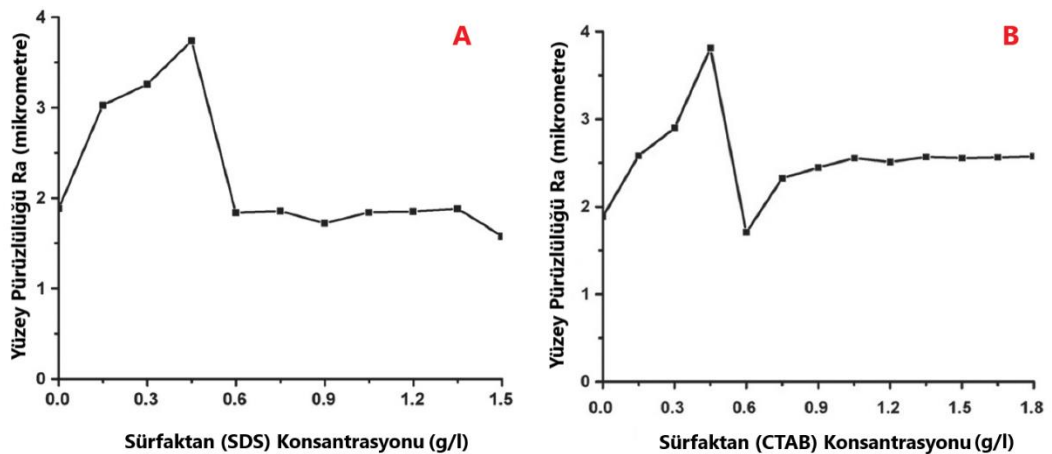
Yüzey aktif maddeler, sıvının yüzey gerilimini düşüren, daha kolay yayılmasına izin veren, iki sıvı veya bir sıvı ve bir katı yüzey arasındaki ara yüzey gerilimini azaltan ıslatıcı maddelerdir. Yüzey aktif maddeler, sıvı-gaz ara yüzünde adsorbe ederek suyun yüzey gerilimini azaltır. Yüzey aktif madde içeren akımsız bir nikel banyosunda, kaplama yüzeyi için yüksek fayda sağlar (Elansezhian, Ramamoorthy, & Nair, 2009).

Birçok yüzey aktif madde, miseller olarak bilinen yığınlar halinde toplu çözelti içinde bir araya gelir. Yüzey aktif maddelerin misel oluşturmaya başladığı konsantrasyon, kritik misel konsantrasyonu veya CMC (Critical micelle concentration) olarak bilinir. Bu nedenle, akımsız banyoya eklenen yüzey aktif madde, daha yüksek etkiye sahip olabilmesi için CMC'nin altında olmalıdır. Sürfaktanın eklenmesi, sertlik gibi bazı fiziksel özelliklerin yanı sıra çökeltinin yüzey pürüzlülüğünü etkiler. Ayrıca, yüzey aktif maddenin tortunun fosfor içeriği ve ayrıca korozyona dirençli özellikleri üzerinde de etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Delaunois ve diğ., 2019b).

Sürfaktan konsantrasyonu CMC'nin altında olduğunda, sürfaktan molekülleri su yapısına gevşek bir şekilde entegre olur ve monomer olarak adlandırılır. Bir yüzey aktif madde, biçimsel olarak yüklü grupların varlığına göre sınıflandırılabilir:

- (Anyonik) yüzey aktif madde hidrofilik grubu, örneğin sülfonat tuzları, alkol, sülfatlar, alkil benzenler, fosforik esterler ve karboksilik asit tuzları gibi negatif bir yük taşır.
- (Katyonik) yüzey aktif madde hidrofilik grubu pozitif bir yük taşır, örneğin poliamidler ve bunların tuzları, kuaterner amonyum tuzları ve amin oksitler, uzun zincirli amin tuzu.
- (İyonik olmayan) yüzey aktif madde hidrofilik grubu, örneğin polietilen alkil fenoller, alkol etoksilatlar ve alkanolamidler gibi yüke sahip değildir.
- (Zwitteriyonik) yüzey aktif madde hem pozitif hem de negatif yükler hidrofilikte, örneğin uzun zincirli amino asit, betainler ve sülfobetainlerde mevcut olabilir.

Yüzey aktif madde ilavesinin, akımsız nikel kaplamalarının yüzeyi iyileştirdiği bulunmuştur. Elansezhian ve arkadaşları, akımsız Ni-P kaplamanın yüzey topografyası üzerindeki iki yüzey aktif maddenin, yani sodyum dodesil sülfat (SDS) ve setil trimetil amonyum bromürün (CTAB) etkisini araştırmıştır. Sürfaktanın konsantrasyonu yaklaşık 0.4 g/L'yi aştığında, kaplanmış tabakanın yüzey kalitesinin önemli ölçüde geliştiği bulunmuştur (Şekil 2.10). Yüzey aktif maddelerin eklenmesi ile tortuların sertliği de artmıştır. Dahası, Ni-P çökmesi sırasında iki ayrı yüzey aktif maddenin eklenmesi ile fosfor içeriği artmış ve bu da tortu kalitesini ve özellikle de kaplamanın korozyon direncini arttırmıştır (Elansezhian ve diğ., 2009).



Şekil 2.10: Akımsız nikel kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (a) SDS ve (b) CTAB konsantrasyonu (Elansezhian & Kesavan Nair, 2008).

BÖLÜM 3. AKIMSIZ ÇOK ALAŞIMLI KOMPOZİT KAPLAMALAR

3.1. Çok Alaşımlı Kaplamalar

3.1.1. Akımsız Çok Alaşımlı Kaplamalar

Akımsız nikel üçüncü bir alaşım elementi eklemek, ikili (NiP ve NiB) alaşım kaplamaların kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmek için çok etkili bir yöntem olarak kabul edilir. İkili olduğu söylenen kaplamaların bile, stabilize edici ajanın birlikte birikmesinden dolayı önemli üçlü alaşım elementi içerebileceği literatürde görülmektedir. Bununla birlikte, stabilize edici ajandan birlikte biriken metal isteğe bağlı olarak eklenmediğinden ve ondan muaf bir kaplamayı incelemek ve konsantrasyonunu değiştirmek mümkün olmadığından, bunun üçlü bir alaşım oluşturmadığı genel olarak kabul edilir.

Üçlü akımsız nikel alaşımları, bu nedenle, üçüncü bir alaşım elementinin (fosfor veya bor dışında), akımsız bir nikel kaplamaya (nispeten) kontrol edilebilir miktarlarda gönüllü olarak eklenebildiği alaşımlar olarak tanımlanabilir.

Akımsız yöntem, alaşım kaplamaların indirgenmesi için mükemmel işlemlerden biridir. Üçlü ve dördü alaşımlar poli-alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. Örneğin Ni-Co-P ve Ni-Fe-P alaşımları, üstün manyetik özelliklerinden dolayı kullanım alanı bulmaktadır. Çoklu alaşım olan Ni-Cu-P ise ikili Ni-P alaşımına kıyasla üstün korozyon direncine ve yüksek sünekliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Ashassi-Sorkhabi ve diğ., 2002)(L. Wang ve diğ., 1999). Ni-Mo-B kaplama ise iyi lehimlenebilirliğe sahiptir ve ferromanyetizması onu özellikle elektronik endüstrisinde yararlı kılar. Tungstene sahip üçlü alaşımlar (Ni-W-P) ise Ni-P kaplamalara göre çok daha yüksek sertlik ve korozyon direnci sağlamaktadır. Genel olarak poli-alaşımlar, benzersiz kimyasal dayanım, yüksek ısı direnci, iletkenlik veya manyetik özelliklerin gerekli

olduğu uygulamalarda kullanılabilir. İstenilen özelliklere göre farklı alaşımlar seçilerek kaplamalar üretilebilir (Delaunois ve diğ., 2019b). Akımsız olarak indirgenmiş alaşım türleri ve özellikleri başlıklar halinde aşağıda sunulmuştur.

Ni-X-P alloy

Akımsız NiP en popüler akımsız nikel alaşımı olduğundan, NiP bazlı üçlü alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırılmış olan çok çeşitli üçlü akımsız Ni-P alaşımlarının olduğu açıktır. Yardımcı elemanların dahil edilmesi genellikle sertlik, sürtünme, aşınma ve/veya korozyon özellikleri üzerinde faydalı etkiye sahiptir.

3.1.1.1. Ni-Fe-P

Demir-nikel alaşımlarının mükemmel manyetik özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Ni-Fe-P filmlerin akımsız kaplaması, çeşitli alt tabakalar üzerinde kalın, sert, homojen ve korozyona dayanıklı manyetik kaplamalar oluşturmak için kullanılabilir. Akımsız Ni-Fe-P ilk olarak Zhao ve arkadaşları tarafından 2000 yılında bildirilmiş (L. Wang ve diğ., 2000).

Akımsız Ni-Fe-P kaplamalar genellikle amorfudur. Bununla birlikte, bu amorflik, kompleks yapıcı maddeden önemli ölçüde etkilenen P içeriğine bağlıdır (G. F. Huang ve diğ., 2007). Wang (2004), akımsız Ni-Fe-P birikintilerinin sertliğini araştırdı. 800 HV'ye yakın sertlik değerine sahip kaplama tabakalarının 350 °C'ye kadar ısıtılma işlemi hafifçe azaldığını, ancak 400- 500 ° C'de bir ısıtılma işlemi ile önemli ölçüde arttığını (yaklaşık 2500 HV'ye kadar) gözlemlediler (S. L. Wang, 2004). Bu sertlik artışının nedeni kaplamanın kristalleşmesiyle birlikte sağlanmıştır.

3.1.1.2. Ni-Co-P

Kobalt özellikleri nikelin özelliklerine çok yakındır ve aynı zamanda ferromanyetik bir elementtir. Bu nedenlerden dolayı, kobalt, akımsız nikel kaplamalarda en popüler katkı elemanlarından biridir ve birçok çalışmanın amacı olmuştur (Matsubara & Yamada, 1994; Narayanan & Stephen, 2003; Toda ve diğ., 2013). Dahası, Ni-Fe-P gibi, akımsız Ni-Co-P'nin manyetik özellikleri büyük ilgi görmektedir.

Tüm akımsız kaplamalar gibi, akımsız Ni-Co-P alaşımlarının özellikleri de kaplamanın kalınlığına, kimyasal bileşimine ve mikro yapısına bağlı olarak değişir.

Çözeltinin pH'ı kaplama oranını etkiler ve diğer akımsız kaplamada olduğu gibi artan pH ile artar.

Ni-Co-P kaplamalar çoğunlukla mükemmel manyetik özellikleri nedeniyle kullanıldığından, bu malzemelerin mekanik testlerine veya korozyon direncine ilişkin literatürde herhangi bir rapor bulunmamaktadır (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.1.1.3. Ni-Cu-P

Bakır, akımsız nikel kaplama banyolarına eklenebilir, fakat indirgeme potansiyellerindeki büyük fark nedeniyle yalnızca sınırlı miktarlarda eklenebilmektedir. Tarozaite ve Selskis, bakır ve karboksilik asit ilavelerinin akımsız Ni-P kaplama üzerindeki etkisinin derinlemesine bir incelemesini yaptılar ve bakırın stabilizatör benzeri bir davranış gösterdiğini gözlemlediler: küçük ve sınırlı miktarlarda bakırın birlikte biriktirilmesi kaplama oranında yaklaşık olarak %7-%15 artışa neden oldu. Bu da Ni-Cu-P kaplamadaki Cu miktarını yaklaşık olarak ağırlıkça %1 oranında arttırmıştır (Tarozaite & Selskis, 2006).

Bakırın kaplamaların pürüzsüzlüğünü, parlaklığını ve korozyon direncini iyileştirdiği bildirilmektedir (Balaraju ve diğ., 2006; Tarozaite & Selskis, 2006). NiP alaşımının ısı kararlılığını iyileştirdiği, yani ısı işleminden sonra sadece amorf halini ve paramanyetik davranışını korumak için değil, aynı zamanda ısı işlem sırasında oluşan kristal fazların manyetik davranışını da azalttığı bilinmektedir (Georgieva & Armanyanov, 2007).

3.1.1.4. Ni-P-Mo

Molibden, refrakter bir metaldir. Bu nedenle, termal stabiliteyi artırmak amacıyla akımsız Ni-P'a eklenmektedir. Bu ekleme genellikle alkali kaplama banyolarında molibden kaynağı olarak sodyum molibdat kullanılarak yapılır. Molibden redoks potansiyeli, dahil edilebilecek metal miktarını sınırlar: %3-6.5 değerleri rapor edilmiştir ve kaplamadaki Mo içeriği banyo pH'ı ile artar. Bununla birlikte, bu artışa P içeriğinde güçlü bir azalma eşlik eder (Bai & Chou, 2008).

Song ve arkadaşları, akımsız Ni-Mo-P kaplamanın, Ni-P kaplamaya göre daha kompakt ve gözeneksiz bir morfolojiye sahip olduğunu gözlemlemiştir (Song & Pan,

2017). Ancak, molibden içeren kaplama Ni-P kaplamaya göre oldukça pürüzlü olduğu gösterilmiştir (Harrison & Thompson, 2016).

Ni-Mo-P'nin sertliği çok fazla araştırılmamış, ancak 600 ile 1100 HV arasında bir değer aralığı rapor edilmiştir. Isıl işlem bu kaplamalara çok faydalı görünüyor çünkü Mendoza ve arkadaşları, 500 °C'de 2 saatlik ısıtılardan sonra 1450 HV100 kadar yüksek değerler bildirmiştir (Mendoza ve diğ., 2006). Akımsız Ni-Mo-P kaplamaların korozyon direnci, herhangi bir pasif davranış olmaksızın NiP'ye nispeten benzer görünmektedir (H. Liu ve diğ., 2016).

3.1.1.5. Ni-Sn-P

Üçlü Ni-Sn-P akımsız kaplamalar, akımsız nikel kaplama banyolarına az miktarda sodyum stannat eklenerek üretilmiştir. Kalay ve nikel arasındaki redoks potansiyelindeki fark nedeniyle, kalay kolaylıkla birlikte biriktirilir ve kaplamalardaki kalay içeriği %30'a kadar artabilir (Shimauchi ve diğ., 1994).

Morfoloji açısından, akımsız Ni-Sn-P kaplamalar en az %20'ye kadar karnabahar benzeri bir yüzey sergiler. Çoğu yazar, akımsız Ni-Sn-P kaplamaların amorf olduğunu bildirmektedir; bununla birlikte Shimauchi, kaplamaların kristalliliğinin kalay içeriği ile arttığını bildirmiştir (Shimauchi ve diğ., 1994). Bunun nedeni muhtemelen kalay içeriği arttığında kaplamaların fosfor içeriğindeki güçlü düşüştür. Bununla birlikte, Ni-Sn-P kaplamalar için kristalizasyon sıcaklığı Ni-P'a göre azalmıştır.

Akımsız Ni-Sn-P kaplamaların en ilginç özelliği, Ni-P kaplamalara göre iyileştirildiği bildirilen korozyon direncidir. Yazarlar bu artışın nedenini, Ni-Sn-P kaplamaların amorf karakterindeki artışa bağlamaktadır (Haowen & Qiaoqin, 1999; Shimauchi ve diğ., 1994).

3.1.1.6. Ni-Zn-P

Çinkonun akımsız Ni-P'a dahil edilmesindeki asıl amaç termal stabiliteyi artırmaktır. Çinko genellikle kaplama banyosunda çinko sülfat veya çinko klorür yoluyla eklenir. Bouanani ve ark., akımsız Ni-P-Zn kaplamanın parametrik bir çalışmasını gerçekleştirdi ve sıcaklığın Zn ve P içeriği üzerinde sınırlı etkisi olmasına rağmen, pH modifikasyonlarının, P içeriğinde sürekli bir düşüş ile kaplama bileşiminde önemli değişikliklere yol açtığını gözlemledi. Banyodaki çinko tuzlarının miktarındaki artış

kaplamadaki çinko oranı artmış ve P içeriğinde ise azalmaya yol açmıştır. Kaplama banyosunda çinko varlığının kaplama üzerinde önleyici bir etkiye sahip olduğunu ve daha düşük birikim oranlarına yol açtığını gözlemlediler. Akımsız Ni-Zn-P'nin çinko içeriği genellikle ağırlıkça %12'nin altında kalır ve elde edilen kaplamalar karnabahar benzeri bir görünüm sergiler (Bouanani ve diğ., 1999).

Kaplamalara uygulanan ısı işlem kaplama kristallliği arttırır, ancak akımsız Ni-Zn-P'ü Ni-P kaplamaya göre kristalize etmek daha zordur. Akımsız Ni-Zn-P'nin korozyon özellikleri, Ni-P ile benzer özellik göstermiştir (Ranganatha, ve diğ., 2010; Tai & Duh, 2009).

Akımsız Ni-Me-B

Akımsız NiB kaplamalar, fosfor esaslı muadilleri kadar incelenmemiştir, ancak birkaç araştırma grubu alaşımın özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin bir araştırma yürütmüştür. NiB alaşımlarına eklenen elementler, akımsız Ni-P alaşımlarına da eklenen benzer metallere oluşmaktadır: Co, Cu, Fe, Mo, Sn ve W.

3.1.1.7. Ni-Co-B

Kaplamanın manyetik özelliklerini iyileştirmek için akımsız Ni-P'a kobalt ilavesi yapılırken, NiB kaplamadaki ilavesi için aynı şey söylenememektedir.

Literatürde, yazarların çoğu borhidrür bazlı indirgeme ajanları kullanmıştır, ancak Saito ve ark. (1998), kaplama banyolarında nikel sülfat ikamesi için kobalt sülfat kullanarak dimetilamin boran (DMAB) ile akımsız Ni-Co-B oluşumunu araştırmışlardır. Kobaltın tercihen nikel indirgendığında ve nikel açısından zengin kaplamalar oluşturmak için nikel konsantrasyonunun kobaltın yaklaşık dokuz katı olması gerektiğini gözlemlediler. Kobalt, nikelden biraz daha negatif bir indirgeme potansiyeli sunduğundan, kobaltın indirgenmesi için düşük bir aşırı gerilim nedeniyle anormal çökelmenin meydana geldiği sonucuna vardılar. Bununla birlikte, nikel bazlı sistemlerin, dimetilamin boranın oksidasyonu için NiB'nin yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle daha düşük biriktirme hızlarına sahip olduğunu da gözlemlediler (Saito ve diğ., 1998).

Özellikler açısından, birkaç yazar sertliği araştırmış ve bildirilen değerler Ni-Co-B kaplamaların akımsız Ni-B'den daha sert olmadığını göstermektedir.

Ni-Co-B ile ilgili en önemli özellik, kaplanmış durumda mükemmel olan ve ısıtılma işlemle iyileştirilen manyetik özellikleridir (X. Li ve diğ., 2013; Saito ve diğ., 1998).

3.1.1.8. Ni-Fe-B

Akımsız Ni-Fe-B birikimiyle ilgili çok sayıda çalışma bulunmamaktadır ve bunlar çoğunlukla manyetik (Richardson ve diğ., 2015; Takai, ve diğ., 1995) ve katalitik (Nie, Zou, 2012) uygulamalara odaklanmıştır.

Richardson ve ark., indirgeyici ajan olarak dimetilamin boran (DMAB) kullanılan bir banyoda akımsız yöntemle Ni-Fe-B nanotüp oluşumu için en uygun koşulları araştırmıştır. Yüksek pH'da (9) çalışmanın, kaplama banyosundaki demir ve nikel konsantrasyonundan bağımsız olarak %26'lık bir B içeriği elde edildiği bulmuşlardır (Richardson ve diğ., 2015).

3.1.1.9. Ni-Mo-B

Akımsız Ni-Mo-B, borhidrür ve dimetilamin boran (DMAB) kullanılan bir banyodan indirgenebilmektedir. Krutskikh vd. (2007), az miktarda molibdat ilavesinin kaplama oranını artırdığını ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise; aktif yüzeyde ara ürünlerin oluşması nedeniyle kaplama oranının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Kaplama, akımsız Ni-Mo-B, Ni-B gibi karnabahar benzeri morfolojisini sunar ve genellikle amorfudur ve bazı durumlarda 400 °C'de kristalleştirilebilse bile NiB'den daha iyi bir termal direnç sunar. Ayrıca Serin ve ark. Ni-Mo-B kaplamaların korozyon direncinin iyi olduğunu bildirmişlerdir (Serin ve diğ., 2015).

3.1.1.10. Ni-W-B

Akımsız Ni-B kaplamalara tungstenin eklenmesi, sertliğini, aşınma ve korozyon direncini ve termal stabiliteyi artırmayı amaçlamaktadır (Aydeniz ve diğ., 2013). Drovosekov ve ark. kaplama işlemini araştırmış ve yaklaşık olarak ağırlıkça %66 Ni ve ağırlıkça %33 W ile kaplanmış durumda amorf olan ve 500 °C'de tam olarak kristalleşmeyen (ancak 700 °C'de tamamen kristalize olmuş) kaplamalar elde etmiştir. Ni-B kaplamaya W'nin ilave edilmesi ile sertlik değeri 500°C ısıtılma işleminden sonra 950 HV'den 1500 HV'ye kadar yükseldiği sonucuna varmışlardır. Bu da sertlik, aşınma ve

termal stabilitenin neden olduğu iyileşmeyi kanıtlamaktadır (Drovosekov ve diğ., 2005).

Aydeniz ve ark. Ni-P kaplamalara, tungstenin eklenmesi ile daha iyi tribolojik özellikler sergilediğini bildirdi. İyileştirilmiş özellikler, malzeme yüzeyinde oluşan bir tungsten oksit filminin varlığına bağlanmaktadır (Aydeniz ve diğ., 2013).

3.1.1.11. Ni-Cu-B

Akımsız Ni-Cu-B birikintileri hakkında yalnızca birkaç çalışma vardır. Hu ve ark., Ni-Cu-B kaplamalarını borohidrür içeren bir banyoda sentezledi. Cu içeriğindeki artış, çökeltme oranında bir artışa neden olmuştur. Fakat bakır içeriğindeki çok fazla artış kaplama oranını düşürmüştür. Cu içeriği %8, bor içeriği ise %20'ye yakın olan kaplamalar sentezlemişlerdir. Bakır içeriği arttığında daha az parlak hale gelen yüzey elde edilmiştir. Kaplama halinde amorf olan kaplamaya Cu eklenmesinden dolayı sertlikte önemli bir gelişme bildirilmemiştir. Bakır, NiB'ye kıyasla akımsız Ni-Cu-B'nin kristalizasyon sıcaklığını yaklaşık 20 °C civarında arttırdığı görülmüştür (Hu, 1995).

3.1.1.12. Ni-Sn-B

Akımsız NiB'de üçüncü element olarak kalay kullanımı, birkaç çalışmanın konusu olmuştur. DMAB indirgenmiş banyolar üzerinde yapılan çalışmalar, kalay içeriği artışı ile kaplamanın kristallüğünde bir artış ve ayrıca akımsız NiB'a kıyasla daha iyi korozyon direnci bildirilmiştir. Kalay içeriği arttıkça kaplamaların sertliği ve elektriksel direnci azalmıştır (Aoki, 1993).

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, Ni-Sn-B kaplamada kullanılan kalay içeriğinin çözeltide stabilize edici bir etkiye sahip olduğunu ve kaplama oranını artırdığını göstermiştir (Bonin & Delaunois, 2019).

3.1.1.13. Ni-P-B

Tek bir kaplama banyosunda iki indirgeyici ajan kullanarak üçlü akımsız Ni-P-B alaşımları üretmek mümkündür. Yöntem ilk olarak 1980'lerin sonlarında geliştirilmiştir. Bor kaynağı genellikle bor hidrürdür, ancak bazı kaplama çözeltileri, bu bileşiğin kullanımı için standart olmaktan uzak olan nötrden aside kadar

çözeltilerde çalıştırılır (El Mallah, 1993). Bu tür bir süreci kullanarak El Mallah ve ark., bor içeriğindeki artışın, sertlikte artışa ancak korozyon direncinde azalmaya neden olduğunu gözlemlemiştir.

Kaplama işlemi ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır ancak Jiang ve ark. (2009), sofistike istatistiksel analiz ve deney tasarımı kullanarak kaplama parametrelerinin optik fiberler üzerinde oluşturulan kaplamaların özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin çok derin bir çalışma gerçekleştirdi. İyi yapışma, düşük direnç ve iyi lehimlenebilirlik sunan düşük bor ve fosfor içerikli (her birinin ağırlıkça %1.5'inden daha az) çok pürüzsüz tabakalar oluşturabildiler (Jiang ve diğ., 2009).

En son derinlemesine çalışmalar, Venkatakrishnan ve ark. Tarafından alkali bir banyoda (pH=14). Bor hidrür konsantrasyonu ile kaplama oranında bir artış gözlemlediler, bu da bu bileşiğin daha yüksek indirgeme verimliliğine bağlıydı. Bor hidrür, kaplamanın bileşimi için baskın faktör gibi görünüyordu. Kaplama banyosunda artan borhidrür içeriği ile karnabahar benzeri dokudaki özelliklerin boyutunun azaldığını gözlemlediler. Fosfor içeriğindeki artış, kaplamanın pürüzsüzleşmesine yol açtı. Kaplamanın yapısı da bileşiminden güçlü bir şekilde etkilenir: daha yüksek bor içeriği; amorf kaplamaları desteklerken, daha yüksek fosfor içeriği daha kristalli kaplamalara yol açar (Venkatakrishnan ve diğ., 2014).

3.1.2. Akımsız Çok Alaşımli Ni-W-P Kaplamalar

İlk olarak akımsız üçlü Ni-W-P kaplama Pearlstein ve diğerleri tarafından bildirilmiştir (Pearlstein, 1963) Termal stabilitelerini arttırmak için akımsız Ni-P kaplamalarına eklenen Tungsten (W), refrakter ve indirgenmesi zor bir metaldir. İndirgemeyi kolaylaştırmak için kaplama banyosuna sodyum tungsten olarak eklenmektedir (Talal & Abdullah, 2009). Ni-P kaplamaya dahil edilen molibden, inhibe edici özellikler sunarken, kaplama banyosuna eklenen tungsten kaplama oranını arttırır. Kaplamanın W ve P oranını ayarlamak için en önemli parametre pH'tır: pH seviyesinin yükselmesi fosfor içeriğini azaltarak, tungsten içeriğinde bir artışa neden olur (Chen ve diğ., 2006). Ni-W-P kaplamaların morfolojisi, grenli bir alt dokuya sahip karnabahar gibidir ve kaplamalar sınırlı kalınlıkta bile gözeneksizdir (X. M. Chen & Lian, 2008a).

Tüm amorf akımsız kaplamalar gibi, Ni-W-P kaplamada ısıtım sırasında kristalleşir. Bununla birlikte, termal stabilitesi NiP'den daha iyidir ve tam kristalleşme 500°C–600°C'den önce (NiP için 350°C–400°C) elde edilmez ve bu sıcaklıklarda bile Ni ve Ni_3P taneleri boyutları asla 100 nm'ye ulaşamaz (H. Li & Harrison, 2015). Akımsız Ni-P kaplamaların sertliği W ilavesi ile artırılabilir. Ayrıca çoğu yazar Ni-W-P kaplamanın Ni-P'dan daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu bildirmiştir (H. Liu ve diğ., 2015; Ranganatha & Venkatesha, 2017). Ni-W-P kaplamaların, korozyon belirtisi göstermeden yaklaşık 3 saat boyunca %10 HCl içinde kalmayı sürdürebildiği gözlenmiştir (X. M. Chen & Lian, 2008b; Odekerken, 1968).

3.2. Akımsız Kompozit Kaplamalar

Akımsız nikel banyosuna ikinci faz partiküllerinin dahil edilmesiyle ilgili araştırmalar 1960'ların başlarında Odekerken'in çalışması ile başladı (Odekerken, 1968). Metzger ve Florian, 1976'da mikron boyutlu alümina (Al_2O_3) parçacıkları içeren akımsız nikel kaplamalar geliştirdiler. Bununla birlikte, elmas ve PTFE partiküllerinin birlikte biriktirilmesi, Al_2O_3 veya SiC içeren kompozitlerin sentezinden daha zordu (Jothi, Muraliraja ve diğ., 2019). Mikron altı ince ikinci faz parçacıklarını bir metal/alaşım matrisi içine nano boyuta dahil edilmesi ile yeni nesil kompozit kaplamalar ortaya çıkmış ve bu konudaki araştırmalar önem kazanmıştır.

3.2.1. Akımsız kompozit kaplama prosesi

Nikel esaslı akımsız kompozit kaplamalar, belirli bir özellik kazandırmak için birikintiye farklı parçacıkların dahil edilmesi ile gerçekleştirilir. Fonksiyonel parçacıklar, alt tabakaya sıkıca bağlanan akımsız Ni matrisinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu benzersiz dağılım ve bağlanma mukavemeti kombinasyonu, akımsız kompozit Ni kaplamalarını diğer birçok aşınma ve yağlama alternatifi ile karşılaştırıldığında son derece uzun ömürlü ve dayanıklı hale getirir. Teorik olarak, hemen hemen her tür partikül, bir akımsız Ni banyosu içindeki koşullara dayanabildiği ve boyutu uygun olduğu sürece birlikte biriktirebilir.

Akımsız kompozit kaplama tekniğinin geleneksel kompozit kaplama tekniklerine göre avantajları arasında birikinti kalitesi, homojenlik ve mükemmel tribolojik özellikler bulunmaktadır.

Akımsız banyo solüsyonunun ana bileşenleri nikel iyonları kaynağı, indirgeme ajanı, yardımcı ajanlar, partiküller ve akımsız kompozit kaplama için yüzey aktif maddelerin eklendiği banyo bileşenleri tablo 3.1'de gösterilmiştir. Akımsız NiP/B kompozit kaplamalar hazırlama fikri, akımsız nikel (fosfor veya bor) kaplamalarda katı partiküllerin ikincil fazını birlikte biriktirmek ve bunların homojenliğinden, sertliğinden, korozyon direncinden ve aşınma direncinden faydalanmaktır. İşlem, geleneksel indirgeme tekniğine benzer, ancak askıda partiküller içerir. Birlikte biriktirmenin etkinliği banyo kimyasına, partikül yapısına ve çalışma koşullarına bağlıdır. NiP/B matrisi ve birlikte biriken parçacıklar arasında hiçbir moleküler bağ yoktur (Delaunois ve diğ., 2019b).

Tablo 3.1: Akımsız kompozit banyo bileşenleri ve işlevleri (Delaunois ve diğ., 2019b).

Banyo Bileşenleri	İşlevleri
Metal Tuzu	Metal Kaynağı
İndirgeme Ajanı	Metal tuzunu indirgeyen elektron kaynağı
Kompleks Oluşturucu	Ni-P/B çökmesini engeller
Hızlandırıcı	İndirgeme ajanını etkinleştirir ve depozisyonu artırır.
Tamponlayıcı	Ph kontrolü
Stabilizör	Banyo ayrışmasını engeller.
Partikül	Seramik, Polimer, Karbon Esaslı Malzemeler
Yüzey Aktif Madde (Süfaktan)	Yüzeyin ıslanabilirliğini artırır. (Genelde kompozit malzemeler için tercih edilir.)

Biriktirme, bu kompozit kaplamaların aşınma direnci, yağlama özelliği ve oksidasyon direnci gibi özelliklerini geliştirir. Parçacıklar ve yüzey aktif madde ilavesi, akımsız kompozit kaplamaların ana spesifik bileşenleridir. Kompozit bir kaplama üretmek için banyo bileşenine: karbürler, nitrürler, oksitler ve karbon bazlı malzemeler eklenir. Partikül seçimi, kaplanacak yüzeyin tipine ve istenen özelliklere bağlıdır. Yüzey aktif maddeler genellikle alaşım matrisindeki partiküllerin homojen dağılımını desteklemek için kullanılır ve daha önce de belirtildiği gibi anyonik, katyonik veya noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılabilmektedir (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.2.2. Akımsız kaplama banyolarında süspansiyondaki partiküllerin stabilitesi

Akımsız nikel kaplamada partiküllerin başarılı bir şekilde biriktirilebilmesi için partiküllerin kaplama banyosunda süspanse edilmesi ve aglomerasyon içermemesi gerekmektedir. Bu nedenle, kaplama banyosundaki parçacıkların dispersiyonu, daha çok nano boyutlu parçacıklar için kompozitin akımsız kaplanmasında büyük bir endişe kaynağıdır (Necula ve diğ., 2007). Birkaç mikron büyüklüğünde olan parçacıklar, sirkülasyon, manyetik veya mekanik karıştırma ve ultrasonik ajitasyon gibi karıştırma yöntemleri ile süspansiyonda tutulabilir (Kuo, 2004; Xiang, Zhang, & Jin, 2001). Bununla birlikte, parçacıkların boyutu nanometre aralığına ulaştığında bunu başarmak daha zordur. Kompozit parçacık içeren elektrokaplama banyosunda da benzer problemlerle karşılaşmaktadır ve ultrasonik karıştırma ve yüzey aktif maddeler aglomerasyon problemine çözüm olarak önerilmiştir (Kuo, 2004). Ancak bu faktörler, kaplamadaki partikül miktarının düşmesine neden olabilmektedir.

3.2.3. Akımsız nano-kompozit kaplamalar

Birçok araştırmacı, partikül boyutunun akımsız nikel (fosfor veya bor) kompozit kaplamalar üzerindeki etkisini ve çoğunlukla nanopartikül eklemenin etkisini incelemeye büyük ilgi göstermektedir. Nanopartiküllerin matrise eklenmesi, ultra ince ve gözeneksiz birikimle sonuçlanır. Bu teknoloji, belirli özelliklere sahip nano yapıları kompozit malzemelerin ve kaplamaların elde edilmesine yardımcı oldu. Bu kaplama yöntemi, kaplanan alt tabakaların işlevsel yeteneklerini artırdı ve nano boyutlu sistemi sentezlemenin diğer yöntemlerinden daha avantajlı olduğu bulundu (Larson & Armstrong, 2013).

Öte yandan nano boyutlu partiküllerin akımsız nikelin büyümesinde mikro boyutlu partiküllere göre daha büyük etkisi olduğu gösterilmiştir (Sarret & Amell, 2006). Elektrokimyasal kaplamalara nano boyutlu katı parçacıkların eklenmesi, mühendislik endüstrilerindeki kaplama fırsatlarını genişletmek için önemli bir yaklaşımdır, çünkü çeşitli nanopartikül türleri, toplu muadillerinden çok farklı olan ayırt edici özelliklere sahiptir ve aynı zamanda kaplamaya, üstün işlevsellik sağlar (Z. H. Li, Wang, ve diğ., 2006). Nanopartiküller, mikron boyutlu partiküllere kıyasla metal matrisin büyüme mekanizmasını büyük ölçüde değiştirir ve birlikte birikme, partikül yapısına değil partikül boyutuna bağlıdır (Sarret ve diğ., 2006). Örneğin SiC nanopartiküllerinin,

mikropartiküllere göre daha yüksek kavitasyon erozyon direnci sağlamasına izin verdiği, ancak sistemin optimal kavitasyon erozyon direncine ulaşmak için hala bir son-ısıtım işlem gerektirdiği gösterilmiştir (Ranganatha ve diğ., 2010). Benzer şekilde, nano-çinko partiküllerinin akımsız kaplamalarda kullanılması, yüzey tekdüzeliği, homojenlik ve ayrıca nanokompozit kaplamaların sertlik ve korozyon özelliklerinde iyileşme ile sonuçlanmıştır (Shibli & Anupama, 2006). Magnezyum AZ31 alaşımı üzerindeki akımsız NiP/nano-TiN kaplamalar ikincil faz partiküllerinin eklenmesi ile gelişti, herhangi bir gözenek ve çatlak olmaksızın boyut olarak tek tip yoğun ince nodüller gösterdi ve aşınma direncini oldukça geliştirdi (Yu & Zhao, 2011).

3.2.4. Çok alaşımlı kompozit kaplamalar

Akımsız kaplama ile kompleks alaşımların (üç veya daha fazla bileşenli) hazırlanmasının mümkün olduğu ve bu yöntemin ilginç özellikler elde edilmesine olanak sağladığı bilinmektedir. Kaplamanın özelliklerini daha da geliştirmek için bu tür çoklu alaşımlara parçacıklar eklemek mümkündür. Daha önce literatürde aşağıdaki üçlü kompozitler rapor edilmiştir:

- Ni-B-P/PTFE: PTFE kaplama matrisine yağlayıcı olarak eklenmiş ve Ni-B-P çoklu alaşım kaplamanın sürtünme katsayısını düşürmüştür (Omidvar, Sajjadnejad, 2016b).
- Omidvar ve arkadaşları, Ni-B-P/grafit çok alaşımlı kompozit kaplamaların korozyon ve tribolojik özellikleri araştırmıştır. Ni-B-P kaplamaya eklenen grafit partiküllerin, uygun sürtünme önleyici ve aşınma önleyici özelliklere sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca Ni-B-P/grafit kompozit filmlerin korozyon direnci araştırılmış ve grafit birleşiminin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı bulunmuştur (Omidvar, Sajjadnejad, 2015).
- Seifzadeh ve arkadaşları, Ni-Co-P kaplamanın korozyon özelliklerini geliştirmek için, bu çoklu alaşım matrisine farklı oranlarda SiO_2 nanopartikülleri eklemiştir. Banyoda bulunan SiO_2 partikülleri kaplama oranını arttırmıştır. Ayrıca kaplamada bulunan SiO_2 , kompakt bir kaplama oluşturması nedeniyle Ni-Co-P kaplamalara göre daha üstün korozyon direnci göstermiştir (Seifzadeh & Hollagh, 2014).

- Lee ve arkadaşları, akımsız yöntem kullanarak, alüminyum yüzeyine Ni-Cu-P/nano-grafit kompozit kaplama üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kaplama matrisine eklenen nano-grafit, kaplama sertliğini, iletkenliğini ve korozyon direncini arttırdığını göstermektedir. Ayrıca kaplamaya eklenen grafit daha iyi yapışma sağlamıştır. Bu kaplamaların iletkenlik ve iyi korozyon özellikleri nedeniyle, PEM yakıt hücrelerinin bipolar plakalarında potansiyel uygulamalarda kullanılabileceğini önerilmiştir (Lee, 2012).
- Yucheng ve arkadaşları, çelik matris üzerine, Ni-Cu-P kaplamalara, karbon nanotüp ekleyerek kompozit malzeme oluşturmuş ve bu kaplamaların özelliklerini karakterize etmişlerdir. Kaplamadaki optimum seviyedeki *CNT* içeriği kaplama sertliğini arttırmıştır. Ayrıca Ni-Cu-P/*CNT* kompozit kaplamaların korozyon direnci, Ni-Cu-P kaplamalarinkine kıyasla çok daha iyidir (Yucheng ve diğ., 2008).
- Balaraju ve arkadaşları, çelik yüzeyine, akımsız Ni-W-P alaşım matrisine Al_2O_3 partikülleri ekleyerek kompozit kaplamalar oluşturmuştur. Kompozit kaplamaların düz Ni-W-P tortularına kıyasla daha iyi termal stabilite ve daha iyi mikrosertlik değeri ortaya çıkarmıştır (Balaraju & Rajam, 2010).
- Ranganatha ve arkadaşları, üçlü Ni-W-P ve WS_2 nanokompozit kaplamaları, akımsız kaplama tekniği kullanılarak düşük karbonlu çelik üzerine elde edilmiştir. WS_2 nanopartiküllerinin Ni-W-P alaşımlı kaplamaya dahil edilmesi, sürtünme katsayısını düşürmüş ve ayrıca kaplamanın korozyon direncinin daha da iyileştirilmesine yardımcı olmuştur (Ranganatha ve diğ., 2012).

3.2.5. Çok alaşımlı kompozit kaplamalara eklenen partiküller

Akımsız nikel kaplamalara farklı tipte partiküller eklemek mümkündür. Banyoya eklenen partiküllerin doğasına ve boyutuna bağlı olarak kaplamanın aşınma, sertlik, korozyon gibi çeşitli özellikleri iyileştirilebilmektedir. Örneğin, sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi istenen bir kaplamaya eklenen iki tip partikül türü vardır. İlk partikül elmas, karbür ve nitrür gibi sert parçacıkların eklenmesidir. Sert parçacıklar, elde edilen kaplamanın sürtünme direncini arttıracaktır. İkinci partikül türü ise PTFE, grafit gibi yağlanma özelliği sağlayan malzemelerin kaplama matrisine

eklenmesidir. Yağlayıcı partiküller ise kaplamanın kayganlaştırıcılığını arttıracak, bu da sürtünme direncinde bir artış sağlayacaktır (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.2.5.1. Karbon bazlı partiküller

Karbon bazlı partiküller, akımsız kaplamalara eklenen en geniş malzeme grubudur. Bu parçacıklar, grafitten nanotüplere ve karbon bileşiklerinden polimerlere kadar pek çok karbon biçiminden hemen hemen herhangi birini alabilir.

Saf Karbon

Saf karbon, yalnızca karbondan yapılan tüm malzemeleri kapsar. Bu nedenle kimyasal bileşimde değil, yalnızca şekil ve yapı bakımından farklılık gösterirler. Üç tür saf karbon malzeme, nanotüpler, fullerenler ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren grafit, elmas ve grafen bazlı malzemelerdir (Delaunois ve diğ., 2019b).

Grafit

Akımsız nikel grafit birleşimini bildiren ilk çalışma Izzard ve arkadaşları tarafından 1987'de yayınlanmıştır (Izzard & Dennis, 2017). Ticari bir akımsız nikel solüsyonunda 2 ve 6 µm partiküllerin eklendiğini bildirdi. Bu kaplamalar için düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı elde edilmiştir. Akımsız nikel-fosfor-grafit kaplamaların kaplama oranı nispeten sınırlıdır, ancak filmler iyi bir yapışma direnci gösterir. 400 °C'de 1 saat yapılan ısıtma işlemi ile sertlik artırılabilir (Mohtar & Ahmad, 2013).

Isıl işlem görmüş, akımsız nikel-fosfor-grafit kompozit kaplamalar, Tablo 3.2'de gösterildiği gibi NiP'ye kıyasla önemli ölçüde azaltılmış aşınma oranı ve sürtünme katsayısı sunmuştur (Chen ve diğ., 2002a). Isıl işlem nedeniyle karşılaşılan yapı değişiklikleri, parçacık içermeyen kaplamalarda gözlemlenenlere benzerdir: başlangıçta amorf nikel matrisi, ısıtma sırasında kristalleşir (Wu ve diğ., 2006).

Tablo 3.2: Farklı karbon bazlı partiküllerinin kaplamadaki sürtünme ve aşınma özellikleri (Chen ve diğ., 2002a).

Numune	200 °C'de ısıtma işlemi (1 saat)		200 °C'de ısıtma işlemi (2 saat)	
	Ağırlık Kaybı (mg)	Sürtünme Katsayısı	Ağırlık Kaybı (mg)	Sürtünme Katsayısı
Ni-P	32.4	0.102	15.6	0.090
NiP/SiC	8.5	0.124	3.5	0.097
Ni/grafit	10.4	0.077	4.3	0.067
NiP/CNT	6.2	0.063	2.6	0.061

Akımsız nikel-fosfor-grafit kompozit kaplamaların geliştirilmiş aşınma davranışı, malzemenin yüzeyinde grafit açısından zengin bir film oluşumuna bağlanmıştır (Liu & Hu, 2006). Akımsız NiP kaplamaların sertliğinin grafit partiküllerinin eklenmesiyle azaldığına dikkat etmek önemlidir (Wu ve diğ., 2006).

Grafen Esaslı Malzemeler

Grafen bazlı malzemeler, grafit dışında, kristal yapısı grafen levhalara dayanan tüm malzemelerdir: grafen, indirgenmiş grafit oksit (rGO) ve karbon nanotüpler (CNT'ler). Akımsız nikel kaplama matrislerine eklenmesi yeni bir gelişmedir.

Tamilarasan ve ark. çelik alt tabakalar üzerinde akımsız NiP-rGO kaplamaları inceledi ve 50 mg/L rGO banyosu konsantrasyonu ile kaplanan kaplamalar için rGO partiküllerinin eşit bir şekilde dağıldığını bildirdi. Banyodaki rGO konsantrasyonundaki artış, yüzey heterojenliğinde değişikliklere ve kaplama matrisinde genişlemiş nodül boyutlarına neden oldu. Kaplama banyosundaki rGO konsantrasyonundaki artışla genişleyen nodüler yapılar yüzeyde ayırt edilir hale gelmiştir. Kaplamanın korozyon, aşınma direnci ve sürtünme katsayısının optimum konsantrasyondaki rGO partiküllerinin içeriğinden güçlü bir şekilde etkilendiğini bildirmişlerdir (Tamilarasan ve diğ., 2017).

Diğer yazarlar, akımsız NiP kaplamalarda grafen partiküller eklemiş ve akımsız nikel göre benzer bir kristal yapı elde etmişlerdir. Ancak Ni-P kaplamaya grafen ilavesi ile pürüzlü bir yapı elde edilmiştir. Grafen ve rGO'nun mekanik özellikler üzerindeki etkisi, içerikle birlikte gelişiyor gibi görünüyordu: Sertlik, düşük düzeyde partikül ilavesi için artırılmış, ancak daha yüksek partikül içeriği ile azalmıştır (Tamilarasan ve diğ., 2017). Korozyon ve aşınma direnci, partiküllerin eklenmesiyle iyileşti ve kompozit kaplamalar ısıtılma, NiP kaplamalara benzer şekilde yanıt verdi (Uysal, 2019). Bununla birlikte, grafen ilaveleri, grafen içermeyen akımsız nikel kaplamalar için geçerli olmayan ısıtılma işleminden sonra korozyon direnci seviyesini korumaya izin verdi (Sadhira ve diğ., 2014). NiP-CNT kompozitinin sürtünmesi ve aşınması, Tablo 3.2'de gösterildiği gibi NiP ve diğer kompozitlerden çok daha düşük kütle kaybına (6,2 mg) ve sürtünme katsayısına (0,063) sahiptir. CNT'lerin mükemmel yağlama ve mukavemeti sayesinde geliştirilmiş mekanik özellikler elde edilir (Alishahi, 2012).

Arai ve arkadaşları, akımsız yöntem ile üretilen NiP-çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kompozit ve saf-nikel kaplı MWCNT'nin manyetik özelliklerini araştırdı.

Saf nikel kaplı MWCNT çökeltisinin mikro yapısının NiP/MWCNT kompozitinkinden nispeten daha az pürüzsüz olduğu ve daha yüksek manyetizasyon ve zorlayıcılığa sahip olduğu bulundu. Isıl işlem sonrası, saf nikel kaplamanın yüzey pürüzlülüğü önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Arai ve diğ., 2010).

3.2.5.2. Karbürler

Karbürler sert malzemeler olarak bilinir. Bu nedenle kaplama sertliğini arttırmak için tıpkı elmas gibi akımsız nikel kaplamalara ilave edilebilirler. Daha önce akımsız kaplamalarda silisyum karbür, titanyum karbür (Z. H. Huang, Zhou, 2019), bor karbür (Araghi & Paydar, 2013) ve tungsten karbür (H. Liu ve diğ., 2016) takviye olarak kullanılmıştır.

Franco ve arkadaşları, takviye SiC parçacıklarının değişen konsantrasyonları ile kompozit NiP-SiC birikintisinin yüksek test sıcaklığında aşınma davranışına odaklanmıştır. Ni-P kaplama matrisine silisyum karbür ilave edilmesiyle kaplamaların aşınma oranlarında azalma gözlenmiştir. Isıl işlem, takviye partiküllerinin ve matrisin daha iyi bağlanması nedeniyle aşınma direncini daha da arttırmıştır (Franco, ve diğ., 2016).

Akımsız NiP kaplamalara dahil edilen diğer karbürler arasında, bor karbürün (B₄C) kaplanmış ve ısıl işlem görmüş koşullarda kaplamaların sertliğini, aşınma direncini, elastik modülünü ve kırılma tokluğunu artırdığı bildirilmiştir. Ancak partiküllerin varlığından dolayı kaplamaların sürtünme katsayısı artmıştır (Franco ve diğ., 2016; Georgiza, 2017).

Huang ve arkadaşları, titanyum karbür takviyesini, akımsız kaplamalara güçlendirici parçacık olarak eklemişlerdir. Kompozit kaplamalar, modifiye edilmemiş bir yapı sunmuş, sertliği artırmış, aşınmayı önemli ölçüde azaltmış ve standart akımsız nikel kaplamalara benzer şekilde ısıl işleme yanıt vermiştir. Korozyon direnci üzerindeki etkisi ise sınırlıydı. Bu tür kompozit kaplamaların özellikleri, kaplama sırasında yüzey aktif maddelerin kullanımından oldukça fazla etkilenebilmektedir (Huang ve diğ., 2019).

Akımsız NiB kaplamalara karbürlerin dahil edilmesine ilişkin çalışmalar, zengin bir kompozit kaplama yöntemi yelpazesinin geliştirildiği akımsız NiP kaplamalara kıyasla nispeten daha az çeşitlidir. SiC parçacıkları, sterik stabilizasyon yoluyla yüzey aktif

madde kullanılarak akımsız NiB kaplamalarla birlikte biriktirildi ve bunların eklenmesi, aynı anda korozyon ve sertlik davranışını iyileştirme eğilimi gösterdi. Nanokristal fazın bir göstergesi olan kompozit olmayan tortuların karnabahar benzeri yapısı SiC partiküllerinin varlığında daha nodüler hale gelir çünkü kaplama gelişimi sırasında çekirdeklenme merkezleri olarak hareket edebilirler. Gömülü SiC parçacıkları, korozyona eğilimli metalik alanı azaltır, böylece kompozit olmayan NiB kaplamalar tarafından sağlanan korozyon bariyer etkisini artırır (Georgiza ve diğ., 2017).

3.2.5.3. Polimerler

Akımsız nikel kaplamalarda polimer malzeme olarak genellikle PTFE kullanılmaktadır. Bu parçacıkların eklenmesinin mantığı, mükemmel sürtünme özellikleri sağlaması ve dolayısıyla aşınmanın azalmasına yol açmasıdır. Akımsız NiP-PTFE kaplamalar aslında ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılan birkaç akımsız nikel kompozit kaplamadan biridir.

PTFE'in akımsız NiP'ye dahil edilmesine bağlı olarak kaplama düşük sürtünme ve aşınma sunar (Shaffer & Rogers, 2007). Ayrıca, akımsız NiP'nin korozyon direnci PTFE ilavesiyle arttığı bildirilmiştir (Zhao & Liu, 2005).

Akımsız NiB kaplamalarda ve üçlü Ni-P-B alaşımlarında PTFE ilavesi ile ilgili sadece birkaç çalışma vardır (H. Omidvar ve diğ., 2016b). Akımsız NiB'nin morfolojisi, PTFE'nin varlığıyla gerçekten değişmez, ancak parçacıklar yüzeyde görülebilir. Akımsız NiB'nin sürtünme katsayısı, PTFE'nin birleştirilmesiyle önemli ölçüde azaltılır. Akımsız Ni-P-B/PTFE kompozitlerinde aşınmada önemli bir düşüşün eşlik ettiği benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Omidvar ve diğ., 2016a).

3.2.5.4. Nitrürler

Nitrürler, sertliği ve aşınma direncini artırmak amacıyla, karbür partiküllerinin ilaveleri gibi benzer takviye mekanizmalarıyla, güçlendirici partiküller olarak akımsız nikel esaslı kaplamalara eklenebilir.

Silisyum nitrür, bu grubun akımsız nikel kaplamalara eklenebilecek en popüler malzemesidir. Wang ve arkadaşları, magnezyum alaşım numune üzerinde akımsız teknikte hazırlanan NiP-Si₃Ni₄ kompozit kaplamaların davranışını gözlemledi, bu da

kristalin bir bileşenin amorf NiP matrisine indirgenebileceğini doğruladı. Çalışma, Si_3Ni_4 partiküllerinin kaplamaya dahil edilmesinin (banyoda 1,5 g/L) yüzey morfolojisini ince bir nodüler mikro yapı ile önemli ölçüde değiştirdiğini, gözeneklilik olmadan kompakt ve pürüzsüz olduğunu ayrıca mekanik özelliklerini de iyileştirdiğini bildirdi (S. Wang ve diğ., 2015).

Yu ve arkadaşları, magnezyum alaşımı üzerindeki akımsız NiP-nano-TiN kaplamaları incelemiş ve ikincil faz partiküllerinin eklenmesinin, herhangi bir gözenek ve çatlak olmaksızın boyut olarak tekdüze yoğun ince nodüller tane gösterdiğini ve aşınma direncini oldukça iyileştirdiğini bildirmiştir (Yu ve diğ., 2011). Akımsız NiP kaplamalara TiN partiküllerinin eklenmesi, birikme oranının ve sertliğin artmasına ancak vasat bir korozyon özelliklerine yol açtığını bildirilmiştir (Mafi ve diğ., 2011).

Literatürde, akımsız nikel bazlı kompozitlerde bor nitrürler de eklenmiştir. Çoğu çalışma, grafitinkine benzer şekilde yağlama özellikleri sunan altıgen bor nitrürlere odaklanmıştır. Kaplama banyosundaki bor nitrür parçacıklarının eklenmeleri kaplama hızını azaltacaktır. Standart kaplamalarla karşılaştırıldığında BN eklenen akımsız NiP kaplamaların sürtünme katsayısı düşüktür (León & Hintermann, 2005; Ranganatha, 2017). Kaplamalar ayrıca yüksek sıcaklıkta ilginç bir aşınma davranışı sergiler. Altıgen bor nitrür partiküllerinin, kaplamaya katı yağlayıcı özellikler kazandırırken, bazı yazarlar tarafından sertliği ve korozyon direncini de artırdığı bildirilmiştir (Ranganatha & Venkatesha, 2017). Bununla birlikte, diğer yazarlar, heksagonal bor nitrür partiküllerinin birleşmesinden dolayı sertlikte hafif bir düşüş olduğunu bildirmiştir (Hsu & Wang, 2015).

3.2.5.5. Oksitler

Literatürde, oksit parçacıklarının, akımsız nikel kaplamaların geliştirilmesi için birkaç yararlı özellik sunabilmiştir; sertlik, korozyon direnci, kendi kendini iyileştirme özellikleri, katalitik özellikler vb. Bu nedenle, yıllar boyunca akımsız nikel kaplamalara çeşitli tipte oksit parçacıkları dahil edilmiştir.

TiO_2 'nin kaplamaya dahil edilmesi yüzey morfolojisini önemli ölçüde değiştirdi ve korozyon direncini artırdı (Tamilarasan ve diğ., 2015).

TiO_2 nanopartiküller, akımsız Ni-Zn-P üçlü alaşımında da kullanıldı. Birlikte biriken partiküller, yapıyı ve faz dönüşüm davranışını etkilemedi, ancak 400 °C sıcaklıkta

ısıtılan tortularda kararlı fazlar belirlendi. Elektrokimyasal ölçümler, tavllanmış Ni-Zn-P- TiO_2 kaplamaların Ni-Zn-P kaplamalara kıyasla iyi bir korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir (Ranganatha ve diğ., 2010).

Alüminyum oksit parçacıklarını da akımsız nikel kaplamalara kolaylıkla eklenebilmektedir. Karthikeyan ve arkadaşları indirgeyici madde konsantrasyonunu değiştirerek çelik yüzeyler üzerine akımsız NiP- Al_2O_3 kaplamaları hazırlamış ve kaplamaların çökme hızı ve yüzey pürüzlülüğünün sodyum hipofosfit indirgeyiciden oldukça etkilendiğini bildirmiştir. Sodyum hipofosfitte bir artışla Ni, amorf faz oluşturur ve sonuç olarak kaplamanın mikro sertliği azalır. Morfoloji, herhangi bir gözenek ve çatlak olmaksızın nano-alümina partiküllerinin homojen bir dağılımını gösterdi ve aşınma direncini oldukça geliştirdi (Hamzah B Uno, 2008). Balaraju ve diğerleri, akımsız Ni esaslı alaşıma alümina parçacıkları ekleyerek, kaplamanın aşınma oranında azalma ve geliştirilmiş korozyon direnci elde etmişlerdir (Balaraju ve diğ., 2006).

Silisyum dioksit parçacıkları, NiP kaplamalarının aşınma davranışı üzerinde gözlemlenebilir bir etkiye sahipti. NiP-SiO₂ kompozit kaplamaların aşınma direncini belirlemek için NiP kaplama matrisine SiO₂ parçacıkları eklemiş ve bu kaplamaların ısıtılma işlemi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, mikro sertlik ve aşınma direncinde önemli bir iyileşme olduğunu göstermiştir. 400°C'de ısıtılma işlemi, kompozit yapıda bir değişikliğe yol açtı. Bu, büyük ölçüde indirgenmiş SiO₂ nanopartiküllerin takviye edici etkisinden ve 400°C'de tavllanmış kompozit kaplamada sert Ni_3P fazının güçlendirici etkisinden kaynaklanabileceğini bildirmiştir (Dong ve diğ., 2009).

Bunların dışında, üstün sertlik özelliklerine sahip kaplamalar için refrakter metal oksitler de literatürde bildirilmiştir. ZrO_2 nanopartikülleri, akımsız kaplama banyosuna eklenerek Ni-P matrisine indirgenmiş ve bunun sonucunda 1045 HV mikro sertliğe ulaşılmış ve aşınma direncini arttığını kanıtlanmıştır (Chen ve diğ., 2011).

3.3. Akımsız Çok Alaşımlı Ni-W-P Kompozit Kaplamalar

Akımsız Ni-P kaplamaların yüzey özelliklerini daha fazla geliştirmek için farklı metaller eklenerek üçlü ve bazen dördümlü alaşım kaplamalar oluşturmak mümkündür. Özellikle Ni-P esaslı kaplama banyosuna ilave edilen sodyum tungsten (W) ile üçlü alaşımlar oluşturulmuş ve kaplamadaki tungstenin varlığı, yüksek sertlik ve yüksek

erime noktası sergilediği için önemli ölçüde dikkat çekmiştir (Chen ve diğ., 2008b; Lu & Zangari, 2003). Ayrıca banyodaki sodyum tungsten miktarının artması ile P oranı düşmüş, kaplama oranı arttırmış ve kristalin boyutunu küçültmüştür. (Liu ve diğ., 2015) Kaplamanın tungsten ve fosfor içeriğini ayarlamak için en önemli parametre pH'tır: yüksek pH seviyesi fosfor içeriğinde azalmaya, tungsten içeriğinde ise bir artışa neden olmaktadır (Chen ve diğ., 2006). Ayrıca kompleks oluşturucu türü ve miktarı da kaplama matrisine giren W ve P miktarını etkilediği bildirilmiştir (Wang ve diğ., 2020).

Akımsız Nikel esaslı kaplamalara istenen kaplama özelliklerine göre partikül ekleyerek kompozit kaplama oluşturmak mümkündür. Kaplama banyosuna eklenen partiküllerin tane boyutu ve doğasına bağlı olarak kaplamaların aşınma, sertlik, korozyon gibi yüzey özellikleri iyileştirilebilmektedir. Kaplama matrisine karbon esaslı malzemeler (Chen ve diğ., 2002b), karbürler (Serin ve diğ., 2015), nitrürler (Hsu ve diğ., 2015), oksitler (Yang ve diğ., 2011) ve hatta polimerleri (Omidvar ve diğ., 2016a) takviye olarak eklemek mümkündür.

Daha önce akımsız Ni-W-P matrisine PTFE, CNF, MoS_2 ve B_4C takviyeleri eklenmiştir. Daha önceki çalışmalarda Ni-W-P matrisine Al_2O_3 partikül takviyeleri eklenmiş fakat bu çalışmalar yüzeysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmada detaylı bir şekilde aşınma, sertlik, sürtünme ve korozyon özellikleri incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Ren ve arkadaşları çalışmalarında Ni-W-P matrisine PTFE eklemiş ve kaplama davranışlarını incelemişlerdir. Kaplamadaki teflon miktarının artışı ile indirgenme oranı artmış, kaplama sertliğinin düştüğü, PTFE içeriğin artışı ile anti-kirlenme özelliğinin iyileştirildiği bildirilmiştir. (Cheng, 2019)

Abdulkadir ve arkadaşları çalışmalarında Ni-W-P banyosunda farklı oranlarda sodyum tungsten miktarı kullanmış ve ayrıca çoklu alaşım matrisine karbon nanofiber ekleyerek kaplamadaki sodyum tungsten miktarının ve CNF'nin etkisi incelemişlerdir. Banyodaki sodyum tungsten ve CNF miktarının artışı kristalin boyutunu küçültmüştür. Kaplamadaki tungsten içeriğinin artışı daha ince nodüler ve pürüzsüz bir yapı sağlamış, kaplama kalınlığını arttırmıştır. CNF içeriğindeki artış ile kaplama kalınlığı azalmıştır. Kaplamalardaki W ve CNT miktarındaki artış ile kaplamaların sertliğinin arttığı, sürtünme katsayısının ise düştüğü bildirilmiştir. (Akyol ve diğ., 2018)

Ni-W-P üçlü alaşım kaplamalarına dahil edilen MoS_2 , yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı bir davranış sergilemiş ve bunun sonucunda kaplamaların aşınma direncini iyileştirildiği bildirilmiştir (Szczygiel ve diğ., 2008). Üçlü alaşımlara eklenen B_4C ise sertlikte bir artışa, korozyonda ise düşüşe neden olmuştur. Bu korozyon dayanımındaki düşüş kompozit kaplamaların homojensizliğine ve iç gerilimine bağlanmıştır (Araghi & Paydar, 2013).

3.4. Akımsız Kompozit Kaplamaların Avantajları ve Özellikleri

Kompozit kaplamalar, yapısal bileşenlerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Havacılık malzemelerinin çoğu, tribolojik, termal ve mekanik faktörlerin bir kombinasyonu ile vurgulanır. Bu koşullarda, malzemelerdeki kompozit kaplama, çevreye karşı daha iyi yüzey koruması sağlayabilir. Akımsız kompozit kaplama, metaller, seramik, cam, plastik ve benzeri herhangi bir malzeme üzerinde elde edilebilir. Akımsız kaplama yöntemi şeklindeki özellikleri sunabilmektedir (Delaunois ve diğ., 2019b).



Şekil 3.1: Akımsız kompozit kaplama yönteminin sunduğu özellikler (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.4.1. Fiziksel Özellikler

3.4.1.1. Yoğunluk

Kompozit kaplamaların, kaplama yoğunluğu, eklenen partikül yüzdesindeki bir artışla azalır. Örneğin literatürde, NiP ve NiB yoğunluğu ortalama 8.3 g/cm^3 olmasına karşı

NiP-Si₃Ni₄ içeren kaplamanın ortalama yoğunluğu 7.34 g/cm³'tür. Takviye yoğunluğuna göre, kaplama yoğunluğu ve mekanik özellikler değişmektedir (Matik, 2016).

3.4.1.2. Yüzey pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü, aşınma direncini belirlemek için temel parametrelerden biridir, çünkü bu işlem sırasında doğrudan metal yüzeyi temas eder, bu da sürtünmeye karşı daha iyi direnç sağlar (Balaraju ve diğ., 2003). Akımsız kaplama ile hazırlanan malzemelerin yüzey özelliklerini etkileyen birçok faktör vardır.

1. Sert veya yumuşak partiküllerin eklenmesi,
2. Islatma Ajanları,
3. Kaplamadaki Alaşım Elementleri,
4. Yüzey İşlemleri,
5. İnhibitörler vb.

Parçacıkların alaşım kaplamalara eklenmesi, kaplama bileşimini değiştirir. Böylece, farklı yüzey pürüzlülük parametreleri ve farklı görünüm elde edilir. Kaplamadaki fosfor içeriği arttığında, pürüzlülük azalır ve parlak görünüm elde edilir (Alirezaei ve diğ., 2007) Birçok araştırma sonucu, akımsız kaplamaların ısıtma işlemi ile, yapının amorf halden kristal hale geçerek kaplama yapısının değiştirebileceği sonucuna varılmıştır (Apachitei ve diğ., 2002). Yüzey pürüzlülüğü, kaplamalar için olumsuz bir özelliktir, çünkü sürtünme ve aşınmaya neden olur. Bununla birlikte kaplamanın kaynaklanabilirliğini de arttırabilmektedir. Genel olarak, akımsız kaplamalar çok iyi bir yüzey kalitesi üretir, çünkü parçacıklar arasındaki boşlukları doldurmak yerine biriktirme için yüzey profilini takip eder (Sahoo & Das, 2011). Pürüzlülüğü daha da azaltmak için, NiP ve NiB katmanlarına çift katlı kaplamalar veya üç alaşımlı kaplamalar hazırlanabilmektedir. Ayrıca, pürüzsüz bir yüzey daha iyi korozyon dayanımı sağlar.

3.4.2. Mekanik özellikler

3.4.2.1. Mikrosertlik

Kompozit kaplamaların mikro sertliği, parçacıkların varlığından açıkça etkilenir. Sertliği matristen farklı olan parçacıklar akımsız nikel alaşımlara eklendiğinde, elde edilen kompozitin sertliği matrisin sertliği ile parçacıkların sertliği arasında bir değer alır. Örneğin, elmas ve silisyum karbür gibi sert parçacıklar akımsız nikel kaplamaların sertliğini artıracak, PTFE veya grafit gibi yumuşak parçacıklar sertlikte bir azalmaya yol açacaktır (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.4.3. Tribolojik özellikler

3.4.3.1. Sürtünme

Sürtünme, hareketi kısıtlayan iki nesne arasındaki kuvvettir ve yönü nesnenin hareketinin tersidir. Tribolojideki en zor sınırlama, yüksek sıcaklıklarda daha az sürtünmeyi elde etmektir. Yüksek sıcaklıkta katı yağlayıcılar kadar ümit eden bazı oksitler, molibdatlar ve florürler vardır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanım için tek bir katı yağlayıcı mevcut değildir. Kompozitlerde iki veya daha fazla katı yağlayıcı eklenmesi yüksek sıcaklıklardaki sürtünmeyi azaltmıştır. Peterson ve arkadaşları, nikel kaplama matrisine, grafit ve MoS_2 gibi katı yağlayıcılar eklemiş ve 600 °C'de bile asgari sürtünme gücü üretmiştir (Peterson ve diğ., 2008).

Sürtünme katsayısı, alaşım türü, takviye parçacıkları, ısıl işlem gibi parametrelerden etkilenmektedir. Uysal ve arkadaşları, akımsız kaplama banyosuna ilave edilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun sürtünme davranışı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Sürtünme katsayısı, kaplama banyosundaki yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artışla azalmıştır. Ek olarak, yüzey aktif madde daha yumuşak, düşük gözenekli ve düzgün yüzeyler üretmeye yardımcı olmaktadır (Uysal ve diğ., 2016).

3.4.3.2. Aşınma

Akımsız kaplamalar, mükemmel aşınma direncinden dolayı birçok uygulamada tercih edilmektedir. Literatürde, kaplamaların sürtünme katsayısını azaltmak ve aşınma direncini arttırmak için Ni esaslı kaplamalara Al_2O_3 , SiC ve $PTFE$ gibi parçacıklar

eklenmiştir. Çoğu akımsız nikel esaslı kompozit kaplamalar aslında aşınma direncini arttırmaya ve sürtünme katsayısını azaltmaya yönelik birer uygulamadır (Delaunois ve diğ., 2019b). Akımsız nikel kompozit kaplamalar tarafından karşılaşılabilecek farklı aşınma türleri aşağıdaki gibidir:

Adhesif Aşınma: Temas eden katı yüzeyler arasındaki lokalize bağ nedeniyle aşınma, iki farklı yüzey arasında malzeme transferine veya her iki yüzeyden de kayba neden olur. Adhesif aşınma, abrazif aşınma kadar yaygın değildir ve benzer malzemeler yağlama olmadan birbiri üzerinde kaydığında indüklenir. Bu tip aşınma, bir yük altında temas eden yüzeyler ile çıkıntıların teğetsel olarak kesilmesi ile lokal soğuk kaynakların oluşmasını içerir. Akımsız Ni-P, aşınma direncini arttırmak için elmas parçacıkları ile birleştirilmiştir ve birçok potansiyel endüstriyel uygulamaya sahiptir. Kayma hareketi sırasında, başlangıçta, sert parçacıklar alt tabakadan çıkıntı yapar, kayma mesafesini daha da artırır, alt tabakanın yüzeyini pürüzsüzleştirir ve aşınma oranını azaltır (Radhika & Nivethan, 2018).

Abrazif aşınma: Sert parçacıklar nedeniyle oluşan aşınma türüdür. Bu sert parçacıklar silisyum karbür ve alüminyum oksit gibi aşındırıcılar, toz parçacıkları veya kum gibi doğal olarak oluşan partiküller olabilir. Wang ve arkadaşları, partikül boyutunu mikron seviyesinde değiştirerek NiP alaşımlı kaplama ile elmas partikül ilavesini inceledi. Sonuçlar, sürtünme ve aşınma direncinin, parçacık boyutlarının artmasıyla önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir (Wang ve diğ., 2018).

Yüzey Yorulma Aşınması: Yorulma aşınması, malzeme yorgunluğundan kaynaklanan kırılmadan kaynaklanır. Tekrarlanan temas döngülerinden sonra oluşan aşınmaya yorulma aşınması denir. Zhou ve arkadaşları, kompozit kaplamadaki yorgunluk aşınmasını inceledi ve sert parçacıkların takviyesinden kaynaklanan iç gerilmeye bağlı olarak yorulma aşınması gözlenmiştir (Zhou, Jia, 2016).

Oksidasyon Aşınması: Çoğu malzeme yüzeyinde oksit katmanları vardır. Malzeme özelliğine bağlı olarak, katman kalınlığı değişebilir. Bu oksit tabakası, yüzeyin metalden metale temasını önleme eğilimindedir. Bununla birlikte, yük daha yüksek olduğunda, oksit tabakaları sürtünme sırasında kazınır ve böylelikle metal-metal teması arasında kalan oksit parçacıkları yapışkan aşınmaya neden olur (Alirezai ve diğ., 2007).

Aşınmayı azaltmak için genellikle akımsız nikel kompozit kaplamalarda sertliğin artırılması (sert parçacıkların eklenmesiyle) veya grafit ve PTFE gibi katı yağlayıcı olarak yumuşak parçacıklar kaplama matrisine dahil edilmektedir. Bazı durumlarda hem sert hem de yağlayıcı parçacıklar matrise eklendiğinde, tek bir kaplamada üstün özellikler sağlanabilmektedir (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.5. Akımsız Nikel Esaslı Kompozit Kaplamaların Uygulama Alanları

Akımsız nikel esaslı kompozit kaplamalar, homojen dağılım ve değiştirilebilir kaplama kalınlığı sebebiyle birçok mühendislik alanında yaygın kullanıma sahiptir. Nikel esaslı akımsız kaplamalar sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi yüzey özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca prosedür akımsız bir yöntem olduğu için iletken olmayan yüzeylerin kaplamasına olanak sağlamaktadır. Sonuç olarak, akımsız nikel kaplamalar, düzgün bir tortunun elde edileceği uygulamalarda, aşınma ve sürtünmeye karşı bir bariyer olarak kullanılır. Tablo 3.3'te akımsız kaplamaların bazı uygulama alanları verilmiştir.

Korozyon, günümüzde endüstriyel durumlarda mühendislerin karşılaştığı en büyük sorunlardan biridir. Korozyona karşı bariyer olarak kullanılan birçok metalik kaplama doğal olarak gözeneklidir ve bu nedenle baz metal için zayıf koruma sağlamıştır. Genel olarak, yüksek fosforlu, düşük gerilimli akımsız nikel esaslı kaplamalar gözeneklilik problemini büyük ölçüde ortadan kaldırmıştır.

Tablo 3.3: Akımsız Nikel esaslı kaplamaların bazı uygulama alanları.

Sektör	Kullanılan Bölüm
Otomotiv	Miller, dişliler, amortisörler, fren pistonları, ısı alıcıları.
Havacılık	Roketler ve uydular, valfler, pistonlar, miller.
Kimyasal işleme	Karıştırma bıçakları, filtre üniteleri, pompa gövdeleri, çarklar.
Petrol ve gaz	Valf bileşenleri, boru bağlantı parçaları, variller, pompalar, paketleyiciler..
Plastik üretimi	Enjeksiyon kalıpları, plastik bileşenler, silindirler, ekstrüderler.
Tekstil	Makine parçaları, dişli kılavuzlar, baskı silindirleri..
Gıda ve ilaç	Gıda kalıpları, gıda işleme makine bileşenleri.
Elektronik	Konnektörler, metal ambalajlar, muhafazalar, pil bileşenleri.

3.5.1. Havacılık uygulamaları

Akımsız Nikel esaslı kompozit kaplamalar, havacılık endüstrisindeki kullanımı artarak devam etmektedir. Uçak motorlarında, türbin veya kompresör kanatları, maruz kaldıkları aşındırıcı ortama karşı korumak için akımsız nikel esaslı kaplamalar kullanılmaktadır (Sussman-Fort & Jarry, 1998).

Alüminyum, yoğunluğu ve dolayısıyla hafifliği nedeniyle havacılık uygulamalarında mühendisler tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar, sertlik, aşınma direnci, korozyon koruması ve lehimlenebilirlik özellikleri sağladığından dolayı alüminyumun doğal özelliklerini tamamlar. Piston kafaları, havacılık endüstrisinde alüminyum ve akımsız nikelin başarılı kombinasyonuna iyi bir örnektir. Alüminyumun hafifliği pistonun daha verimli çalışmasını sağlarken, akımsız nikel pistonun kullanım ömrünü uzatan bir aşınma direnci sağlar. Uçak motorlarının ana milleri, dayanıklı yatak yüzeyleri sağlamadığı için akımsız nikel ile kaplanmaktadır (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.5.2. Otomotiv uygulamaları

Otomotiv endüstrisi, dişliler, ısı emiciler ve yakıt enjektörleri gibi bileşenleri kaplamak için kullanıldığında akımsız nikel kaplamaların homojenlik özelliğinden yararlanır. Dişlilerde istenen kaplama kalınlıklarına akımsız yöntem kullanarak kolayca ulaşılabılırken, elektrodpozisyon kaplamada uygun toleransları sağlamak için daha fazla işlem gerektirmektedir. Akımsız nikel, önemli aşınma direnci ve bir dereceye kadar korozyon dayanımı sağladığı için yakıt enjektörlerinde de kullanılmaktadır. Zamanla bu aşınma ve korozyonun sonucu, enjektör deliğinin genişletilmesine neden olabilir. Bu genişleme gerçekleştikçe, motorun beygir gücü tasarım kriterlerinin ötesinde artacak ve bu nedenle üreticinin garanti yükümlülüğünü artıracaktır. Akımsız nikel esaslı kaplamalar bu aşınmayı ve korozyonu önleyebilmektedir.

Ayrıca, rulmanlar, valfler, kompresör bıçakları, sıcak bölge donanımları, piston başları, motor şaftları, sızdırmazlık elemanları, dişli ve motor bağlantı elemanları için akımsız kaplama yöntemi kullanılmaktadır (Mallory, 1990).

3.5.3. Kimyasal işleme endüstrisinde uygulamalar

Kimyasal işlem endüstrisindeki malzeme mühendisleri, çözülmemiş birçok korozyon problemini çözmek için akımsız nikel esaslı alaşım ve/veya kompozit kaplamaları tercih etmektedir. Akımsız nikel kullanımı, belirli tür kimyasal tesislerin yapımı için gereken sermaye maliyetlerini de azaltmaktadır.

Çelik valfler kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu valflere uygulanan akımsız nikel esaslı kaplamalar sayesinde aşındırıcı ortamlarda çalışan bu tür vanaların ömrü iki katından fazla artırabilir.

Çelikten yapılmış bağlantı elemanları, korozyon çatlamasının yanı sıra genel korozyon ve çukurlaşmaya maruz kalır. Çelik somunlar ve cıvatalar P veya partikül içeren akımsız nikel ile kaplandığında karşılaşılan korozyon sorunlarına uygun maliyetli bir çözüm sunar.

Ayrıca akımsız kaplamalar basınçlı kaplar, reaktörler, mikser milleri, pompalar, filtre ve bileşenleri, türbin kanatları, rotor parçaları ve vanalar gibi bileşenlerin korozyon ve aşınma sorunlarına çözüm olarak kullanılmaktadır.

Petrol ve gaz üretimi, akımsız nikel kaplamalar için önemli bir pazardır. Petrol ve gaz üretiminde kullanılan korozyon ve aşınma dayanımı düşük olan borular, akımsız nikel için mükemmel bir uygulamadır. Borular hafif çelikten imal edilmektedir ve korunmasız bırakılırsa, ciddi koşullar altında sadece birkaç ay süreyle çalışabilirler. Nikel esaslı alaşım ve kompozitleri ile korozyon oranları etkili seviyelere düşürülebilir. Maliyet/performans bazında karşılaştırıldığında, akımsız nikel esaslı kaplamalar boru şeklindeki ürünler için üstün koruma sağlar (Delaunois ve diğ., 2019b).

3.5.4. Askeri uygulamalar

Akımsız nikel askeri alanda korozyona ve aşınmaya dayanıklı özelliklerinin yanı sıra optik özellikler gibi avantajlarından yararlanarak çözülen sayısız problem sunmaktadır (Reinhardt, 1982; Sussman-Fort & Jarry, 1998).

Akımsız nikel kaplama, birçok yüksek hassasiyetli askeri metal kaplama uygulaması için iyi bir seçimdir. Akımsız kaplama işlemi, geleneksel galvanik işlemleri kullanırken ulaşılamayan yüzeydeki alanlara sızabilen homojen bir yüzey sağlar.

Genellikle aşınma ve korozyon direncini arttırmak için çeşitli askeri teçhizat üretmek için kullanılan alüminyum parçalara ve bileşenlere ve ayrıca etkili bir şekilde elektroliz edilemeyen garip şekilli parçalara kolaylıkla uygulanmaktadır.

Askeri araçlar için trunyonlar uzun yıllardır akımsız nikel ile kaplanmıştır. Trunyonlar aracın yan tarafında bulunur ve parça spline'ları için bir yatak sağlar. Bu ortamda, tuz ve çamur her zaman mevcuttur ve korunmadığı takdirde çelik yatak yüzeyinin hızlı korozyonuna neden olur.

Tankların dikiz aynaları yüksek cilalı alüminyumdan yapılmıştır ve aşınmaya ve korozyona dayanıklı bir kaplama sağlamak için akımsız nikel ile kaplanmıştır. Bu uygulamada, yansıtıcılığın görünür ışık spektrumu üzerinde yüzde 80 olması gerekmektedir. Akımsız nikel kaplama bu gereksinimleri kolayca karşılamaktadır. Alüminyum radar dalga kılavuzları, karada veya denizde aşınma ve korozyona neden olan maddelere karşı korumak için akımsız nikel ile kaplanmaktadır. Akımsız nikel, dalga kılavuzlarının çeşitli şekilleri üzerinde kolayca düzgün bir kaplama sağlar.

3.5.5. Tekstil

Aşınma, tekstil endüstrisinde akımsız nikel ile çözülen en önemli problemidir. Kelimenin tam anlamıyla yüzlerce mil iplik, bileşenlerin içinden, etrafından ve üstünden geçerken, aşınma önemli bir sorun haline gelir. Çelik iplik beslemeleri ve kılavuzları ısıtılmış işlem görmüş akımsız nikel ile kaplanmaktadır. Diğer akımsız nikel kaplı bileşenler arasında iplikler, tezgâh mandalları ve örgü iğneleri bulunur (Mallory, 1990).

3.5.6. Sağlık

Cerrahi zımbalar akımsız nikel ile kaplanmaktadır. Dişçilik sektöründe kullanılan, diş matkapları için sertleştirilmiş akımsız nikel kullanır. Çeşitli hastane ekipmanları pervazları ve raylarında, krom kaplamalar yerine akımsız kaplamalar kullanılmaktadır (Mallory, 1990).

3.5.7. Elektronik

Akımsız nikel esaslı kaplamalar, korozyon koruması, lehimlenebilirlik, leke koruması, süneklik, aşınma direnci ve genel görünümü iyileştirmek için elektronik

uygulamalarda kullanılmaktadır. Uygulamalar arasında konektörler, metal ambalajlar, kurşun çerçeveler, ısı emiciler, muhafazalar, pil bileşenleri ve diğer birçok elektronik bileşen bulunmaktadır. Transistor ve diyot paket tabanları, kapaklar ve pim gibi elektrik bileşenlerinin, korozyon koruması ve lehimlenebilirliği arttırmak için akımsız kaplamalar kullanılır.

Akımsız nikel, kondansatör üretiminde de kullanılır. Kondansatörün iletken alanı gümüş macundan yapıldığında, lehimlenebilir bir bağlantı sağlamak için gümüş üzerinde akımsız nikel kaplama kullanılabilir.

Akımsız nikel, baz metaller için korozyon koruması sağlar ve yarı iletkenin lehimlenmesine veya kaynaklanmasına duyarlı bir yüzey sağlar. Akım dağılımının getirdiği sınırlar nedeniyle elektrokaplama ile aynı sonuçları elde etmek imkansızdır. Çünkü, elektrokaplama yöntemi karmaşık bir parçanın birçok girintili alanına girmeyecektir. Akımsız nikel sayesinde, tüm yüzeylerde düzgün bir kaplama kalınlığı elde edildiği için bu problem ortadan kalkar.

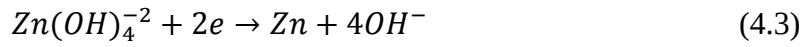
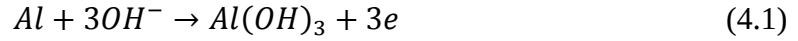
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışma için, 6000 serisi alüminyum alaşımı (30x30x5 mm) altlık olarak kullanılmıştır. Akımsız kaplama banyosuna daldırılmadan önce numuneler SiC kağıtları ile ıslak zımparalanmış, alümina bulamacında parlatılmış ve zinkatlama ön işlemleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen yüzey hazırlıkları sonrası farklı oranlarda (40, 60 ve 80 g/L) sodyum tungsten içeren saf Ni-W-P ve çözeltideki partikül konsantrasyonu 5, 10, 15, 20 g/L olan Al_2O_3 (0,3 μm) konsantrasyonuna sahip Ni-W-P/ Al_2O_3 akımsız kompozit kaplamalar yüzeye biriktirilmiş ve kaplama sonrası yapılan testler neticesinde aşınma oranı, sürtünme katsayısı ve sertlik gibi yüzey özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların yüzey morfolojisi ve yapısını belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.1. Zinkatlama Prosesi

Yaygın kullanım alanına sahip alüminyum alaşımları, kimyasal bileşimlerinde önemli ölçüde silisyum içerirler. Silisyum varlığı, alüminyum alaşımlarının bazı yüzeysel alanlarının katalitik olmamasına neden olur. Bu nedenle kaplama öncesi temizleme aşamasından sonra alüminyumun oksidasyonunu önlemek ve silisyumu yüzeyden uzaklaştırmak için bazı işlemlerin yapılması gereklidir. Alüminyum alaşımlı yüzeylerden silisyumu çıkarmak için, yaygın olarak konsantre nitrik asitle karıştırılmış florlu türler bakımından zengin çözeltiler kullanılır. Florür, silikon partiküllerini uzaklaştırırken, nitrik asit florin alüminyum üzerindeki oksidatif etkisini engellemektedir (Casstevens & Daugherty, 1978; Taylor, ve diğ., 1986). Alüminyum yüzeyinde eser miktardaki oksit varlığı, akımsız kaplamaların yüzeye indirgenmesini zorlaştırır. Çünkü kaplama ile altlık arasında kalan oksit metalik bağ oluşumunu engeller, bu da kaplamanın yapışma mukavemetini azaltarak, zayıf bir kaplama yapısı oluşturur (Court, Barker, & Walsh, 2000). Kaplama öncesi alüminyum

yüzeyinde oluşan oksit tabakası temizlenmeli ve yüzeyde tekrar oluşabilecek oksit engellenmelidir. Bu nedenle alüminyum alaşımlarına zinkatlama prosedürü uygulanmaktadır. Zinkatlama, alüminyum yüzeyini alüminyum oksitlerden tamamen arındırmayı amaçlayan bir işlemdir ve altlıkları tipik olarak çinko oksit ve sodyum hidroksit içeren alkali çözeltilere daldırarak gerçekleştirilmektedir (Takács ve diğ., 2007). Bu süreç, aşağıdaki kimyasal reaksiyonları içermektedir (Court ve diğ., 2000):



(4.1 ve 4.2) kimyasal reaksiyonlarında alkali ortamda alüminyumun çözünmesini gösterirken, (4.3 ve 4.4)'te verilen kimyasal reaksiyonlar çinkonun numune yüzeyinde birikmesini ve hidrojen oluşumunu göstermektedir.

Bazı çalışmalarda zinkatlamının tek adımda yapıldığı bildirilse de (Hashemi & Ashrafi, 2018), bu işlem genellikle iki adımda gerçekleştirilen bir işlemdir (Court ve diğ., 2017). Bu işlemde alaşımlar önce belirli bir süre zinkat banyosuna daldırılır, ardından ekstrakte edilir ve de-iyonize su ile yıkanır. Daha sonra, 15 saniye boyunca %50 nitrik asit içeren bir çözeltiye daldırılırlar. Son olarak, alüminyum numuneler belirli bir süre boyunca tekrar çinko çözeltisine daldırılır (Dadvand, 2003). Nitrik aside daldırma işlemi asit sıyırma olarak bilinir ve iki yönlüdür ve buradaki amaç: (I) ilk zinkat işlemi sırasında açığa çıkan alaşım elementlerini çözmek ve (II) tekrar alüminyum açısından zengin bir yüzey geliştirmektir (Murakami ve diğ., 2013). Ayrıca ikinci zinkat işlemi sırasında daha yumuşak bir yüzey oluşmaktadır. Bu nedenle yüzey koruması için daha çok çift zinkatlama işlemi kullanılmaktadır. Kaplama öncesi ön hazırlık prosedürü şu şekilde yapılmıştır:

1. Yüzey temizleme ve parlatma

Zımpara tezgahında kesilen alüminyum alaşımları, sırasıyla 600, 800, 1200 ve 2500'lük SiC ıslak zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve yüzeyler daha iyi kaplama yapışması elde etmek için alümina bulamacı kullanılarak parlatılmıştır.

2. Asidik temizleme

Zımparalama sonrası yüzeyde bulunan yağ, kir ve oksit tabakasını giderebilmek için her numune aşağıda listelenen asidik banyo konsantrasyonu içerisine daldırılmıştır.

- Sülfürik Asit (H_2SO_4) → 10 ml/l
- Hidroflorik Asit (HF) → 12.5 ml/l
- Nitrik Asit (HNO_3) → 25 ml/l

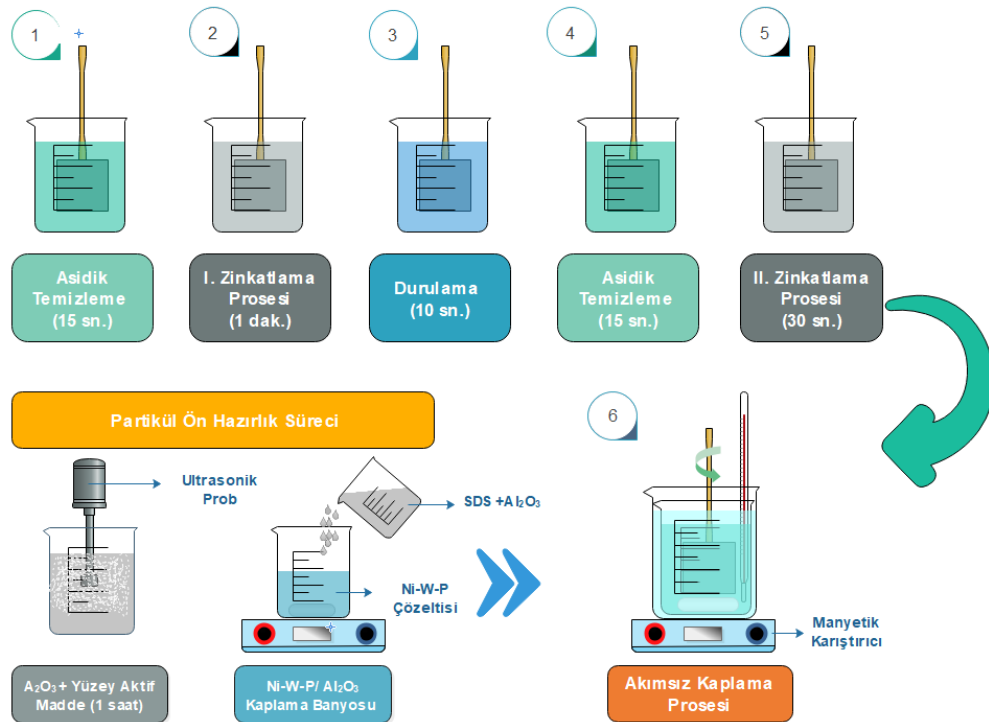
3. Zinkatlama (I)

Zinkatlama için temelde çinko oksit ve sodyum hidroksit içeren bir çözelti kullanılmıştır. Zinkatlama işleminin her biri oda sıcaklığında uygulanmıştır.

4. Asidik temizleme

5. Zinkatlama (II)

Akımsız çoklu alaşım kompozit kaplamalarında banyo içerisine daldırılan alüminyum altlığın, alüminyumun çözünmesini engellemek amacıyla daha zengin bir alüminyum yüzeyi ve daha iyi yapışma mukavemeti elde edebilmek için her numune için çift adımlı bir zinkatlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Akımsız kaplama ve hazırlık işlemleri barındıran kaplama öncesi yüzey hazırlığı için gerçekleştirilen adımlar şekil 4.1’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.1: Kaplama öncesi yüzey hazırlığı ve partiküller için gerçekleştirilen ön hazırlık adımları.

Şekil 4.1'den de anlaşılabileceği gibi kaplama öncesi zımparalama-parlatma kademesinden sonra bir asidik temizleme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında ilk zinkatlama adımı uygulanmıştır. Ardından durulama ve asidik temizleme adımlarına geçilmiş sonrasında ise ikinci zinkatlama işlemi ile kaplama öncesi yüzey hazırlığı adımları tamamlanmıştır. Tüm altlıklar için çift zinkatlama işlemi uygulanmış ve her adım oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.2. Akımsız Çok Alaşımlı Kompozit Kaplamaların Üretimi

Alüminyum alaşımları, düşük maliyetleri, düşük yoğunlukları ve kolay şekillendirilebilirlik gibi özelliklerinden dolayı otomotiv ve havacılık gibi hafiflik istenen sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan, literatüre göre, alüminyumun düşük sertliği ve zayıf tribolojik özellikleri birçok sektör için istenmeyen bir durumdur. Alüminyum ve alaşımlarının zorlu koşullarda çalışması amacıyla sertliği, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerinin artırılması için bazı kaplama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu nedenle hem dekoratif hem de mühendislik için alüminyum yüzeylerinin akımsız yöntemle kaplanması yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Konu ile ilgili literatür araştırması yapılmış, incelenmiş ve değerlendirmeler sonrası tablo 4.1'de kimyasal bileşen ve parametreleri verilen hipofosfit banyosu kullanılmıştır. Kaplamalar ısıtma kontrollü manyetik bir karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyosunun sıcaklık ve pH'ı sırasıyla 90 °C ve 8-9 arasında sabit tutulmuş ve 350 rpm karıştırma hızı kullanılarak kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ni-W-P çok alaşımlı ve kompozit kaplamalar için 400 cm³ banyolar kullanılmıştır.

Gerekli ön işlemlerden geçirilen alüminyum altlıkların üzerine partikül konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi için Ni-W-P çok alaşımlı kaplama matrisine sırasıyla 5, 10, 15, 20 g/L konsantrasyonda, 300 nm ortalama tane boyutuna sahip Al₂O₃ partikülleri eklenerek kompozit kaplamalar üretilmiş ve korozyon, aşınma, sertlik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan banyo konsantrasyonları ve parametre verileri tablo 4.1'de detaylı olarak verilmiştir. Daha yüksek alümina konsantrasyonlarının etkisinin incelenmemesinin ana nedeni 20 g/L üzerindeki Al₂O₃ konsantrasyonlarının kaplamadaki hacimsel alümina yüzdesini düşürmesi ve yüzey pürüzlülüğü artırarak aşınma direncini düşürmesidir (Alirezai ve diğ., 2004).

Tablo 4.1: Çok alaşımlı kompozit kaplama için kullanılan banyo konsantrasyonları ve parametreler.

Kimyasal Bileşen	Bileşen Türü	Konsantrasyon (g/L)
Nikel Sülfat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	Nikel Kaynağı	20
Sodyum Hipofosfit ($NaPO_2H_2$)	İndirgeyici ve P kaynağı	40
Sitrik Asit ($C_6H_8O_7$)	Kompleks Yapıcı	8
Sodyum Sitrat ($Na_3C_6H_5O_7$)	Kompleks Ajanı	16
Amonyum Klorür (NH_4Cl)	Hızlandırıcı	14
Sodyum Tungsten (Na_2WO_4)	Tungsten Kaynağı	40, 60, 80
Alüminyum Oksit (Al_2O_3)	Seramik Partikül (0,3 μm)	0, 5, 10, 15, 20
Parametreler		
pH		8-9
Banyo Sıcaklığı		85-90 °C
Kaplama Süresi		1 s
Karıştırma Hızı		350 rpm

4.3. Kaplamaların Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

4.3.1. SEM-FESEM mikroyapı analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin yüzeyini odaklanmış bir elektron ışını ile tarayarak yüksek çözünürlüklü ve yüksek büyütme görüntülerini üreten bir yüzey görüntüleme tekniğidir. Nano yapılı malzemelerin geliştirilebilmesi için yüksek büyütme altında gözlemlemek için bazı gelişmiş araçlara ve tekniklere ihtiyaç duyar. Optik mikroskopun çözünürlüğü ışığın dalga boyu ile sınırlı olduğundan, nano rejimdeki parçacıkları gözlemlemek için uygun bir seçenek değildir. Elektron mikroskopları fotonlar yerine elektronları kullanır, çünkü elektronlar fotonlardan çok daha kısa dalga boyuna sahiptir ve bu nedenle maddenin atomik çözünürlükte gözlemlenmesine izin verir (Mayeen ve diğ., 2018).

Genel olarak Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) adında iki tür elektron mikroskobu vardır:

TEM'de, elektron ışını numune yüzeyine düştüğünde, mikroskop numune içinde saçılan elektron ışınındaki değişiklikleri ölçecektir. Ancak SEM'de elektron ışınları numune yüzeyine düşer ve numune yüzeyini raster tarama modelinde tarar; burada elektronlar, yalnızca numune yüzeyi hakkında bilgi içerecek olan numune yüzeyi ile etkileşime girecektir. SEM görüntüsünün oluşturulma şekline bağlı olarak, görüntü ayırt edici üç boyutlu (3B) bir görünüme sahiptir ve hedef numunenin yüzey yapısını analiz etmek için kullanılmaktadır (Lieber, 1998).

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), neredeyse sınırsız alan derinliği ile $10 \times$ ila $300.000 \times$ büyütmede topografik ve temel kanıtlar sunar. Geleneksel SEM ile karşılaştırıldığında FESEM üç ila altı kat daha net ve ayrıntılı görüntü sağlamaktadır (Mayeen ve diğ., 2018).

Genel olarak elektron mikroskopları bir yüzeyin veya kesitin görsel analizinin yapılması, bilinmeyen parçacıklar ve istenmeyen kirleticilerin tespiti için ve numune içeriğindeki farklı malzemelerin etkileşimlerini ve partikül dağılımlarını detaylı olarak tespit etmek için kullanılabilirler. Ayrıca yüzey değerlendirmesine ek olarak mekanik aşınma ve korozyon deneyleri sonrası aşınma ve korozyon kalıntıları ve partikül karakterizasyonu için elektron mikroskopları kullanılabilir.

Tüm bu sebeplerden dolayı elde edilen kompozit kaplamaların hem yüzey hem de kesitten mikroyapısal olan incelenmesi için SEM (Jeol JSM-6060 LV) ve FESEM (FEI Quanta FEG 450) ile görüntüleme yapılmış ve elde edilen görüntüler üzerinden değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit kaplamaların yüzey görüntüleri morfolojik olarak değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda kesitten de incelemeler yapılmış, bu aşamada da kaplama kalınlıkları, kaplama tabakasında partiküllerin dağılımı gibi homojenlik durumları açısından değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. X ışını kırınım (XRD) analizi

X-ışını kırınım analizi (XRD), yapılan bir malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız genel bir karakterizasyon tekniğidir. XRD, malzeme kafes parametrelerinin, kristal bölgelerdeki

stresin ve numunedeki ikincil fazların hesaplanmasına izin verebilir. Ölçülen alan için ortalama bir kırınım modeli üretir (Fleck, 2021).

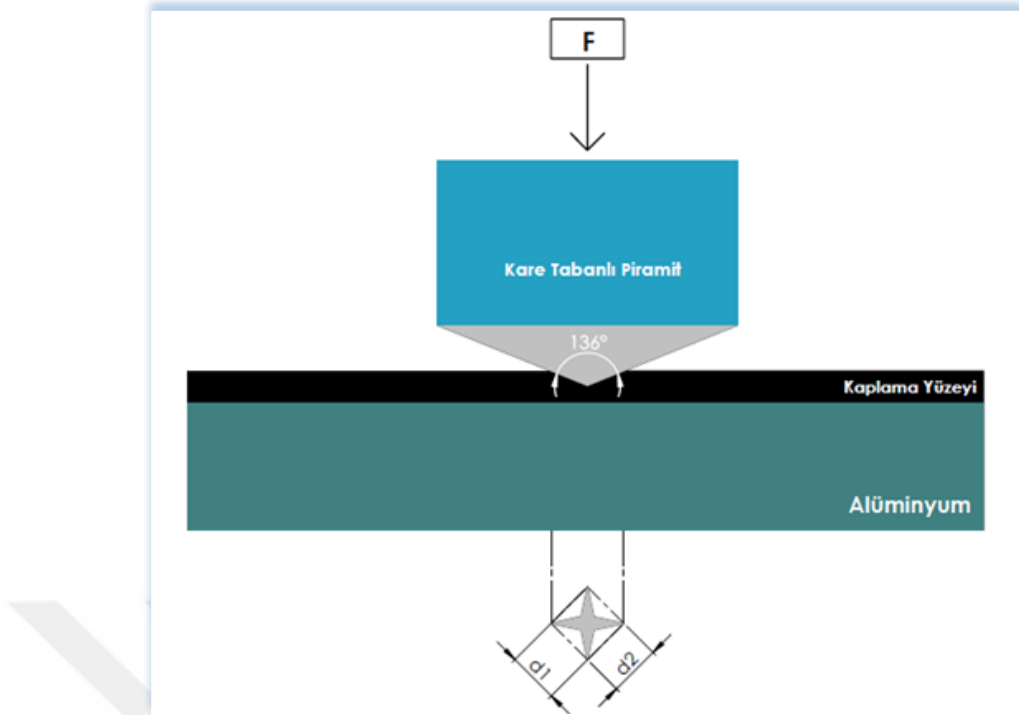
XRD analizi sonuç olarak malzemelerin yapılarını, fazlarını, kristal yönelimlerini ve ortalama tane boyutunu, kristalliği ve kristal kusurları hakkında bilgiler sağlar (Fultz, 2001).

Kompozit kaplamalarda da elde edilen kompozit yapıların fazların tespit edilmesi ve elde edilen kaplama tabakasının ortalama kristalin boyutunun belirlenmesi için XRD analizi gerçekleştirilmiş olup, XRD analizinde Scherrer formülü ile kaplamaların ortalama kristalin boyutları hesaplanmıştır (Patterson, 1939). Ayrıca yine XRD analizinden hareketle latiste meydana gelen bozulmayı tespit etmek için kafes parametrelerinin değişimi üzerinden latiste meydana gelen distorsiyon hesaplanmıştır.

4.3.3. Sertlik testi

Vickers sertlik testi, malzemelerin sertliğini karakterize etmek için kullanılan kabul edilmiş yöntemlerden biridir. Vickers sertliği, piramit şeklindeki bir elmas girinti tarafından yük altında üretilen bir baskının boyutundan hesaplanan bir malzemenin sertliğinin bir ölçüsüdür. 1920'lerde Birleşik Krallık'taki Vickers, Ltd.'deki mühendisler tarafından geliştirilen elmas piramit sertlik testi, aynı zamanda bilindiği gibi, çeliklerde bulunan geniş sertlik aralığını doğru bir şekilde yansıtan sürekli bir karşılaştırılabilir sayı ölçeğinin oluşturulmasına izin vermiştir.

Vickers testinde kullanılan girinti, karşılıklı kenarları tepe noktasında 136°'lik bir açıyla buluşan kare tabanlı bir piramittir. Şekil 4.2'de sertlik test mekanizmasının bir modeli verilmiştir. Elmas, 1 ila 120 kilogram kuvvete kadar değişebilen yüklerde malzemenin yüzeyine bastırılır ve yükün kaldırılmasından sonra malzemenin yüzeyinde kalan girintinin iki köşegeni bir mikroskop kullanılarak ölçülür ve ortalama değer bulunarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.2: Vickers mikrosertlik test modeli.

Vickers sayısı (HV) kgf yükünün mm^2 girinti alanına bölünmesiyle elde edilmektedir (Britannica ve diğ.):

$$HV = 1.854 \times \frac{F}{d^2} \quad (4.5)$$

Vickers yöntemi ile plastikten çeliğe kadar birçok malzeme cinsini test edilebilmektedir. Bu nedenle bu test yöntemi diğer sertlik ölçme yöntemlerine göre daha fazla kullanılmaktadır. Kaplamalardaki vickers sertlik değerlerinin bulunması ile aslında kaplamaların mukavemeti, malzemenin aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği direnci yani kaplamaların plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç bulunmaktadır. Ayrıca kaplamaların vickers sertliklerinin bulunması ile diğer mekanik özellikler ile ilişki kurulabilmektedir.

Bu nedenlerden dolayı, akımsız kaplama yöntemi ile üretilen Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların sertlikleri vickers sertlik ölçme yöntemi ile ölçülmüş olup, her bir kaplama tabakasından 5 farklı ölçüm alınarak ortalaması ilgili kaplamanın sertliği olarak verilmiştir.

4.3.4. Aşınma testi

Yüksek ısı nedeniyle sürtünmeden kaynaklanan aşınma sonucu, çoğu mekanik sistem arızalanmaktadır. Malzemede oluşan bu gibi arızalar yüksek ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Tribolojik testler sayesinde sürekli aşınma ve sürtünmeye maruz kalan makine parçalarının özellikleri tespit edilerek bu kayıplar azaltılabilmektedir. Tribometreler, malzemelerin farklı yüzey türlerini karakterize etmek için kullanılır. Tribometre, sürtünme kuvvetinin veya aşınma oranının ölçülmesinde kullanılan bir cihazdır. Bazı durumlarda hem sürtünme kuvvetini hem de aşınma oranını ölçmek mümkündür. Genel olarak aşınma testi, bir disk veya plaka üzerinde bulunan bir pim/bilye vasıtasıyla yapılmaktadır.

Disk üzerinde pimli/bilyeli tribometrede ölçüm, dönen bir diske yük uygulanarak yapılmaktadır. Böylece, prob/bilye bir yük hücresi sensörüne bağlı olduğu için disk ve prob/bilye arasında bir sürtünme kuvveti ölçülür. Plaka üzerinde yapılan ölçüm, bir bilye tek yönlü bir yolda bir plakaya karşı lineer modda hareket ettirilerek yapılmaktadır (De Castro Neves ve diğ., 2012).

Aşınma testi, malzemelerin belirli parametreler altında (yük, kayma hızı, kayma mesafesi, sıcaklık) çizilme/sürtünme aşınmasına karşı gösterdiği direnci belirlemek için kullanılmaktadır. Aşınma testi sonucu ile kaplamaların sürtünme katsayıları, aşınma dirençleri ve malzeme kayıpları bulunabilmektedir.

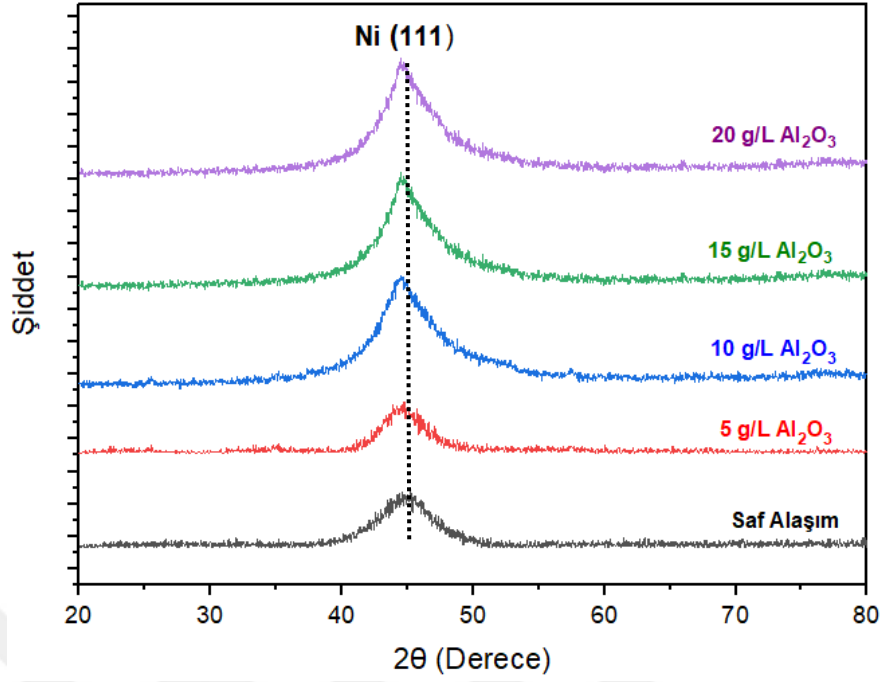
Yapılan bu çalışmada, her bir kaplama tabakasına oda sıcaklığında 1N yük, 25 cm/s hız ve 250 m mesafe koşullarında reciprocating (lineer) aşınma testi uygulanmıştır. Yapılan aşınma testleri oda koşullarında kuru ortamda CSM tribometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Akımsız kaplamaların üretimi Tablo 4.1’de verilen hipofosfit banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu banyoda iki farklı parametrenin etkisi incelenmiş olup, bunlardan biri sodyum tungsten konsantrasyonu iken diğeri ise banyo içerisine ilave edilen Al_2O_3 partikül konsantrasyonudur. Bunlardan sodyum tungsten konsantrasyonunun etkisi sırasıyla 40, 60, 80 g/L sodyum tungsten kullanılarak incelenmiştir. Banyoya dahil edilen konsantrasyonunun etkisi ise 4 farklı konsantrasyon kullanılarak (5, 10, 15, 20 g/L) araştırılmıştır. Kompozit kaplama üretimlerinde alüminyum oksit partiküller banyo içerisine yüzey aktif madde ile birlikte dahil edilmiş ve hem manyetik hem de ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

5.1. Akımsız Çok Alaşım/ Kompozit Kaplamaların XRD analizi sonuçları

Akımsız yöntem kullanılarak üretilen alaşım ve kompozit kaplamaların X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, Rigaku D/max 2200 marka toz kırınım ölçer ile yapılmıştır. Akımsız Ni-W-P ve Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların faz yapılarını belirlemek ve ortalama kristalin boyutunu hesaplamak için XRD analizleri yapılmıştır. Alaşım ve farklı konsantrasyondaki kompozit kaplamaların X ışını kırınım desenleri şekil 5.1’de gösterilmiştir. Benzer çalışmalarda olduğu gibi amorf/yarı kristalin yapıdaki alaşım ve kompozit kaplamalar (111) düzleminde $2\theta = 44^\circ$ ’de tek bir Nikel piki göstermiştir (Balaraju ve diğ., 2009). Akımsız kaplama ile üretilen kaplama tabakalarının yaklaşık 44° ’deki pikleri incelendiğinde yapı içerisine ilave edilen partikül miktarının artışı ile hem piklerde kaymalar-ötelenmeler söz konusu olmuş hem de piklerin durumlarında meydana gelen keskinleşme ile kristalinitenin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1: Farklı oranlarda Al_2O_3 içeren Ni-W-P kaplamaların XRD desenleri.

Partikül konsantrasyonundaki artış ile birlikte piklerde meydana gelen değişime bağlı olarak yapı içerisine daha fazla partikülün girmesiyle latiste bozulmalar meydana gelmiş buna bağlı olarak da piklerin konumlarında kaymalar-ötelenmeler söz konusu olmuştur. Bu nedenle meydana gelen bozulmaları ortaya koymak amacıyla latiste meydana gelen distorsiyon denklem 4.6'da verilen formül aracılığı ile hesaplanmıştır. Ni matrisinin kafes distorsiyonu, Misbah-UI ve diğerleri tarafından tanımlanan kristal düzlemlerin temel yansımaları kullanılarak hesaplandı (Misbah-ul-Islam ve diğ., 2001).

Yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısına sahip malzemeler için latis parametresi;

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4.6)$$

Bulunan latis parametresinin % distorsiyon değerleri formül (4.7) ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Distrosiyon} = 100 \times \left[\frac{a_0 - a_1}{a_0} \right] \quad (4.7)$$

a_0 = Ni-W-P alaşım kaplamanın kafes parametresi.

a_1 = Al₂O₃ takviyeli kompozit kaplamanın kafes parametresini ifade etmektedir.

Değişen partikül konsantrasyonları ile hesaplanan yüzdelik kafes distorsiyon değerleri, Şekil 5.2'da gösterilmiştir.

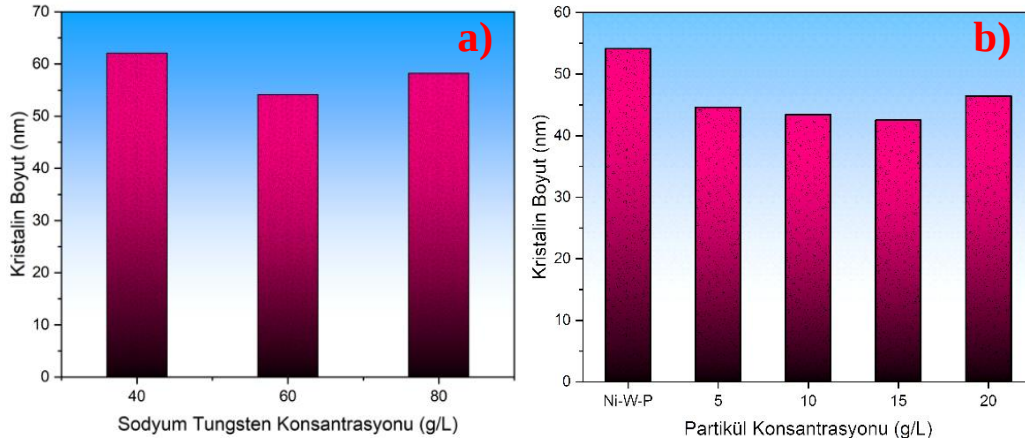


Şekil 5.2: Elektrolitteki değişen partikül konsantrasyonuna göre değişen % distorsiyon değerleri.

Şekil 5.2 incelendiğinde banyodaki artan partikül konsantrasyonu ile kaplama tabakasında biriken partikül miktarındaki artışa bağlı olarak distorsiyonun yani bozulmanın arttığı anlaşılmaktadır. 20 g/L alümina konsantrasyonunda ise daha düşük partikül yapı içerisine girdiği için bozulmada da bir düşüş gözlemlenmiştir. Artan bozulmanın sertlik üzerindeki olumlu etkisi de göz ardı edilmemelidir. Bunlara ilave olarak artan sertliğin sebeplerinden biri olan ortalama kristalin boyutlarını ortaya koymak amacıyla hesaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla matrisin ortalama kristalin boyutları da Denklem 4.8'de verilen Scherrer formülü ile XRD analizinden hesaplanmıştır (Patterson, 1939). Partikül konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama kristalin boyutu şekil 5.3'te grafik olarak sunulmuştur. Ortalama kristalin boyutunun hesaplanmasında kullanılan scherrer formülü;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.8)$$

Scherer denkleminde D ortalama kristalin boyutunu, λ X ışınının dalga boyu, β radyan cinsinden ölçümü yapılan pikin maksimum yarı genişliğini, θ ise Bragg difraksiyon açısını belirtmektedir.



Şekil 5.3: Akımsız kaplamada sodyum tungsten konsantrasyonu ve partikül konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ortalama kristalin boyut ilişkisi.

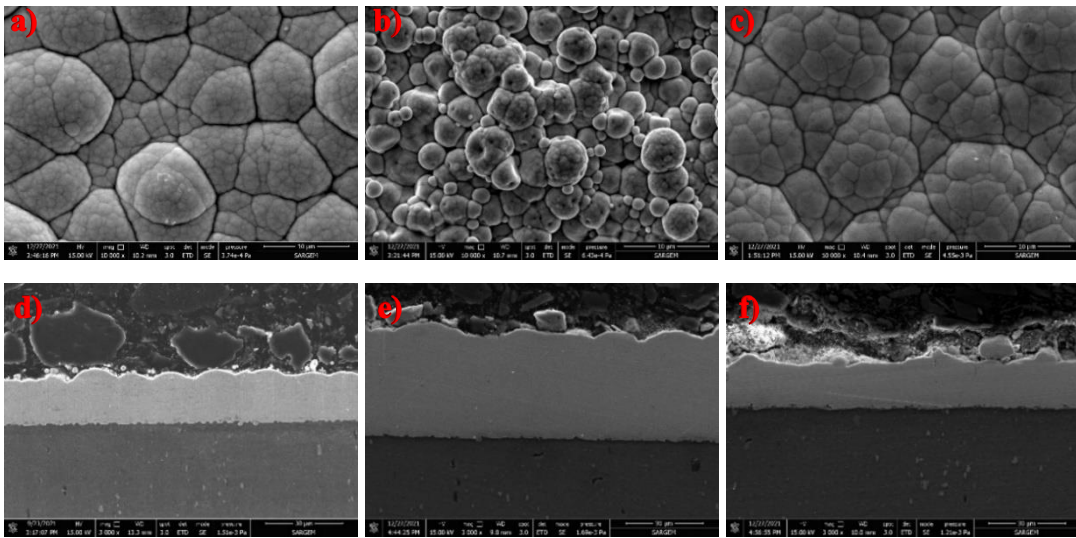
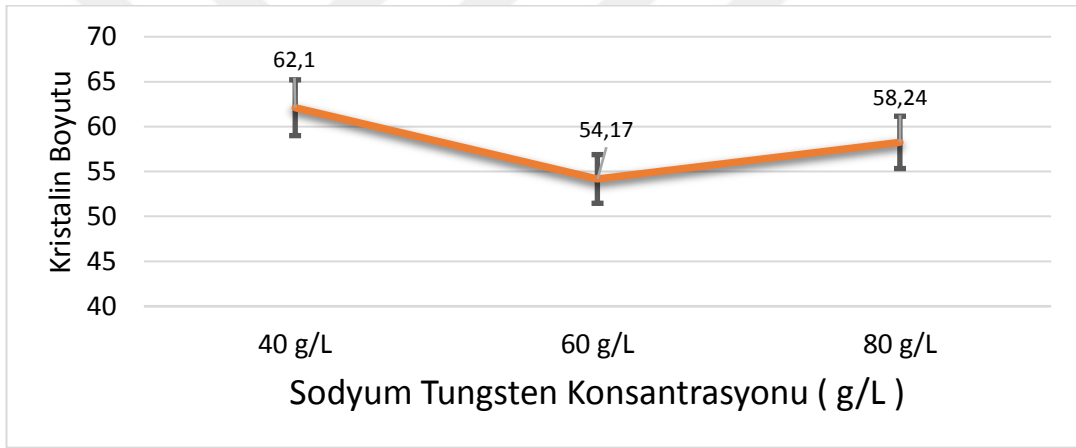
Şekil 5.3'te verilen ortalama kristalin boyutları değerlendirildiğinde hem sodyum tungsten konsantrasyonundaki artış hem de artan partikül miktarı ile birlikte çekirdekleyici bölgelerin artması etkisiyle matrisin ortalama kristalin boyutunda azalma meydana gelmiştir. Şekil 5.3a'da sodyum tungsten içeriği ile ortalama kristalin boyutundaki değişim verilmişken şekil 5.3b'de ise partikül konsantrasyonuna bağlı kristalin boyutundaki değişim verilmiştir. Grafik dikkatle incelendiğinde ortalama kristalin boyutunun 54 nm seviyelerinden artan partikül miktarı ile yaklaşık 40 nm'lere düştüğü gözlemlenmiştir.

5.2. FE-SEM Yüzey ve Kesit Görüntüleri

5.2.1. Ni-W-P çoklu alaşım kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri

Tablo 4.1'de verilen banyo parametreleri kullanılarak üretilen Ni-W-P çoklu alaşım kaplamalar mikroyapısal olarak yüzey ve kesitten incelenmiştir. Şekil 5.4'de farklı oranlarda sodyum tungsten içeren kaplamaların FE-SEM yüzey morfojileri ve kesit görüntüleri sunulmuştur. Yüzey görüntüleri incelendiğinde artan sodyum tungsten konsantrasyonuna bağlı olarak morfolojide değişimler olduğu açıkça görülmektedir. Kaplama banyosuna ilave edilen sodyum tungsten miktarı 60 g/L' ye ulaştığında FE-SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi kaplama kalınlıklarında artış (Şekil 5.4e) ile birlikte kristalin boyutunda da bir incelme (Şekil 5.4 b) olduğu açıktır. Artan sodyum tungsten varlığının çekirdeklenme oranını arttırmasına bağlı olarak kristalin

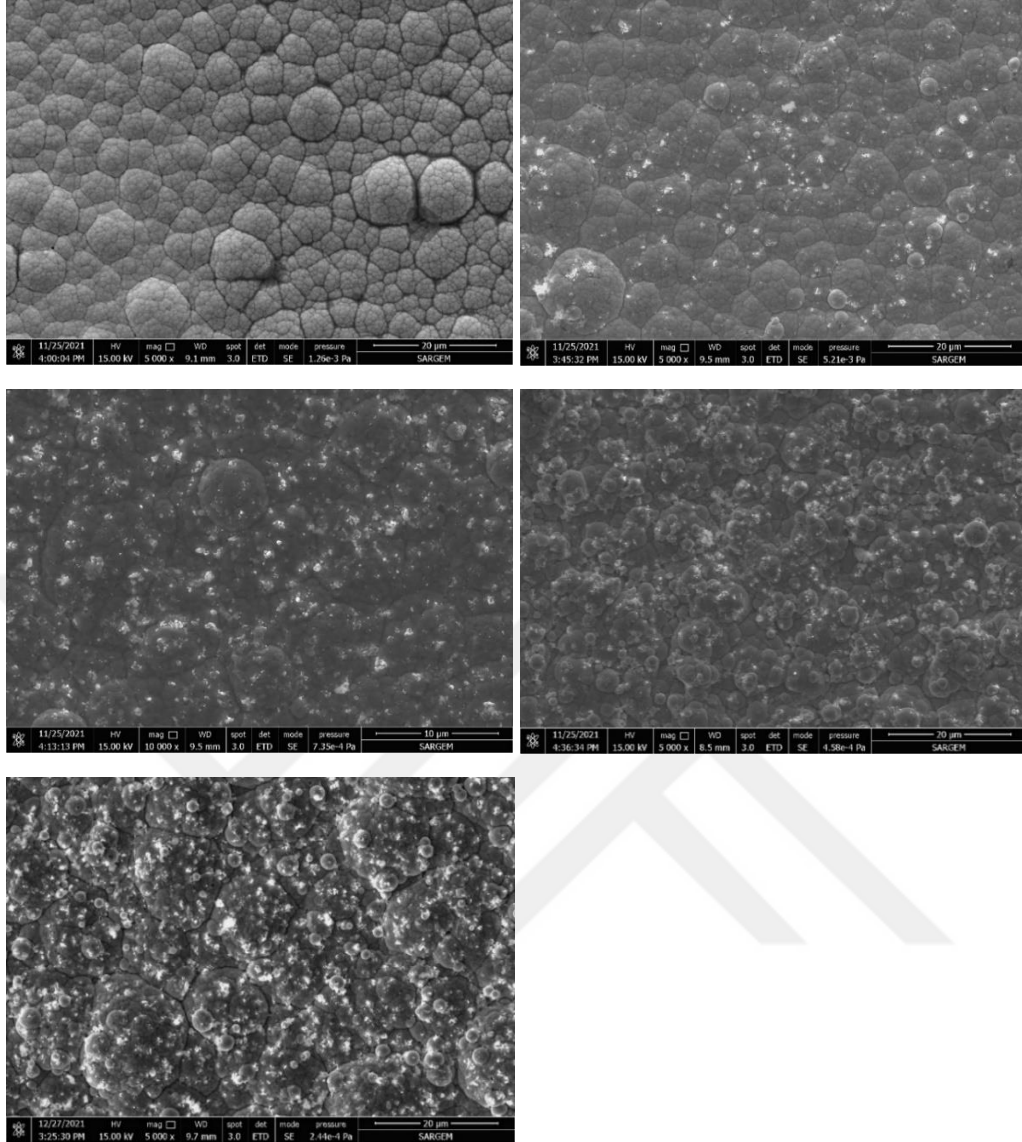
boyutunda küçülme olduğu düşünülmektedir (Refaat Gooda ve diğ., 2021). Aynı zamanda EDS sonuçlarına göre sodyum tungsten miktarındaki artış, kaplama matrisine giren tungsten miktarını da arttırmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlardaki sodyum tungsten varlığı ise indirgenmenin yavaşlamasına sebep olmuş ve sonuç olarak kaplama kalınlığını azaltmıştır (şekil 5.4 f). Üretilen 40, 60, 80 g/L sodyum tungsten içeren kaplamaların kaplama kalınlıkları sırasıyla yaklaşık olarak 15, 40, 20 μm değerlerindedir. Alaşım kaplamalardaki optimum sodyum tungsten miktarı, hem kaplama kalınlığı açısından hem de kristalin boyutu açısından düşünüldüğünde 60 g/L olarak belirlenmiştir. 60 g/L sodyum tungsten konsantrasyonunda kaplama kalınlığı hem daha fazla (40 μm) hem de ortalama kristalin boyutu daha düşüktür. Kaplama yapısındaki bu iyi özellikler nedeni ile kompozit kaplamalardaki sodyum tungsten içeriği 60 g/L olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.4: Farklı sodyum tungsten içeriğine sahip akımsız Ni-W-P kaplamaların FE-SEM yüzey ve kesit görüntüleri. (a-d: 40 g/L, b-e: 60 g/L, c-f: 80 g/L)

5.2.2. Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların FE-SEM yüzey ve kesit görüntüleri

Sırasıyla 0, 5, 10, 15, 20 g/L konsantrasyonda alümina partikülleri içeren Ni-W-P kompozit kaplamaları tablo 4.1’de verilen banyo bileşimine göre üretilmiş olup, 5000X büyütmedeki FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 5.5’de verilmiştir. FE-SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde kaplama banyosuna eklenen partikül miktarının arttırılması ile kaplama yüzeyindeki Al_2O_3 sert seramik partiküllerinin artışı açıkça görülebilmektedir. Kullanılan anyonik yüzey aktif maddenin topaklanmayı engelleyerek homojen bir dağılım desteklediği anlaşılmaktadır. Ayrıca literatürde yapılan diğer çalışmalara benzer şekilde kaplama matrisine dahil edilen alüminyum oksit miktarlarındaki artış ile kristalin boyutunda düşüş meydana gelmiştir (R. Hu ve diğ., 2018). Şekil 5.5a’dan 5.5e’ ye doğru yüzey görüntüleri incelendiğinde kristalin boyutunda ki küçülme açık bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca Scherrer formülünden hesaplanan ortalama kristalin boyutları da grafik olarak ayrıca verilmiştir.

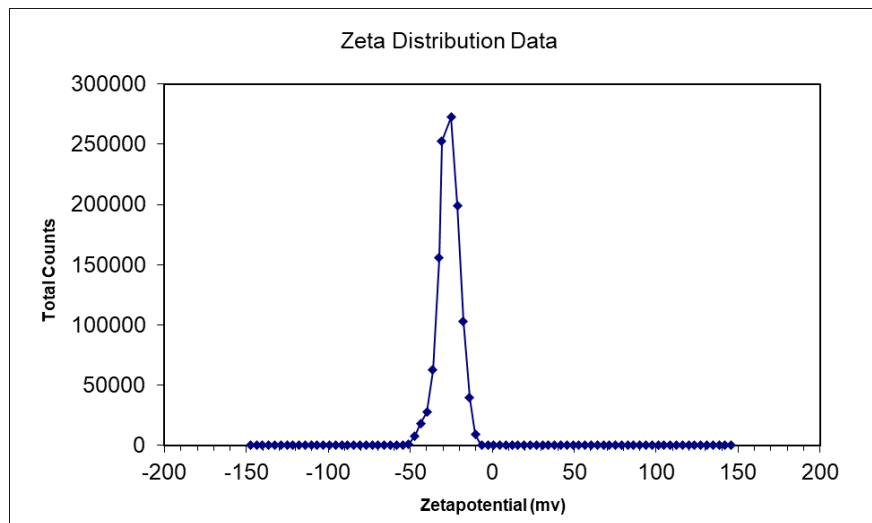


Şekil 5.5: Farklı oranlarda Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kaplamaların 5000X büyütmedeki FE-SEM yüzey görüntüleri (a: 0 g/L, b: 5 g/L, c: 10 g/L, d: 15 g/L, e: 20 g/L)

Ayrıca kompozit kaplamalarda partiküllerin yüzey gerilimini düşürmek ve homojen dağılımı sağlamak için alümina partiküller, şekil 4.1' de gösterildiği gibi sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddesi ve deiyonize su ile birlikte ultrasonik olarak 1 saat boyunca karıştırılmış ve daha sonra tablo 4.1'de verilen bileşenlere göre hazırlanmış olan kaplama banyosuna şekil 4.1'de gösterildiği gibi eklenmiştir (Jothi ve diğ., 2019). Literatürde yüzey aktif maddenin yetersiz kalması durumunda alümina partiküllerinin aglomere olduğu ve bunun sonucu olarak banyo içerisinde dibe çökme sorunu ile karşılaşıldığı görülmüştür (D. Liu, 2009). Bu nedenle kaplama banyolarına eklenen yüzey aktif madde ile birlikte banyonun zeta potansiyeli ölçümü sonucunda

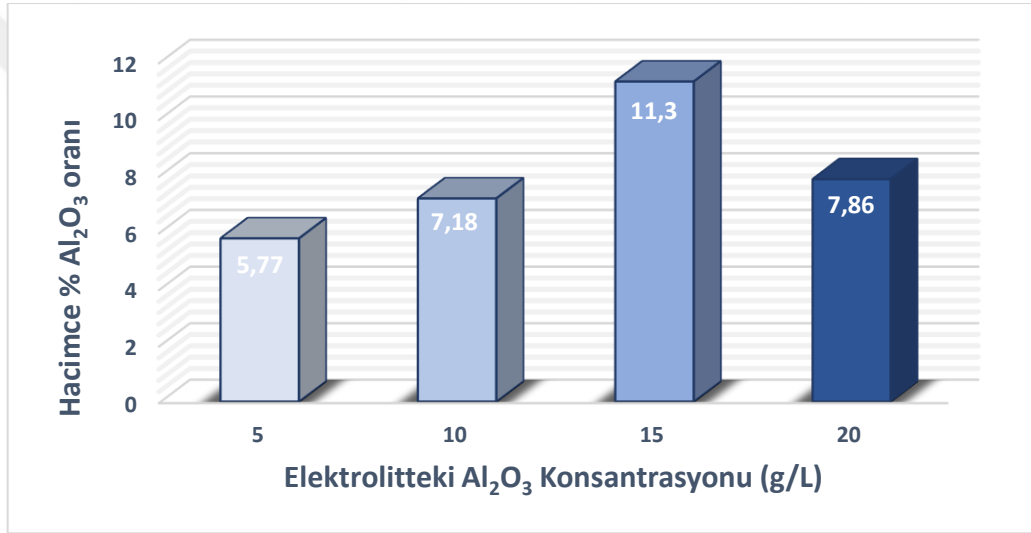
banyonun kararlı olup olmadığı tespit edilebilmektedir. Kararlı durumda zeta potansiyel değerinin +30 mV'dan daha yüksek veya -30 mV altında yer alması gerektiği bildirilmiştir (Note, 2011). Homojen dağılımı sağlamak amacıyla da zeta potansiyeli değeri banyonun kararlı durumda olduğunu gösteren değerlere ulaştığında kaplama işlemine geçmek, hem banyonun stabilitesi hem de kaplama sonrası elde edilen kaplama tabakasında özellikle ilave edilen seramik esaslı takviye fazı olan partiküllerin daha homojen bir şekilde yapı içerisine dağılmasını sağlamaktadır. Bu amaçla yapılan kaplama çalışmalarında her bir banyo hazırlandıktan sonra zeta potansiyeli ölçümü gerçekleştirilmiş ve kararlı halde olduğu tespit edilen banyo ile kaplama işlemine geçilmiştir.

Deneysel süreç boyunca her bir banyo için zeta potansiyel değerleri Malvern Instruments Zetasizer marka cihaz ile ölçülmüştür. Kaplama için kullanılacak olan banyolardan 15 g/L alümina konsantrasyonuna sahip elektrolitin ölçülen zeta potansiyel değeri şekil 5.6'da verilmiştir. Homojen partikül dağılımı ve dispersiyonu arttırmak amacıyla kullanılan anyonik (-) yüzey aktif madde (SDS) ile birlikte 1 saat boyunca ultrasonik olarak karıştırılan partiküllerin, Ni-W-P alaşım banyosuna eklenmesi sonrası ölçülen zeta potansiyel değeri -30 mV değerinin biraz altında olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen zeta potansiyeli değerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Gül ve diğ., 2014). Elde edilen zeta potansiyeli değeri ile ilgili değerlendirmeler yapıldığında - 30,72 mV değerlerine ulaşılmıştır ve bu değer ile stabilitenin sağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.6: Ni-W-P/Al₂O₃ kaplama banyosu için ölçümü yapılan zeta potansiyel değeri.

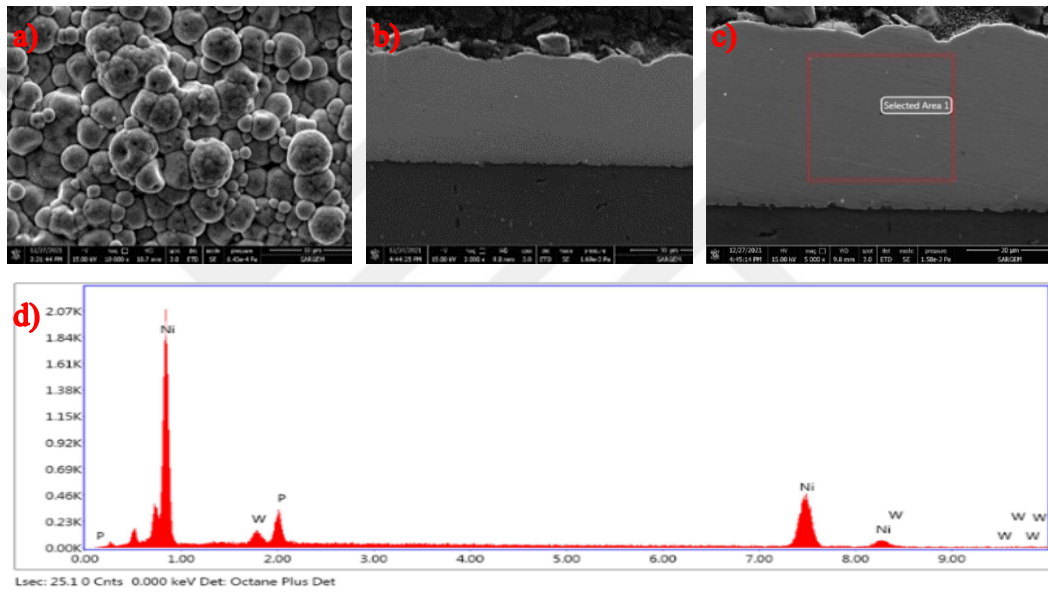
Şekil 5.7’de akımsız kaplama banyosuna dahil edilen Al_2O_3 konsantrasyonundaki değişim ile kaplama matrisine hacimce giren partikül miktarları gösterilmiştir. 15 g/L Al_2O_3 konsantrasyonunda aglomerasyon ve homojensizlik gibi problemler söz konusu olmayıp, partiküllerin kaplama tabakasındaki dispersiyonu artmış buna bağlı olarak da homojenlik oldukça iyi gözükmemektedir. Ayrıca kesit görüntülerinden alınan EDS analizinde görülen Al ve O piklerindeki artışta kaplama tabakasına giren partikül varlığının artışına işaret etmektedir. 20 g/L alümina konsantrasyonunda meydana gelen düşüş ise kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonunun yetersiz kalmasına bağlı olarak meydana gelen aglomerasyon-topaklanma problemi ile ilişkilendirilebilir. Buna bağlı olarak kaplama tabakasına giren alümina miktarında düşüş yaşanmıştır.



Şekil 5.7: Konsantrasyondaki değişim ile kaplama matrisine giren hacimce Al_2O_3 miktarı.

Şekil 5.8’de 60 g/L sodyum tungsten içeren akımsız Ni-W-P alaşım kaplamanın yüzey, kesit görüntüleri ve EDS analizi verilmiştir. Kaplama banyosunda bulunan sodyum tungsten yapıda çekirdeklenme bölgelerinin oluşumunu tetiklediği için üretilen kaplamaların yüzey görüntüleri incelendiğinde tipik karnabahar deseni görülebilmekte ve aynı zamanda ince taneli bir yapı oluşumu gözlemlenmektedir. Kaplamalarda oluşan bu karnabahar deseninin yağlayıcılık sağlayarak yüzey temasını azaltmasından dolayı sürtünme katsayısını düşürdüğü ve kaplamaların aşınma direncine fayda sağladığı önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Delaunois & Lienard, 2002; Delaunois ve ark., 2000). Aynı kaplama numunesinin kesit görüntüleri incelendiğinde 60 g/L sodyum tungsten içeren Ni-W-P saf çoklu alaşım

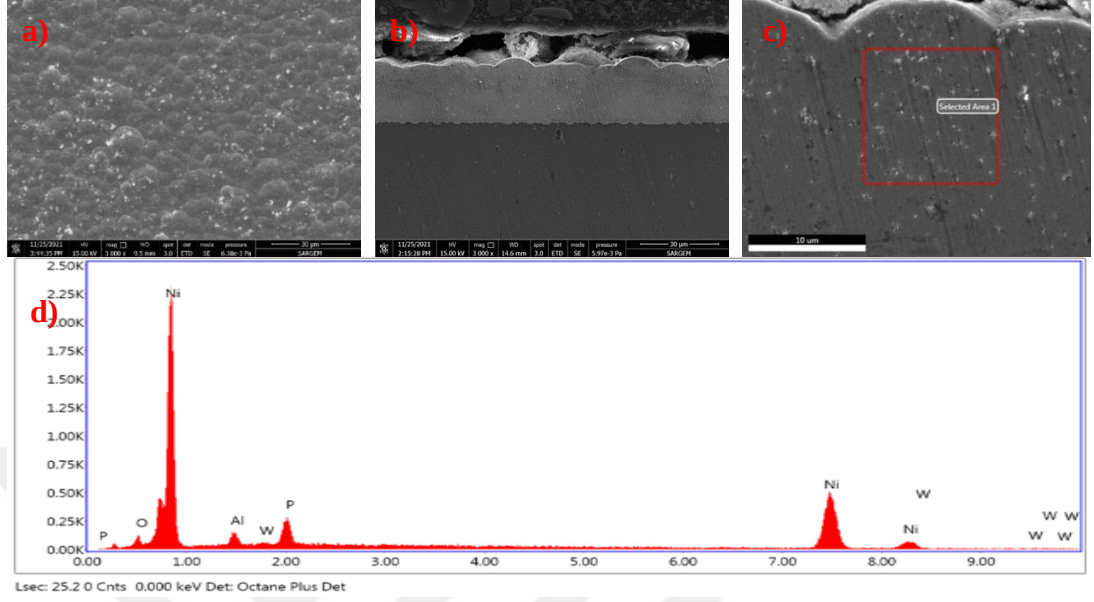
kaplamanın yaklaşık olarak 40 μm kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca alaşım kaplamanın hem homojen bir birikme gösterdiği hem de altlık ile birleşme noktası ya da kaplama tabakası içerisinde gözenek-porozite göstermediği anlaşılmaktadır. Ayrıca altlık ile kaplama tabakası birleşme noktasındaki homojenlik yapışma mukavemetinin iyi olduğunun göstergesi olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra kesit görüntüsünden işaretlenmiş alandan EDS analizi yapılarak kaplama yapısında bulunan elementler tespit edilmiştir. EDS analizine bakıldığında kaplama içerisindeki Ni, W ve P elementlerinin varlığı açık bir şekilde görülmekte ve banyo bileşimi ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.8: 60 g/L Sodyum tungsten içeren akımsız Ni-W-P saf alaşım kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.

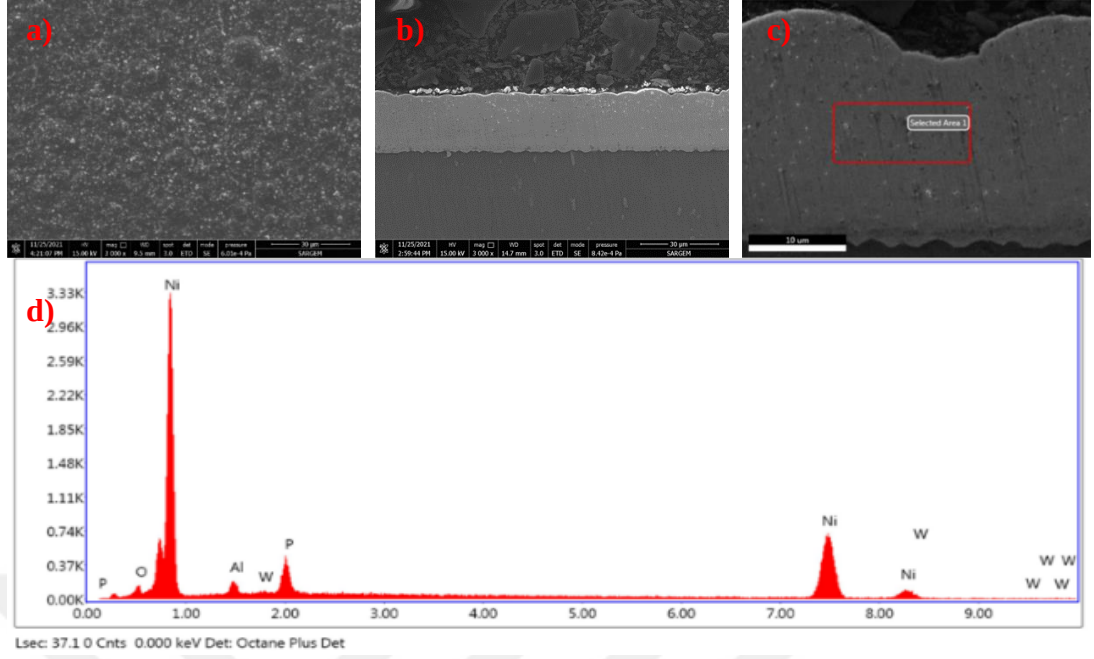
Şekil 5.9'da 5 g/L alümina partikül takviyeli Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamanın yüzey, kesit ve EDS görüntüleri görülmektedir. 5 g/L alümina partikül içeren Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamanın yüzey ve kesit görüntüleri incelendiğinde Al_2O_3 partiküllerinin varlığı açık bir şekilde görülmektedir. Kesitten alınan FE-SEM görüntüleri incelendiğinde kaplama tabakasına giren partiküllerin varlığı söz konusu olup, homojen bir dağılım sergilediği anlaşılmaktadır. Ancak yer yer aglomerasyondan söz etmek mümkündür. Ayrıca EDS analizinde yer alan Al ve O piklerinin varlığı kaplamadaki Al_2O_3 partiküllerinin varlığını kanıtlamaktadır. Yine Şekil 5.7c'de

verilen kesit görüntüsü incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün düşük olduğu ve kaplama kalınlığının yaklaşık 21,85 μm olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.9: 5 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.

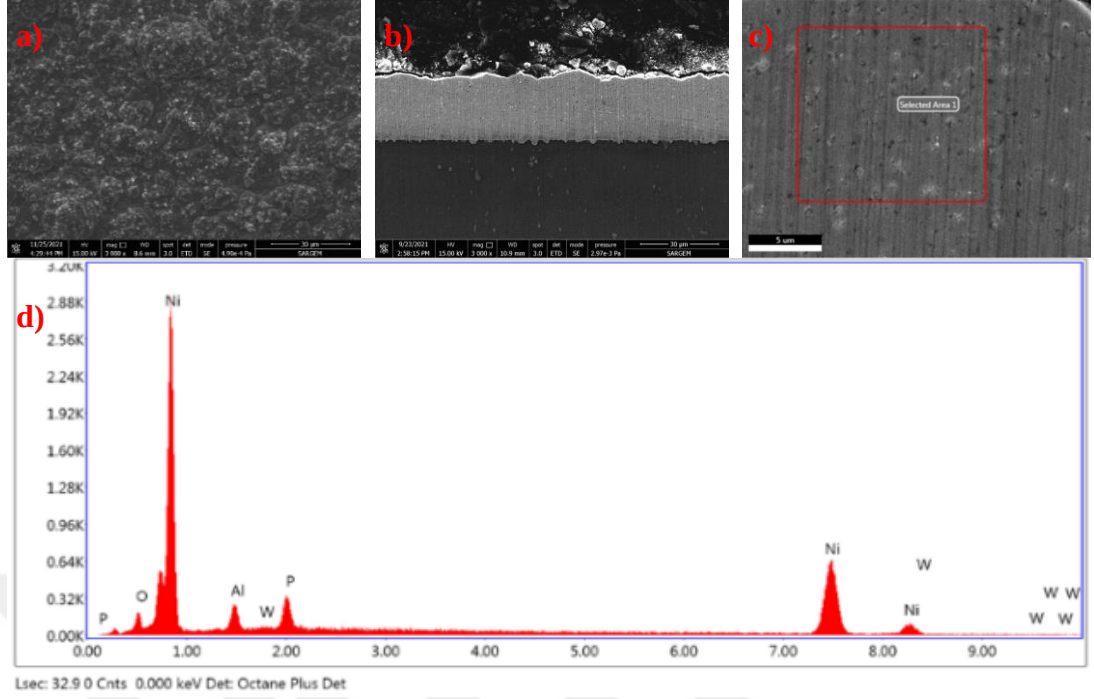
Şekil 5.10'da 10 g/L partikül takviyeli Ni-W-P matrisli kompozit kaplamanın yüzey ve kesit görüntüleri ile EDS analiz sonuçları görülmektedir. Yüzey görüntüsü incelendiğinde 5 g/L alümina içeren kompozit kaplamaya göre partikül miktarının artışına bağlı olarak yüzey ve kesit görüntülerinde daha fazla partikülün kaplama tabakasına girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.10: 10 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.

Aynı zamanda partikül artışı ile birlikte hem yüzey hem de kesit görüntülerinden de görülebileceği gibi partiküllerin dağılımındaki homojenlikte artış söz konusu olmuştur. Ayrıca kesit görüntüleri dikkatle incelendiğinde alümina miktarındaki artış ile kaplamaların yüzey pürüzlülüğünde azalma meydana geldiği açıkça görülmektedir. Yine Şekil 5.11c’de verilen kesit görüntüsünden kompozit kaplama tabakasının yaklaşık 22,93 μm olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçtan da artan partikül miktarı ile kaplama kalınlığında ciddi bir değişim olmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.9 15 g/L Al_2O_3 takviyeli Ni-W-P esaslı kompozit kaplamalara ait yüzey ve kesit görüntüleri ile EDS analizini göstermektedir. Kompozit kaplamadan alınan FE-SEM görüntülerine ve alan EDS analizine bakıldığında banyo içerisindeki alümina partikül konsantrasyonundaki artış ile kaplama tabakasına giren partikül miktarındaki artış dikkat çekmektedir.

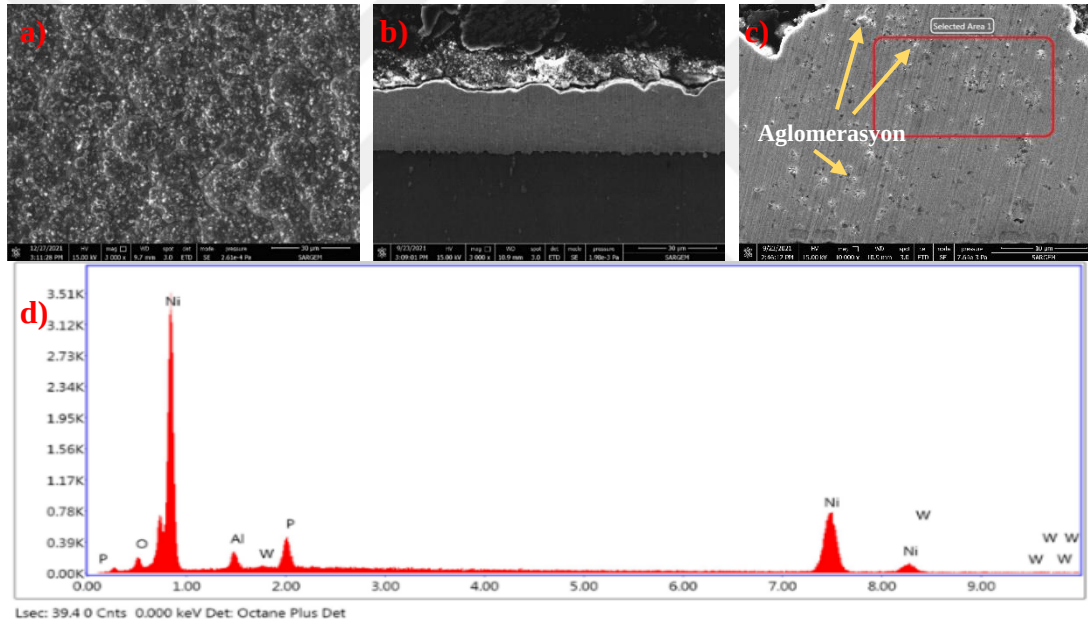


Şekil 5.11: 15 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.

Hem yüzey hem de kesitten alınan görüntülerde de partikül miktarında ciddi artış olmakla birlikte homojenlikte oldukça iyi gözükmemektedir. Herhangi bir topaklanma-aglomerasyon durumu söz konusu değildir. Yapılan EDS analizindeki Al ve O piklerinde artış, kaplama yapısındaki alümina miktarının hacimsel olarak artışının bir kanıtı olarak sunulmuştur. Yüzey pürüzlülüğü açısından bir değerlendirme yapıldığında ise 10 g/L alümina içeren kompozit kaplamaya göre nispeten bir artış olsa da saf Ni-W-P alaşım kaplamaya göre yine pürüzlülükte düşüş söz konusu olduğu ifade edilebilir.

Aşağıda verilen Şekil 5.12 ise 20 g/L alümina takviyesi içeren kompozit kaplamalara ait yüzey, kesit ve EDS analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.12 a, b ve c incelendiğinde artan partikül miktarı ile kaplama tabakasına giren partikül miktarın kısmen azalma ile birlikte bölgesel topaklanma-aglomerasyon varlığı söz konusudur. Yine benzer şekilde artan partikül konsantrasyonunun yüzey pürüzlülüğünde ciddi bir değişime sebep olarak artışa neden olduğu görülmektedir. Aglomerasyonun varlığına bağlı olarak homojenlikte azalma meydana gelmiştir. Kesit görüntüsünde de (Şekil 5.12c) anlaşılabileceği üzere pürüzlülükte de artış söz konusu olmuştur. Meydana gelen

kısmi topaklanma problemi ve buna bağlı homojenlikteki azalmanın sebebi olarak artan partikül konsantrasyonuna rağmen ilave edilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun sabit olmasına bağlı olarak kompozit yapıda dağılım ve homojenliği sağlamaya yetersiz kalması düşünülmektedir. Yüzey aktif maddenin yetersizliği de banyo stabilitesinde azalmaya (zeta potansiyelinin düşmesine bağlı olarak) sebep olduğundan bu tür problemler ortaya çıkabilmektedir. Yüzey aktif madde yetersizliğine bağlı olarak da aglomerasyonda artış söz konusu olabilirken homojenlikte ise azalma sorunları ile karşı karşıya kalınmıştır. Aglomerasyon problemi ve homojenlikteki azalma pürüzlülüğün sebebi olarak da görülebilir. Artan pürüzlülüğün ise özellikle aşınma performansı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri olması kaçınılmazdır.



Şekil 5.12: 20 g/L Al_2O_3 içeren akımsız Ni-W-P kompozit kaplamanın FE-SEM yüzey, kesit ve EDS görüntüleri. (a) yüzey görüntüsü, (b) kesit görüntüsü (5000x) (c) Kesit görüntüsünden (2400x) seçilen EDS alanı. (d) EDS analiz sonucu.

Sonuç olarak; 5, 10, 15, 20 g/L partikül konsantrasyonlarında alümina içeren akımsız Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların mikroyapı incelemeleri karşılaştırıldığında özellikle yüzey görüntüleri açısından bir mukayese yapılacaktır. Artan partikül konsantrasyonu ile birlikte kaplama tabakasına giren partikül miktarı 15 g/L alümina konsantrasyonuna kadar artmış ancak daha yüksek konsantrasyon olan 20 g/L de yetersiz kalan yüzey aktif madde konsantrasyonuna

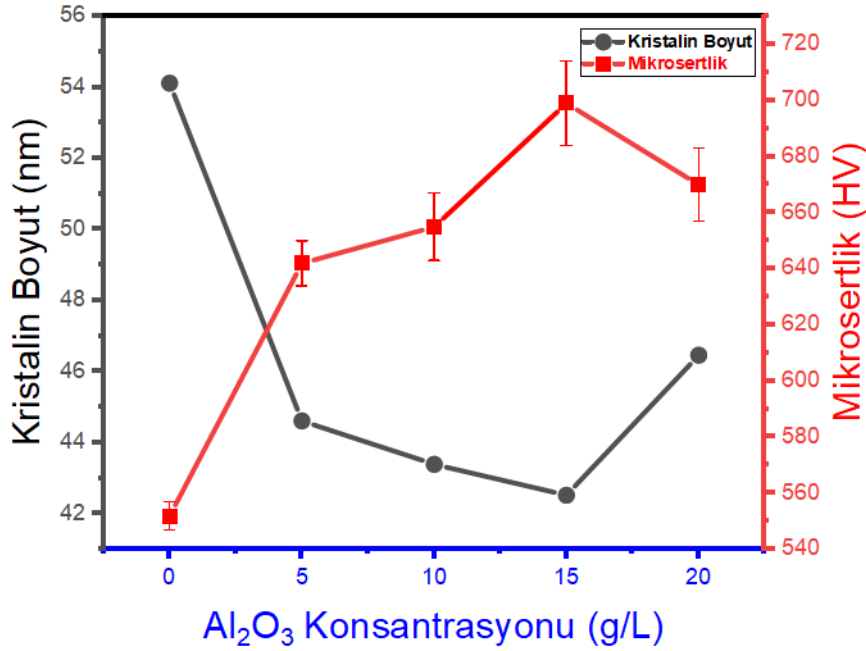
bağlı olarak aglomerasyon, homojensizlik ve yüzey pürüzlülüğünde artış gibi sorunlar ile karşılaşmıştır. Benzer durum kesit görüntülerinde de net bir şekilde görülmektedir. Kesit görüntülerinden ayrıca kaplama kalınlığı konusunda da karşılaştırma yapmak mümkün olup, kaplama kalınlıkları artan partikül miktarına bağlı olarak sırasıyla 18, 22, 23, 29, 27 μm olarak tespit edilmiştir. En yüksek kaplama kalınlığı ve kaplama yapısına giren en yüksek alümina oranı 15 g/L Al_2O_3 içeren kompozit kaplamada elde edilmiştir. Aynı zamanda hem giren partikül miktarı hem de homojenlik açısından da 15 g/L konsantrasyonu en iyi sonuçları sergilemiştir.

5.3. Mikrosertlik - Kristalin Boyut Sonuçları

Farklı alümina konsantrasyonlarında üretilen Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamalarının sertlik değerlerinin tespiti için mikrosertlik ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.13’de verilmiştir. Elde edilen mikrosertlik sonuçlarına göre Ni-W-P saf alaşımın sertlik değeri artan alümina partikül miktarındaki artışa bağlı olarak artış göstermiştir. Ancak 20 g/L Al_2O_3 içeren kaplamada sürfaktant/yüzey aktif madde yetersizliğinden dolayı topaklanmalar oluşmuş ve bu da kaplama matrisinde homojensizliğe ve zayıf yapışma mukavemetine neden olmuştur. Buna bağlı olarak bu konsantrasyonda sertlikte kısmen azalma meydana gelmiştir. Mikrosertlik sonuçlarına göre Ni-W-P saf alaşımda 552 HV sertlik değeri elde edilirken, en iyi mikroyapısal durum sergileyen kompozit kaplama olan 15 g/L alümina içeren kompozit kaplamada sertlik değeri 700 HV’lik sertlik ile en yüksek değere ulaşmıştır. Sertlikteki bu artışın nedenlerinden biri Ni-P-W matrisinin plastik deformasyonuna karşı sert alümina partiküllerinin bariyer oluşturmasıdır (Alirezai ve diğ., 2004). Ayrıca sertlikteki bu artışının muhtemel nedenleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- a. Geleneksel kompozit yük transferi nedenli mukavemet-sertlik artışı (Gül ve diğ., 2009).
- b. Kompozit yapıdan dolayı yeni çekirdekleyici bölgelerin oluşumuna bağlı olarak matris tane boyutunun küçülmesi ve buna bağlı sertlikte artış (Gül ve diğ., 2009).

- c. Kompozit oluşumuna bağlı olarak partikül takviyesine bağlı dislokasyon yoğunluğundaki artış ve dislokasyon hareketlerinin engellenmesi ve bunun sonucunda kaplama yapısındaki sertlik artışı (Gül ve diğ., 2009; Ram, Karthikeyan, 2021; G. Wu, 2004).
- d. Partikül takviyesi nedeniyle dispersiyon sertleşmesi ve orowan sertlik artış mekanizması nedenli mukavemet artışı (Gül ve diğ., 2009; Yokobori, 1969).
- e. Matris-takviye fazı arasındaki termal genleşme katsayısı arasındaki farka bağlı sertlikte meydana gelen artış.
- f. Kaplama banyosuna dahil olan sodyum tungsten miktarındaki artış ile doğru orantılı olarak kaplama matrisine giren tungsten oranı artmış fosfor oranı ise düşmüştür. Kaplama yapısındaki tungsten miktarındaki artış ile yapıda katı eriyik sertleşmesi oluşmuştur. Ayrıca Ni-P matrisindeki tungsten miktarı artışı ile beraber kaplama daha kristal hale getirerek daha sert kaplama özellikleri sergilemiştir. İndirgeme sonrasında, düşük fosfor içeriğine sahip nikel esaslı kaplamaların yapısında yüksek iç stres oluşumu bildirilmiştir (Parker, 1981; Tulsi, 1986). Düşük P nedeni ile oluşan yüksek iç stres kaplamada daha yüksek sertlik oluşturmaktadır.



Şekil 5.13: Akımsız Ni-W-P matrisine eklenen partikül konsantrasyonunun kristalin boyutuna ve mikrosertlik özelliklerine etkileri.

Bunların yanı sıra daha yüksek konsantrasyon olan 20 g/L alümina içeren kompozit kaplamada ise sertlik değeri 671 HV olarak tespit edilmiştir. Sertlikte meydana gelen bu düşüş topaklanma ve homojensizlik problemlerinden kaynaklanmaktadır. Yetersiz yüzey aktif madde içeriğinden dolayı hem yapı içerisine giren partikül miktarında düşüş meydana gelmiş hem de topaklanma ve homojensizlikle karşılaşıldığı için nihai olarak sertlikte düşüş gözlemlenmiştir.

Ayrıca şekil 5.10'da XRD analizinden alınan veriler kullanılarak scherrer formülü ile matris tane boyutu hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Verilen grafikte sertlik ile ortalama kristalin boyutları bir arada verilerek kıyaslama ve ilişkilendirme yapılabilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen ortalama kristalin boyutları incelendiğinde kompozit oluşumuna bağlı olarak kristalin boyutunun azaldığı görülmektedir. Kristalin boyutundaki azalmanın sebebi olarak artan partikül miktarı ile kaplama tabakasına giren partikül miktarının artması ile yeni çekirdekleyici bölgeler oluşmuş ve buna bağlı olarak kristalin boyutunda incelmeye söz konusu olmuştur. Kaplama tabakasındaki partikül varlığı arttıkça da ortalama kristalin boyutu sırasıyla yaklaşık 12,98 nm değerlerinden 7,4 nm değerlerine azalma göstermiştir. Meydana gelen bu kristal boyutlarındaki azalma da sertlikte meydana gelen artış ile uyumlu olup, meydana gelen sertlik artışında sebeplerindendir. Daha önceki çalışmalarda, Al_2O_3 partikül miktarındaki artışın kristalin boyutunu düşürdüğü ve Ni-P alaşım kaplamaya kıyasla alümina içeren Ni-P kaplama sertliğini %11 oranında arttırdığı bildirilmiştir (Ram ve diğ., 2021). Bu çalışmadaki 15 g/L alümina içeren Ni-W-P kompozit kaplamadaki sertlik değeri, saf alaşım kaplamayla kıyaslandığında %15 oranında artmıştır. Literatürde yapılan farklı bir çalışmada, sertlikteki bu artış farkının nedenlerinden birinin kaplamadaki tungsten varlığının artmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. (Balaraju ve diğ., 2009). Kaplama banyosu içerisine dahil edilen sodyum tungsten, kaplamadaki W oranını artırarak, fosfor miktarını düşürmüştür. Kaplamadaki fosfor miktarının azalması iç stresi arttırmıştır, bu da daha sert bir kaplama tabakası oluşturmuştur (Balaraju ve diğ., 2009; Parker, 1981; Tulsı, 1986). Ayrıca sertliğin artması, dispersiyon sertleşmesine bağlı olarak dislokasyon yoğunlaşmasının sertleştirici etkisiyle açıklanabilir, yani metal matris içinde dağılmış seramik partiküller, dislokasyon direnci sağlar (Ram ve diğ., 2021). Ancak daha yüksek konsantrasyon olan 20 g/L alümina takviyeli kompozit kaplamanın ortalama

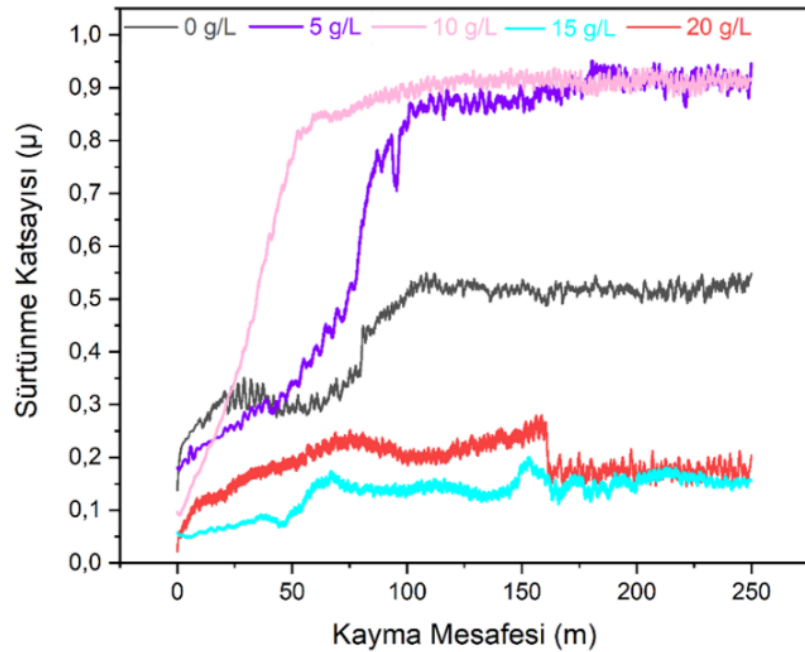
kristalin boyutu ise tekrar artarak yaklaşık 9,8 nm değerine yükselmiştir. Meydana gelen artışın nedeni ise yapıdaki aglomerasyon ile homojensizlik ve kaplama tabakasındaki partikül miktarındaki düşüş olarak görülmektedir. Bu etkiler nedeniyle çekirdekleyici etkinin azalmasına bağlı olarak ortalama kristalin boyutu artmıştır.

5.4. Akımsız Kaplamaların Aşınma Özellikleri

Akımsız kompozit kaplama ile üretilen alüminyum altlıklar üzerine biriktirilen kompozit kaplamaların aşınma ve sürtünme performansları lineer hareketli (reciprocating) bir bilyeli CSM Tribometer cihazı kullanılarak test edilmiştir. Sürtünme katsayıları için karşıt malzeme olarak 10 mm çapında 62 HRC sertliğe sahip M50 çelik bilyeler kullanılmıştır. Her bir numuneye 1 N yük altında ve 25 cm/sn kayma hızında 250 metre boyunca aşınma testi uygulanmıştır.

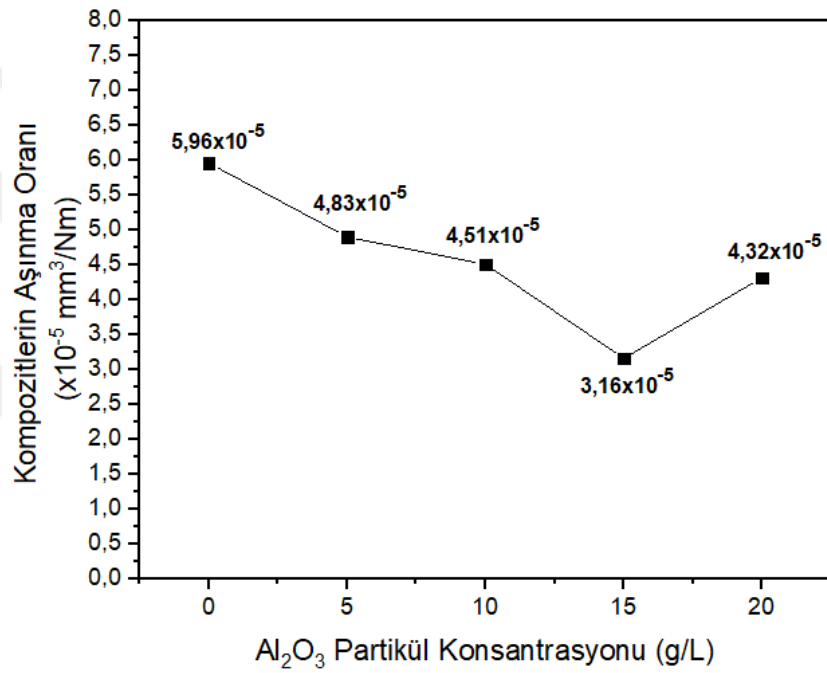
Şekil 5.14’de sürtünme katsayısının partikül konsantrasyonuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Grafikte verilen sürtünme katsayısının partikül konsantrasyonu bağlı değişiminden de anlaşılabileceği gibi Al_2O_3 partiküllerinin alaşım kaplamaya dahil edilmesi ile birlikte sürtünme katsayısında önce bir artış daha sonra ise bir düşüş görülmüştür. Bunun nedeninin düşük partikül oranının düşük yapışma mukavemetine ve kaplama yüzeyinden sıyrılmasıyla aşındırıcı etki oluşturmaya bağlanmıştır (Alirezai ve diğ., 2007). Sonuç olarak aşınma testi sırasında kaplama yüzeyinden sıyrılan sert Al_2O_3 partiküller aşındırıcı bir etken oluşturarak kaplamanın yüzey sürtünme katsayısını arttırmasına neden olmuştur. Zayıf bağlı düşük konsantrasyondaki alümina içeriğine sahip kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısının nispeten artmasının nedeni olarak matristen kopan zayıf bağlı alümina partiküllerinin neden olduğu ve aşındırıcı etki ettiği ifade edilebilir. Bunun yanı sıra matriste meydana gelen nikel oksitlerinin aşınmanın ilerleyen mesafelerinde çatlayarak delaminasyona neden olması ve adeta seramik partikül gibi davranmasıyla matriste aşındırıcı etki yapmasıyla da açıklanabilir. Sürtünme katsayısı Ni-W-P alaşım kaplamalarda ortalama 0,45 μ olarak elde edilirken, kompozit kaplamalarda ortalama yaklaşık 0,1 μ sürtünme katsayısına kadar düştüğü görülmüştür. En düşük sürtünme katsayısı 15 g/L Al_2O_3 partikül içeren kaplamada elde edilmiştir.

Sürtünme katsayısındaki düşüşün önemli sebeplerinden birisi daha önceki bölümde bahsedilmiş olan banyoya dahil edilen sodyum tungsten ile kaplamalarda tipik karnabahar yapısı oluşumudur. Kaplamalarda oluşan karnabahar deseninin yağlayıcılık sağlayarak yüzey temasını azaltmasından dolayı sürtünme katsayısını düşürdüğü ve kaplamaların aşınma direncine fayda sağladığı önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Delaunois & Lienard, 2002; Delaunois ve diğ., 2000). Ayrıca daha önceki çalışmalarda Nikel matrisine eklenen sert seramik parçacıklar yine kaplama içerisinde iyi bir yağlayıcı olarak davranmış ve bu sebeple kaplamaların sürtünme katsayılarını düşürdüğü tespit edilmiştir (S. Alirezaei ve diğ., 2007; Sudagar ve diğ., 2013). Benzer şekilde nikel matrisinde aşınma esnasında meydana gelen nikel oksitlerin kırılmasıyla aşındırıcı etki yapma durumuna bağlı olarak sürtünme katsayısında artışa neden olabilmektedir (Stott, 1998). Sürtünme katsayısındaki bu önemli düşüşün bir diğer nedeni matrise dahil edilen Al_2O_3 partiküllerinin sertliği artırmasıdır. Eğer iyi bir yapışma mukavemeti elde edildiği takdirde alümina partiküllerinin yapıya dahil olması ile birlikte aşınma direncinde olumlu etkiler sağlamaktadır.



Şekil 5.14: 0, 5, 10, 15, 20 g/L Al_2O_3 içeren Ni-W-P kompozit kaplamaların kayma mesafesi (m) altında elde edilen sürtünme katsayıları (μ).

Şekil 5.15’de ise partikül konsantrasyonuna bağlı aşınma oranlarının bir grafiği verilmiştir. Saf alaşım kaplamalarda $5,96 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ aşınma oranı elde edilirken, 15 g/L Al_2O_3 konsantrasyondaki partikül ilavesi ile indirgenen kaplamalarda bu değer $3,16 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ kadar düşmüştür. Kaplama matrisindeki hacmen partikül artışı ile birlikte aşınma oranı düşmüştür. 20 g/L alümina içeren kompozit kaplamalardaki aşınma oranının artışı ise düşük yapışma mukavemetine ve partiküllerin indirgeme sırasında aglomera olmasına bağlanmıştır. Sonuç olarak artan partikül konsantrasyonu ile aşınma dayanımında 2 kata yakın bir artış söz konusu olmuştur.

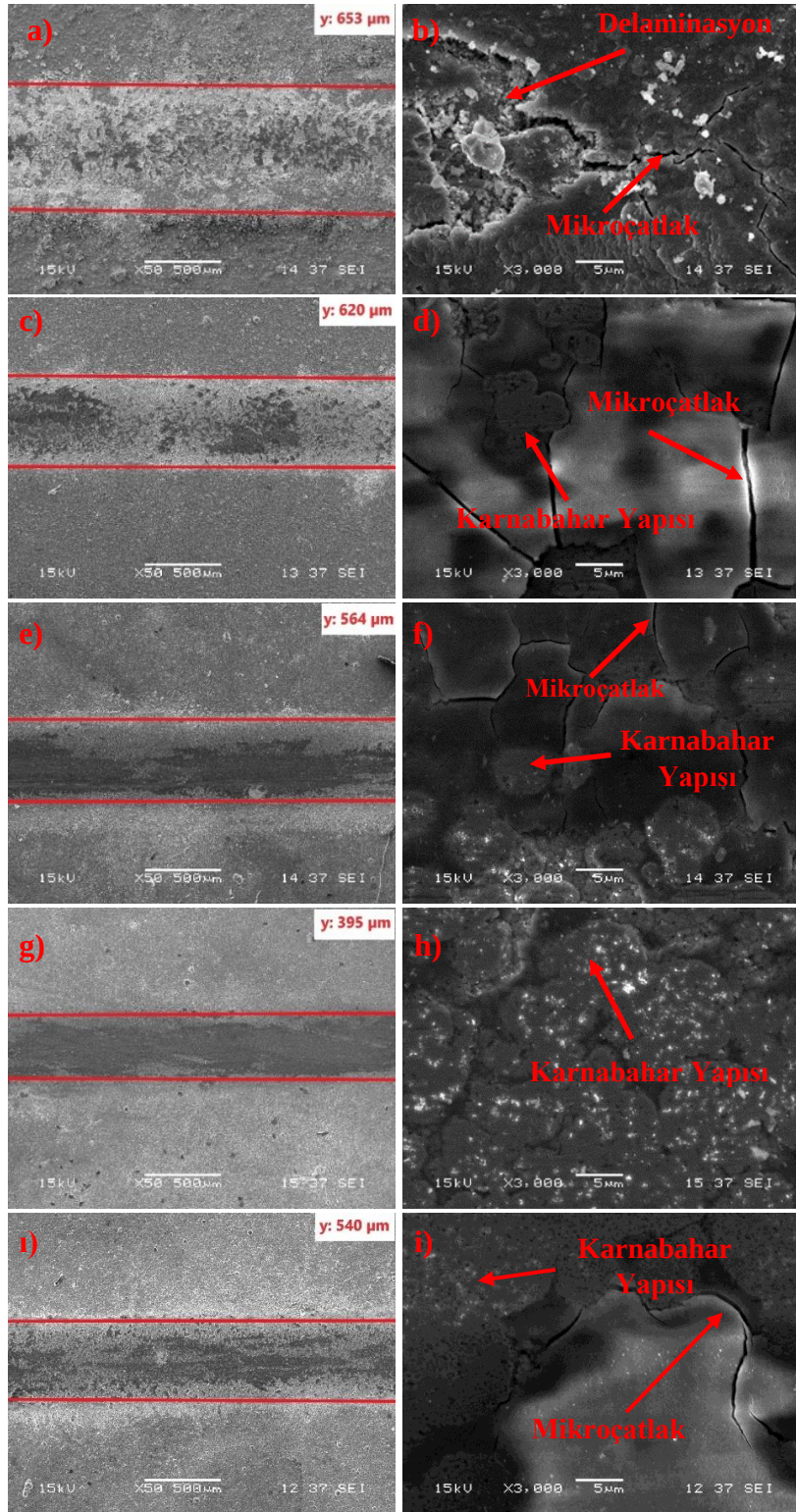


Şekil 5.15: Al_2O_3 konsantrasyonuna bağlı olarak kompozit kaplamalarda değişen aşınma oranları.

Şekil 5.16’de alaşım ve kompozit kaplamaların aşınma testi sonrası 50x ve 3000x büyütmedeki aşınma izi yüzey görüntüleri yer almaktadır. Düşük büyütme aşınma izi yüzey görüntüleri incelendiğinde aşınma performansı iz genişliğinden hareketle değerlendirilmiştir. Ni-W-P alaşım içerisine ilave edilen alümina partikül konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak 15 g/L konsantrasyona kadar iz genişliği azalmıştır. İz genişliğindeki bu azalma aşınmanın azaldığı yani aşınma direncinin arttığı anlamına gelmektedir. Ancak 20 g/L alümina konsantrasyonunda iz genişliğinin arttığı tespit edilmiştir. 20 g/L alümina konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamada kaplama tabakasına giren partikül miktarının daha az olması,

aglomerasyonun varlığı ve homojenlikteki bozulmalardan dolayı iz genişliğinin arttığı anlaşılmaktadır. İz genişliğinin artması ise aşınma direncinin azaldığına işaret etmektedir. Nihayetinde çoklu alaşım kaplamaya ilave edilen partikül miktarındaki artış, aşınma iz genişliğinin yaklaşık 653 μm düzeyinden 395 μm düzeyine azalmasına neden olmuştur. Bu durumda aşınma iz genişliği bakımından yaklaşık %70 oranında azalmaya işaret etmektedir. Sonuç olarak Ni-W-P kaplamalarda en iyi aşınma dayanımı 15 g/L alümina partikül içeren Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamalarda elde edilmiştir.





Şekil 5.16: Akımsız Ni-W-P ve Ni-W-P/Al₂O₃ kompozit kaplamaların SEM 50x ve 3000x aşınma izi görüntüleri. (a-b: 0 g/L, c-d: 5 g/L, e-f: 10 g/L, g-h: 15 g/L, i-j: 20 g/L).

Yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde de benzer bir davranış ile karşılaşılmaktadır. Artan partikül miktarı ile mikro çatlak ve delaminasyon oluşumlarında azalma görülmektedir. Karnabahar yapısı nedeni ile gerçek temas alanına ulaşamadığı, yağlayıcılığın arttığı ve temasın azalmasına bağlı olarak aşınma direncinin arttığı anlaşılmaktadır (Delaunois ve diğ., 2000). Yüksek büyütme FESEM görüntülerinde en iyi performansı sergileyen 15 g/L alümina konsantrasyonu içeren kompozit kaplamada karnabahar yapısının yağlayıcılık etkisini sürdürdüğü ve gerçek temas alanına ulaşamadığı için aşınma dayanımının yüksek olduğunu söylemek mümkün olabilmektedir. Diğer kompozit türlerinde görülen mikro-çatlak oluşumu burada görülmemiştir.

Ayrıca düşük aşınma performansı sergileyen kompozitlerde mikro çatlak oluşumu ve buna bağlı delaminasyon hasarı oluşumu söz konusu iken yüksek aşınma dayanımı sergileyen 15 g/L alümina içeren kompozit kaplama da ise hem mikro çatlak oluşumu yok denecek kadar az hem de karnabahar yapısının varlığını koruduğu gözlemlenmiştir. Karnabahar yapısının gerçek temas alanını azaltarak aşınma dayanımını geliştirdiği ve yağlayıcılık etkisi yaptığı düşünüldüğünde bu kompozitteki aşınma dayanımının yüksek olmasının nedeni daha iyi anlaşılabilmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Farklı sodyum tungsten (40, 60, 80 g/L) konsantrasyonları içeren Ni-W-P kaplamalar ve farklı oranlarda alüminyum oksit (5, 10, 15, 20 g/L) içeren Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamalar akımsız yöntem ile alüminyum yüzeyine başarılı bir şekilde indirgenmiştir. Aşınım kaplamalar için farklı sodyum tungsten içeriğinin etkisi incelendiğinde optimum sertlik ve aşınma oranları 60 g/L sodyum tungsten konsantrasyonuna sahip kaplamalarda elde edilmiştir.

Farklı alümina konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamalarda ise elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

➤ Mikroyapı ve homojenlik

Kaplama banyosundaki partikül konsantrasyonun artırılması ile kaplama yüzeyindeki Al_2O_3 seramik partiküllerinin homojen dağılımı kesit ve yüzey görüntülerinde açıkça görülmüştür. Kaplama matrisine giren partikül miktarı ve kaplama kalınlığı açısından 15 g/L alümina konsantrasyonuna kadar bir artış söz konusu iken, 20 g/L konsantrasyonda ise yüzey aktif madde konsantrasyonunun yetersiz kalması nedeni ile banyo kararsız hale gelerek indirgenme sırasında aglomerasyon ve homojensizlik artarak özelliklerde düşüğe neden olmuştur. Bunlara bağlı olarak 15 g/L Al_2O_3 içeren kaplamanın kristalin boyut, homojenlik ve kaplama kalınlığı açısından optimum özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

➤ Ortalama kristalin boyutu ve distorsiyon

Ni-W-P/ Al_2O_3 kompozit kaplamalar için Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan ortalama kristalin boyutları partikül miktarındaki artışa bağlı olarak kristalin boyutunda düşüşler meydana gelmiştir.

Üretilen kaplamaların XRD analizleri incelendiğinde, kaplamalarda oluşan kristalinitenin arttığı gözlemlenmiştir. (partikül miktarının artışı ile birlikte pik derecelerinde kaymalar ve pik şiddetinde keskinleşme meydana gelmiştir.) Kaplama matrisine yüksek oranda partikül girmesi ile latiste bozulmalar meydana gelmiştir, bu durum, piklerin konumlarındaki kaymalar ile açıklanabilmektedir. Ayrıca yapılan distorsiyon hesaplamalarında da 15 g/L partikül konsantrasyonunda en yüksek oranda bozulmanın gerçekleştiği anlaşılmıştır.

➤ Sertlik

Üretilen kompozit kaplamalarda partikül miktarındaki artış ile paralel olarak kaplamaların sertlik değerleri artmıştır. Saf alaşım kaplamada 552 HV sertlik değeri elde edilirken, 15 g/L alümina içeren kompozit kaplamada 700 HV sertlik değeri ile en yüksek sertlik değerine ulaşmıştır. 20 g/L alümina içeren kompozit kaplamada kısmen sertlikte bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum düşük yüzey aktif madde etkisi ile banyoda oluşan topaklanma ve zayıf yapışma mukavemetinden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

➤ Aşınma ve sürtünme katsayısı

Kaplamalardaki sürtünme katsayısının Al_2O_3 partiküllerinin alaşım kaplamaya dahil edilmesi ile birlikte sürtünme katsayısında önce bir artış daha sonra ise bir düşüş görülmüştür.

Kaplama iz genişlikleri ve aşınma oranları incelendiğinde; alaşım kaplamaya kıyasla alümina içeren kompozit kaplamada yaklaşık %70 oranında bir iyileşme olmuştur.

Tüm kaplama ve deneysel sonuçlar sonrası, kaplamalarda iyi bir yapışma mukavemeti elde edildiği takdirde alümina partiküllerinin yapıya dahil olması ile birlikte sertlik ve aşınma direncinde iyileşmeler, sürtünme katsayısında ise yüksek oranda düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak Ni-W-P saf alaşım kaplamalar için optimum sodyum tungsten oranının 60 g/L sodyum tungsten konsantrasyonu olduğu tespit edilirken, kompozit kaplamalarda ise optimum partikül konsantrasyonunun 15 g/L olduğu anlaşılmıştır.

6.1. Öneriler

Çalışma kapsamında üretilen akımsız Ni-W-P/Al₂O₃ kompozit kaplamalarda elde edilen üstün aşınma ve sürtünme özellikleri nedeni ile yüksek sıcaklık parametreleri ve/veya sulu ortamlar kullanılarak aşınma ve sürtünme davranışları daha detaylı olarak incelenebilir.

Kompozitler farklı partikül boyutlarının etkisini incelemek amacıyla daha küçük alüminyum oksit partikül boyutları ile ilgili araştırmalar yapılabilir.

Banyodaki indirgeyici konsantrasyonları değiştirilerek özellikler üzerindeki etkisi incelenebilir.

Çevreye ve insan sağlığına zararlı olan ve sanayide yüksek üretim hacmine sahip olan sert krom kaplamalar için iyi bir alternatif olarak kullanılabilirliğinin tespiti amacıyla farklı partiküllerin etkisi ile birlikte korozyon performansında test edilmesi faydalı olabilir

KAYNAKLAR

- Agrawal, A., & Sahu, K. K. (2009). An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 61–75. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>
- Akyol, A., Algul, H., Uysal, M., Akbulut, H., & Alp, A. (2018). A novel approach for wear and corrosion resistance in the electroless Ni-P-W alloy with CNFs co-depositions. *Applied Surface Science*, 453, 482–492. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.05.152>
- Alirezaei, S., Monirvaghefi, S. M., Salehi, M., & Saatchi, A. (2007). Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings. *Wear*, 262(7–8), 978–985. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2006.10.013>
- Alirezaei, Sh, Monirvaghefi, S. M., Salehi, M., & Saatchi, A. (2004). Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃(α) electroless composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 184(2–3), 170–175. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2003.11.013>
- Alishahi, M., Monirvaghefi, S. M., Saatchi, A., & Hosseini, S. M. (2012). The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating. *Applied Surface Science*, 258(7), 2439–2446. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.10.067>
- Aoki, K., Takano, O., & Sasaki, Y. (1993). Electroless Nickel-Tin-Boron Alloy Deposits. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 44(10), 821–825. Retrieved from <https://doi.org/10.4139/sfj.44.821>
- Apachitei, I., Tichelaar, F. D., Duszczek, J., & Katgerman, L. (2002). The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 149(2–3), 263–278. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01492-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01492-X)
- Araghi, A., & Paydar, M. H. (2013). Electroless deposition of Ni-W-P-B 4C nanocomposite coating on AZ91D magnesium alloy and investigation on its properties. In *Vacuum* (Vol. 89, pp. 67–70). Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.09.011>
- Arai, S., Kobayashi, M., Yamamoto, T., & Endo, M. (2010). Pure-nickel-coated multiwalled carbon nanotubes prepared by electroless Deposition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(12). Retrieved from <https://doi.org/10.1149/1.3489535>

- Ashassi-Sorkhabi, H., Dolati, H., Parvini-Ahmadi, N., & Manzoori, J. (2002). Electroless deposition of Ni–Cu–P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits. *Applied Surface Science*, 185(3–4), 155–160. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00464-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00464-0)
- Ashassi-Sorkhabi, H., Moradi-Haghighi, M., & Hosseini, M. G. (2008). Effect of rare earth (Ce, La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1615–1620. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.019>
- Autocatalytic (Electroless) Deposition of Nickel- Phosphorus-Boron Alloys: Part 111. Deposit Properties. (1993). Retrieved 30 September 2021 from https://www.researchgate.net/publication/267426992_Autocatalytic_Electroless_Deposition_of_Nickel-_Phosphorus-Boron_Alloys_Part_111_Deposit_Properties
- Aydeniz, A. I., Göksenli, A., Dil, G., Muhaffel, F., Calli, C., & Yüksel, B. (2013). Electroless ni-b-w coatings for improving hardness, wear and corrosion resistance. *Materiali in Tehnologije*, 47(6), 803–806. Retrieved 30 September 2021 from https://www.researchgate.net/publication/276118374_Electroless_Ni-B-W_Coatings_for_Improving_Hardness_Wear_and_Corrosion_Resistance
- Bai, C. Y., Chou, Y. H., Chao, C. L., Lee, S. J., & Ger, M. Der. (2008). Surface modifications of aluminum alloy 5052 for bipolar plates using an electroless deposition process. *Journal of Power Sources*, 183(1), 174–181. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.082>
- Balaraju, J. N., Kalavati, & Rajam, K. S. (2009). Surface morphology and structure of electroless ternary NiWP deposits with various W and P contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1–2), 468–473. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.06.173>
- Balaraju, J. N., Kalavati, & Rajam, K. S. (2010). Electroless ternary Ni-W-P alloys containing micron size Al₂O₃ particles. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 575–581. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.047>
- Balaraju, J. N., Sankara Narayanan, T. S. N., & Seshadri, S. K. (2003). Electroless Ni–P composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* 2003 33:9, 33(9), 807–816. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1023/A:1025572410205>
- Balaraju, J. N., Selvi, V. E., Grips, V. K. W., & Rajam, K. S. (2006). Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1064–1074. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.001>
- Balaraju, J. N., & Seshadri, S. K. (2006). Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings. *Materials Research Bulletin*, 41(4), 847–860. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2005.09.024>
- Bangwei, Z., Wangyu, H., Qinglong, Z., & Xuanyuan, Q. (1996). Properties of electroless Ni-W-P amorphous alloys. *Materials Characterization*, 37(2–3), 119–122. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(96\)00089-7](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(96)00089-7)
- Barker, B. D. (1981). Electroless deposition of metals. *Surface Technology*, 12(1), 77–88. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(81\)90138-2](https://doi.org/10.1016/0376-4583(81)90138-2)

- Baskaran, I., Narayanan, T. S. N. S., & Stephen, A. (2006). Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 99(1), 117–126. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.10.001>
- Bedingfield, P. B., Lewis, D. B., Datta, P. K., Gray, J. S., & Wells, P. B. (2017). Studies of Electroless Nickel-Boron Alloy Coatings. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00202967.1992.11870935*, 70(pt 1), 19–23. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1080/00202967.1992.11870935>
- Bonin, L., Vitry, V., & Delaunois, F. (2019). The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings. *Surface and Coatings Technology*, 357, 353–363. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.011>
- Bouanani, M., Cherkaoui, F., Fratesi, R., Roventi, G., & Barucca, G. (1999). Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(5), 637–645. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1023/A:1026441403282>
- Brenner, A., & Riddell, G. E. (1998). Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *Plating and Surface Finishing*, 85(8), 54–56. Retrieved from <https://doi.org/10.6028/jres.037.019>
- Casstevens, J. M., & Daugherty, C. E. (1978). Diamond Turning Optical Surfaces On Electroless Nickel. *Https://Doi.Org/10.1117/12.956844*, 0159, 109–113. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1117/12.956844>
- Chen, K., Liu, C., Whalley, D. C., Hutt, D. A., Li, J. F., & Mannan, S. H. (2006). Electroless Ni-W-P alloys as barrier coatings for liquid solder interconnects. In *ESTC 2006 - 1st Electronics Systemintegration Technology Conference* (Vol. 1, pp. 421–427). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/ESTC.2006.280037>
- Chen, W. X., Tu, J. P., Gan, H. Y., Xu, Z. D., Wang, Q. G., Lee, J. Y., ... Zhang, X. B. (2002a). Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition. *Surface and Coatings Technology*, 160(1), 68–73. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00408-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00408-5)
- Chen, W. X., Tu, J. P., Gan, H. Y., Xu, Z. D., Wang, Q. G., Lee, J. Y., ... Zhang, X. B. (2002b). Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition. *Surface and Coatings Technology*, 160(1), 68–73. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00408-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00408-5)
- Chen, X. M., Li, G. Y., & Lian, J. S. (2008a). Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 18(SPEC. ISSUE 1). Retrieved from [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(10\)60225-7](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(10)60225-7)
- Chen, X. M., Li, G. Y., & Lian, J. S. (2008b). Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals*

- Society of China (English Edition)*, 18(SPEC. ISSUE 1), s323–s328. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(10\)60225-7](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(10)60225-7)
- Cheong, W. J., Luan, B. L., & Shoesmith, D. W. (2007). Protective coating on Mg AZ91D alloy – The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni–P deposit. *Corrosion Science*, 49(4), 1777–1798. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2006.08.025>
- Cobley, A. J., Mason, T. J., & Saez, V. (2011, November). Review of effect of ultrasound on electroless plating processes. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. Taylor and Francis. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/174591911X13170500147670>
- Contents, T. O. F. (2012). Surface and coatings technology. *Surface and Coatings Technology*. Retrieved 29 September 2021 from <https://www.journals.elsevier.com/surface-and-coatings-technology>
- Court, S., Kerr, C., Ponce de León, C., Smith, J. R., Barker, B. D., & Walsh, F. C. (2017). Monitoring of zincate pre-treatment of aluminium prior to electroless nickel plating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 95(2), 97–105. Retrieved 5 October 2021 from <https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1236573>
- Court, S. W., Barker, B. D., & Walsh, F. C. (2000). Electrochemical measurements of electroless nickel coatings on zincated aluminium substrates. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 78(4), 157–162. Retrieved 5 October 2021 from <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871330>
- Dadvand, N., Kipouros, G. J., & Caley, W. F. (2003). Electroless nickel boron plating on AA6061. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 42(3), 349–363. Retrieved from <https://doi.org/10.1179/CMQ.2003.42.3.349>
- Das, S. K., & Sahoo, P. (2011). Study of Potentiodynamic Polarization Behaviour of Electroless Ni-B Coatings and Optimization using Taguchi Method and Grey Relational Analysis. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(14), 1307–1327. Retrieved from <https://doi.org/10.4236/jmmce.2011.1014103>
- Das, S. K., & Sahoo, P. (2019). Electroless Nickel-Phosphorus Deposits. In *Electroless Nickel Plating* (pp. 87–171). CRC Press. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1201/9780429466274-3>
- De Castro Neves, M. G., Da Cunha De Arruda, M. A. N., Freitas, J. C. S., Batista, E. A., Prado, T. A., & Naka, M. H. (2012). Construction of a tribometer for tests with biolubricants. *2012 10th IEEE/IAS International Conference on Industry Applications, INDUSCON 2012*. Retrieved 19 December 2021 from <https://doi.org/10.1109/INDUSCON.2012.6452601>
- De Minjer, C. H. (1975). Some electrochemical aspects of the electroless nickel process with hypophosphite. *Electrodeposition and Surface Treatments*, 3(4), 261–273. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0300-9416\(75\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0300-9416(75)90004-8)
- Delaunois, F., & Lienard, P. (2002). Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 160(2–3), 239–248. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00415-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00415-2)

- Delaunois, F., Petitjean, J. P., Lienard, P., & Jacob-Duliere, M. (2000). Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface and Coatings Technology*, 124(2–3), 201–209. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00621-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00621-0)
- Delaunois, Fabienne, Vitry, V., & Bonin, L. (2019a). *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*. Retrieved 28 September 2021 from [https://books.google.com.tr/books?id=dUjpDwAAQBAJ&pg=PA29&lpg=PA29&dq=%5B14%5D%09Wurtz,+A.+1844.+“Compt+Rendus+Academie+of+Science+Paris.”+Ann.+Chim.+et+Phys.+3+\(11\):+18.&source=bl&ots=BoRRtVUGaV&sig=ACfU3U1w8_YXan7t4a-jEs_jgmp8pzOrrw&hl=tr&sa=X&ved=2ahUK](https://books.google.com.tr/books?id=dUjpDwAAQBAJ&pg=PA29&lpg=PA29&dq=%5B14%5D%09Wurtz,+A.+1844.+“Compt+Rendus+Academie+of+Science+Paris.”+Ann.+Chim.+et+Phys.+3+(11):+18.&source=bl&ots=BoRRtVUGaV&sig=ACfU3U1w8_YXan7t4a-jEs_jgmp8pzOrrw&hl=tr&sa=X&ved=2ahUK)
- Delaunois, Fabienne, Vitry, V., & Bonin, L. (Eds.). (2019b). *Electroless Nickel Plating*. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1201/9780429466274>
- Domenech, S. C., Lima, E., Drago, V., De Lima, J. C., Borges, N. G., Avila, A. O. V., & Soldi, V. (2003). Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films. *Applied Surface Science*, 220(1–4), 238–250. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00815-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00815-8)
- Dong, D., Chen, X. H., Xiao, W. T., Yang, G. B., & Zhang, P. Y. (2009). Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science*, 255(15), 7051–7055. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.03.039>
- Download Car Service Engine Repairs - Mechanic Piston Png PNG Image with No Background - PNGkey.com. (n.d.). Retrieved 29 September 2021, from <https://www.pngkey.com/maxpic/u2w7a9t4a9q8u2a9/>
- Drovosekov, A. B., Ivanov, M. V., Krutskikh, V. M., Lubnin, E. N., & Polukarov, Y. M. (2005). Chemically deposited Ni-W-B coatings: Composition, structure, and properties1. *Protection of Metals*, 41(1), 55–62. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0008-1>
- Elansezhian, R., Ramamoorthy, B., & Kesavan Nair, P. (2008). Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating. *Surface and Coatings Technology*, 203(5–7), 709–712. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2008.08.021>
- Elansezhian, R., Ramamoorthy, B., & Nair, P. K. (2009). The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni-P deposits. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(1), 233–240. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2008.01.057>
- Electroless Plating Guide: What It Is, Its Advantages and When To Use It. (n.d.). Retrieved 1 October 2021, from <https://interplex.com/electroless-plating-guide/>
- F. Pearlstein, R. F. W. R. W. (1963). F. Pearlstein, R.F. Weightman and R. Wick: Metal Finish Vol.61 (1963), p.77. *Metal Finish*, Vol.61, 77.
- Fields, W. Zickearff, J.R., 1984. - Google Akademik. (n.d.). Retrieved 29 September 2021, from https://scholar.google.com.tr/scholar?hl=tr&as_sdt=0%2C5&q=Fields%2C+W.+Zickearff%2C+J.R.%2C+1984.&btnG=

- Fleck, N., Amli, H., Dhanak, V., & Ahmed, W. (2021). Characterization techniques in energy generation and storage. *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, 259–285. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821346-9.00003-1>
- Franco, M., Sha, W., Aldic, G., Malinov, S., & Çimenolu, H. (2016). Effect of reinforcement and heat treatment on elevated temperature sliding of electroless Ni-P/SiC composite coatings. *Tribology International*, 97, 265–271. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2016.01.047>
- Fultz B., H. J. (2001). Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. *Choice Reviews Online*, 39(02), 39-0994-39-0994. Retrieved 9 October 2021 from <https://doi.org/10.5860/choice.39-0994>
- Gavrilov, G. G. (1979). Chemical (electroless) nickel-plating / by G. G. Gawrilov ; [translation by John E. Goodman], 179, [10] p. :
- Georgieva, J., & Armyanov, S. (2007). Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(7), 869–876. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0276-6>
- Georgiza, E., Gouda, V., & Vassiliou, P. (2017). Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 325, 46–51. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.019>
- Ger, M. Der, Sung, Y., & Ou, J. L. (2005). A novel process of electroless Ni-P plating by nonisothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 89(2–3), 383–389. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.018>
- Gül, H., Kiliç, F., Aslan, S., Alp, A., & Akbulut, H. (2009). Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings. *Wear*, 267(5–8), 976–990. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2008.12.022>
- Gül, H., Uysal, M., Akbulut, H., & Alp, A. (2014). Effect of PC electrodeposition on the structure and tribological behavior of Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1202–1211. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.07.002>
- Gutzeit, G., Talmey, P., & Lee, W. G. (1958). Chemical nickel plating processes and baths therefor. *US Patent*, 2.
- Hamzah B Uno. (2008). View article. Retrieved 30 September 2021, from https://scholar.google.co.in/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=NaHRpuUAAAAJ&citation_for_view=NaHRpuUAAAAJ:IjCSPb-OGGe4C
- Haowen, X., Bangwei, Z., & Qiaoqin, Y. (1999). Preparation, structure and corrosion properties of electroless amorphous Ni-Sn-P alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 77(3), 99–102. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/00202967.1999.11871258>
- Hari Krishnan, K., John, S., Srinivasan, K. N., Praveen, J., Ganesan, M., & Kavimani, P. M. (2006). An overall aspect of electroless Ni-P depositions - A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. Springer. Retrieved 27 September 2021 from <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0134-7>

- Hashemi, S. H., & Ashrafi, A. (2018). Characterisations of low phosphorus electroless Ni and composite electroless Ni-P-SiC coatings on A356 aluminium alloy. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 96(1), 52–56. Retrieved 5 October 2021 from <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1403161>
- Hsu, C. I., Hou, K. H., Ger, M. Der, & Wang, G. L. (2015). The effect of incorporated self-lubricated BN(h) particles on the tribological properties of Ni-P/BN(h) composite coatings. *Applied Surface Science*, 357, 1727–1735. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.09.207>
- Hu, R., Su, Y., Liu, Y., Liu, H., Chen, Y., Cao, C., & Ni, H. (2018). Deposition Process and Properties of Electroless Ni-P-Al₂O₃ Composite Coatings on Magnesium Alloy. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–8. Retrieved 5 January 2022 from <https://doi.org/10.1186/S11671-018-2608-0/FIGURES/7>
- Hu, W., Wu, L., Wang, L., Zhang, B., & Guan, H. (1995). Crystallization of amorphous NiCuB alloys obtained by electroless plating. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 212(2), 195–200. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00937-Q](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00937-Q)
- Huang, G. F., Huang, W. Q., Wang, L. L., Zou, B. S., Chen, D. P., Li, D. Y., ... Zhang, J. H. (2007). Effects of complexing agents on the corrosion resistance of electroless Ni-Fe-P alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, 2(4), 321–328. Retrieved 29 September 2021 from https://www.researchgate.net/publication/26497828_Effects_of_Complexing_Agents_on_the_Corrosion_Resistance_of_Electroless_Ni_Fe-P_Alloys
- Huang, T. C., Wei, M. C., & Chen, H. I. (2003). Preparation of hydrogen-permselective palladium-silver alloy composite membranes by electroless co-deposition. *Separation and Purification Technology*, 32(1–3), 239–245. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00063-7)
- Huang, Z. H., Zhou, Y. J., & Nguyen, T. T. (2019). Study of nickel matrix composite coatings deposited from electroless plating bath loaded with TiB₂, ZrB₂ and TiC particles for improved wear and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 364, 323–329. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.060>
- Industries – USC Technologies. (n.d.). Retrieved 29 September 2021, from <https://usctechnologies.com/industries/>
- Izzard, M., & Dennis, J. K. (2017). Deposition and properties of electroless nickel/graphite coatings. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00202967.1987.11870778](http://Dx.Doi.Org/10.1080/00202967.1987.11870778), 65(pt 3), 85–89. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1080/00202967.1987.11870778>
- J, M. G. and H. (n.d.). *Electroless Plating - 1st Edition*. Retrieved 28 September 2021 from <https://www.elsevier.com/books/electroless-plating/mallory/978-0-8155-1277-6>
- Jiang, B., Xiao, L., Hu, S., Peng, J., Zhang, H., & Wang, M. (2009). Optimization and kinetics of electroless Ni-P-B plating of quartz optical fiber. *Optical Materials*, 31(10), 1532–1539. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.016>

- Jothi, S., Muraliraja, R., Tamilarasan, T. R., Udayakumar, S., & Selvakumar, A. (2019). Electroless Composite Coatings. *Electroless Nickel Plating*, 359–409. Retrieved from <https://doi.org/10.1201/9780429466274-9>
- Kanta, A. F., Vitry, V., & Delaunois, F. (2009, November 3). Wear and corrosion resistance behaviours of autocatalytic electroless plating. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.038>
- Kuo, S. (2004). Nano-particles dispersion effect on Ni/Al₂O₃ composite coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), 5–10. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(04\)00085-9](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(04)00085-9)
- Larson, C., Smith, J. R., & Armstrong, G. J. (2013, May). Current research on surface finishing and coatings for aerospace bodies and structures - A review. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. Taylor & Francis. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.0000000000102>
- Lee, C. K. (2012). Electroless Ni-Cu-P/nano-graphite composite coatings for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 220, 130–137. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.022>
- León, O. A., Staia, M. H., & Hintermann, H. E. (2003). High temperature wear of an electroless Ni-P-BN (h) composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, 578–584. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00663-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00663-1)
- León, O. A., Staia, M. H., & Hintermann, H. E. (2005). Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1825–1829. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.08.061>
- Li, X., Wang, C., Han, X., & Wu, Y. (2013). Surfactant-free synthesis and electromagnetic properties of Co-Ni-B composite particles. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 178(3), 211–217. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.10.039>
- Li, Z. H., Wang, X. Q., Wang, M., Wang, F. F., & Ge, H. L. (2006). Preparation and tribological properties of the carbon nanotubes-Ni-P composite coating. *Tribology International*, 39(9), 953–957. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.10.001>
- Lieber, C. M. (1998). One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications. *Solid State Communications*, 107(11), 607–616. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00209-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00209-9)
- Liu, D., Yan, Y., Lee, K., & Yu, J. (2009). Effect of surfactant on the alumina dispersion and corrosion behavior of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings. *Materials and Corrosion*, 60(9), 690–694. Retrieved 12 January 2022 from <https://doi.org/10.1002/MACO.200805170>
- Liu, H. P., Li, N., Bi, S. F., Li, D. Y., & Zou, Z. L. (2008). Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits. *Thin Solid Films*, 516(8), 1883–1889. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.008>
- Liu, H., Wang, P., Liu, Z., Harrison, G., & Thompson, G. E. (2016). Comparison of the corrosion behaviour of laser-annealed Ni-P and Ni-Mo-P deposits in H₂SO₄ and

- NaCl solutions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 94(2), 76–85. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/00202967.2015.1124639>
- Liu, H., Yao, H. L., Thompson, G. E., Liu, Z., & Harrison, G. (2015). Correlation between structure and properties of annealed electroless Ni-W-P coatings. *Surface Engineering*, 31(6), 412–419. Retrieved 25 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.00000000422>
- Lu, G., & Zangari, G. (2003). Study of the Electroless Deposition Process of Ni-P-Based Ternary Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11), C777. Retrieved 28 September 2021 from <https://doi.org/10.1149/1.1614799>
- Mafi, I. R., & Dehghanian, C. (2011). Studying the effects of the addition of TiN nanoparticles to Ni-P electroless coatings. *Applied Surface Science*, 258(5), 1876–1880. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.095>
- Mallory, G. (1990). The fundamental aspects of electroless nickel plating. *The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating*, 1–56. Retrieved 29 September 2021 from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Fundamental+Aspects+Of+Electroless+Nickel+Plating#0>
- Masthead. (1931). *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 203(1), fmi-fmi. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/zaac.19312030101>
- Matik, U. (2016). Structural and wear properties of heat-treated electroless Ni-P alloy and Ni-P-Si₃N₄ composite coatings on iron based PM compacts. *Surface and Coatings Technology*, 302, 528–534. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.06.054>
- Matsubara, H., & Yamada, A. (1994). Control of Magnetic Properties of Chemically Deposited Cobalt Nickel Phosphorus Films by Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(9), 2386–2390. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1149/1.2055130>
- Mayeen, A., Shaji, L. K., Nair, A. K., & Kalarikkal, N. (2018). Morphological characterization of nanomaterials. *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, 335–364. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2>
- Metal Plating For Electronics Manufacturers | Metal Finishing Service | Arlington Plating Company. (n.d.). Retrieved 1 October 2021, from <https://www.arlingtonplating.com/industries-served/electronics/>
- Misbah-ul-Islam, Hashmi, K. A., Rana, M. U., Abbas, T., Misbah-ul-Islam, Hashmi, K. A., ... Abbas, T. (2001). Measurement of exchange interaction in Ti-substituted Ni-ferrites. *SSTCom*, 121(1), 51–54. Retrieved 23 February 2022 from [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00442-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00442-2)
- Mohtar, M. M., Ripin, Z. M., & Ahmad, Z. A. (2013). Electroless Ni-P-Cg(graphite)-SiC composite coating on cast AlSi alloy. In *Advanced Materials Research* (Vol. 795, pp. 540–544). Trans Tech Publications Ltd. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.540>
- Murakami, K., Hino, M., Ushio, M., Yokomizo, D., & Kanadani, T. (2013). Formation

- of zincate films on binary aluminum alloys and adhesion of electroless nickel-phosphorus plated films. *Materials Transactions*, 54(2), 199–206. Retrieved from <https://doi.org/10.2320/MATERTRANS.L-M2012830>
- Narayanan, T. S. N. S., Selvakumar, S., & Stephen, A. (2003). Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: Preparation and characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 172(2–3), 298–307. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00315-3)
- Necula, B. S., Apachitei, I., Fratila-Apachitei, L. E., Teodosiu, C., & Duszczyk, J. (2007). Stability of nano-/micro-sized particles in deionized water and electroless nickel solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 514–522. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.073>
- Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M., & Wang, J. Q. (2012). Ni-Fe-B catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1568–1576. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.006>
- Note, T. (2011). Zeta potential: An Introduction in 30 minutes. *Zetasizer Nano Serles Technical Note. MRK654-01*, 2, 1–6. Retrieved 12 February 2022 from https://www.researchgate.net/publication/202580218_Tech_Note_Zeta_potential_-_An_introduction_in_30_minutes
- Odekerken, J. marie. (1968). Process for coating an object with a bright nickel/chromium coat. Retrieved 30 September 2021 from <https://portal.unifiedpatents.com/patents/patent/US-3644183-A>
- Omidvar, H., Sajjadnejad, M., Stremsdoerfer, G., Meas, Y., & Mozafari, A. (2016a). Composite NiB-Graphite and NiB-PTFE Surface Coatings Deposited by the Dynamic Chemical Plating Technique. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(1), 24–30. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1004691>
- Omidvar, H., Sajjadnejad, M., Stremsdoerfer, G., Meas, Y., & Mozafari, A. (2016b). Manufacturing Ternary Alloy NiBP-PTFE Composite Coatings by Dynamic Chemical Plating Process. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(1), 31–36. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.994753>
- Omidvar, Hamid, Sajjadnejad, M., Stremsdoerfer, G., Meas, Y., & Mozafari, A. (2015). Characterization of NiBP-graphite composite coatings deposited by dynamic chemical plating. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62(2), 116–122. Retrieved from <https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1320>
- Parker, K. (1981). *Plating and Surface Finishing*.
- Pate, K., & Safier, P. (2016). Chemical metrology methods for CMP quality. *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, 299–325. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100165-3.00012-7>
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978. Retrieved 1 January 2022 from <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Peterson, M. B., Murray, S. F., & Florek, J. J. (2008). Consideration of Lubricants for Temperatures above 1000 F. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/05698195908972374](http://Dx.Doi.Org/10.1080/05698195908972374),

- 2(2), 225–234. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1080/05698195908972374>
- Radhika, N., Ramprasad, R., & Nivethan, S. (2018). Experimental Investigation on Adhesive Wear Behavior of Al–Si6Cu/Ni Coated SiC Composite Under Unlubricated Condition. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 71(5), 1073–1082. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1007/S12666-017-1242-3>
- Ram, G. P., Karthikeyan, S., Nicholas, P. E., & Sofia, A. S. (2021). Dry sliding wear behavior of electroless NIP and NIP-Al₂O₃ composite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 37(Part 2), 2001–2009. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.07.495>
- Ranganatha, S., & Venkatesha, T. V. (2017). Fabrication and anticorrosion performance of Ni–P–BN nanocomposite coatings on mild steel. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry 2017* 53:5, 53(5), 449–455. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.3103/S106837551705009X>
- Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., & Vathsala, K. (2010). Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO₂ composite coatings and their properties. *Applied Surface Science*, 256(24), 7377–7383. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.076>
- Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., & Vathsala, K. (2012). Electroless Ni–W–P coating and its nano-WS₂ composite: Preparation and properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(23), 7932–7940. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1021/ie300104w>
- Refaat Gooda, S., Ramadan Mohammed Khalifa, O., Kassab Abd El-Aziz, A., & Hassan Marii, A. (2021). Structure and Corrosion Behavior of Nano-Crystalline Ni–P Alloy Containing Tungsten. *American Journal of Physical Chemistry*, 10(1), 1. Retrieved from <https://doi.org/10.11648/J.AJPC.20211001.11>
- Reinhardt, G. (1982). Electroless Nickel Applications in Aircraft Maintenance. *SAE Technical Papers*. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.4271/820609>
- Ren, L., Cheng, Y., Wang, Q., & Yang, J. (2019). Study on the properties of Ni–W–P coating with PTFE co-deposition. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 7(4), 045009. Retrieved 7 October 2021 from <https://doi.org/10.1088/2051-672X/ab47a1>
- Richardson, D., Kingston, S., & Rhen, F. M. F. (2015). Synthesis and Characterization of Ni–Fe–B Nanotubes. *IEEE Transactions on Magnetism*, 51(11). Retrieved from <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2431552>
- Riedel, W. (1991), “Electroless nickel plating. Stevenage”, Finishing Publications Ltd., Hertfordshire, UK. - References - Scientific Research Publishing. (n.d.). Retrieved 29 September 2021, from [https://www.scirp.org/\(S\(czeh2tfqyw2orz553k1w0r45\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=491688](https://www.scirp.org/(S(czeh2tfqyw2orz553k1w0r45))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=491688)
- S.S. Tulsi. (1986). 64 (2) (1986) 73. In *Trans. Inst. Metal Finish.* (p. 64 (2) 73.).
- Sadhir, M. H., Saranya, M., Aravind, M., Srinivasan, A., Siddharthan, A., & Rajendran, N. (2014). Comparison of in situ and ex situ reduced graphene oxide reinforced

- electroless nickel phosphorus nanocomposite coating. *Applied Surface Science*, 320, 171–176. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.09.001>
- Sahoo, P., & Das, S. K. (2011, April 1). Tribology of electroless nickel coatings - A review. *Materials and Design*. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.013>
- Saito, T., Sato, E., Matsuoka, M., & Iwakura, C. (1998). Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(5), 559–563. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1023/A:1003233715362>
- Sarret, M., Müller, C., & Amell, A. (2006). Electroless NiP micro- and nano-composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(1–2), 389–395. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.127>
- Schlesinger, M. (2011). Electroless Deposition of Nickel. In *Modern Electroplating: Fifth Edition* (pp. 447–458). John Wiley and Sons. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch18>
- Seifzadeh, D., & Rahimzadeh Hollagh, A. (2014). Corrosion Resistance Enhancement of AZ91D Magnesium Alloy by Electroless Ni-Co-P Coating and Ni-Co-P-SiO₂ Nanocomposite. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(11), 4109–4121. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1210-6>
- Serin, I. G., Göksenli, A., Yüksel, B., & Yildiz, R. A. (2015). Effect of Annealing Temperature on the Corrosion Resistance of Electroless Ni-B-Mo Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(8), 3032–3037. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1568-0>
- Shaffer, S. J., & Rogers, M. J. (2007). Tribological performance of various coatings in unlubricated sliding for use in small arms action components-A case study. *Wear*, 263(7-12 SPEC. ISS.), 1281–1290. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.115>
- Shibli, S. M. A., Jabeera, B., & Anupama, R. I. (2006). Incorporation of nano zinc oxide for improvement of electroless nickel plating. *Applied Surface Science*, 253(3), 1644–1648. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.063>
- Shimauchi, H., Ozawa, S., Tamura, K., & Osaka, T. (1994). Preparation of Ni-Sn Alloys by an Electroless-Deposition Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6), 1471–1476. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1149/1.2054948>
- Shipley, C. R. (2018). *Historical Highlights of Electroless Plating*. *NASF Surface Technology White Papers* (Vol. 82). Retrieved 28 September 2021 from <https://www.pfonline.com/articles/historical-highlights-of-electroless-plating>
- Song, G. S., Sun, S., Wang, Z. C., Luo, C. Z., & Pan, C. X. (2017). Synthesis and characterization of electroless Ni-P/Ni-Mo-P duplex coating with different thickness combinations. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30(10), 1008–1016. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0603-6>
- Srinivasan, K. N., & John, S. (2009). Electroless nickel deposition from methane sulfonate bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1–2), 447–450. Retrieved

- from <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.06.178>
- Stott, F. H. (1998). The role of oxidation in the wear of alloys. *Tribology International*, 31(1–3), 61–71. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00008-5)
- Structural characteristics and catalytic activities of nanocr..|INIS. (n.d.). Retrieved 30 September 2021, from https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:39097478
- Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W. (2013, September 15). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
- Sussman-Fort, S. E., & Jarry, B. (1998). Guest editorial. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, 8(2), 84–85. Retrieved 1 October 2021 from [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-047x\(199803\)8:2<84::aid-mmce2>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-047x(199803)8:2<84::aid-mmce2>3.0.co;2-g)
- Szczygieł, B., Turkiewicz, A., & Serafińczuk, J. (2008). Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1904–1910. Retrieved 10 November 2021 from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.08.016>
- TABER Industries: Types of Wear/Wear Modes. (n.d.). Retrieved 1 October 2021, from <http://www.abrasiontesting.com/understanding-wear-abrasion/types-wear/>
- Taheri, R. (2003). *Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings*. PhD Thesis.
- Tai, F. C., Wang, K. J., & Duh, J. G. (2009). Application of electroless Ni-Zn-P film for under-bump metallization on solder joint. *Scripta Materialia*, 61(7), 748–751. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.06.024>
- Takács, D., Sziráki, L., Török, T. I., Sólyom, J., Gácsi, Z., & Gál-Solymos, K. (2007). Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers deposited on AlMg₂ alloy. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4526–4535. Retrieved 5 October 2021 from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.045>
- Takai, M., Kageyama, K., Takefusa, S., Nakamura, A., & Osaka, T. (1995). Magnetic properties of electroless-deposited NiFeB and electrodeposited NiFe alloy thin films. *IEICE Transactions on Electronics*, E78-C(11), 1530–1535. Retrieved 30 September 2021 from <https://waseda.pure.elsevier.com/en/publications/magnetic-properties-of-electroless-deposited-nifeb-and-electrodep>
- Talal, A., Abdullah, A., & Abdullah, A. M. (2009). Effect of accelerators and stabilisers on crystallinity of binary and ternary electroless nickel alloys. *International Journal of Nano and Biomaterials*, 2(1–5), 42–51. Retrieved from <https://doi.org/10.1504/IJNBM.2009.027696>
- Tamilarasan, T. R., Rajendran, R., Rajagopal, G., & Sudagar, J. (2015). Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni-P-nano-TiO₂ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 276, 320–326. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.008>
- Tamilarasan, T. R., Sanjith, U., Siva Shankar, M., & Rajagopal, G. (2017). Effect of

- reduced graphene oxide (rGO) on corrosion and erosion-corrosion behaviour of electroless Ni-P coatings. *Wear*, 390–391, 385–391. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2017.09.004>
- Tarozaite, R., & Selskis, A. (2006, March). Electroless nickel plating with Cu²⁺ and dicarboxylic acids additives. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. Taylor & Francis. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/174591906X114471>
- Taylor, J. S., Syn, C. K., Saito, T. T., & Donaldson, R. R. (1986). Surface Finish Measurements Of Diamond-Turned Electroless-Nickel-Plated Mirrors. *Https://Doi.Org/10.1117/12.7973947*, 25(9), 1013–1020. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1117/12.7973947>
- Toda, A., Chivavibul, P., & Enoki, M. (2013). Effects of plating conditions on electroless Ni-Co-P coating prepared from lactate-citrate-ammonia solution. *Materials Transactions*, 54(3), 337–343. Retrieved from <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012292>
- Transactions of the Institute of Metal Finishing. (2012). *Transactions of the IMF*, 90(6), 335–336. Retrieved 26 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/0020296712z.000000000071>
- Urgen, M. (2019). Chemistry of Electroless Plating. In *Electroless Nickel Plating* (pp. 1–29). CRC Press. Retrieved from <https://doi.org/10.1201/9780429466274-1>
- Uysal, M. (2019). Electroless Codeposition of Ni-P Composite Coatings: Effects of Graphene and TiO₂ on the Morphology, Corrosion, and Tribological Properties. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2019 50:5, 50(5), 2331–2341. Retrieved 30 September 2021 from <https://doi.org/10.1007/S11661-019-05161-9>
- Uysal, M., Akbulut, H., Tokur, M., Algül, H., & Çetinkaya, T. (2016). Structural and sliding wear properties of Ag/Graphene/WC hybrid nanocomposites produced by electroless co-deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, C(654), 185–195. Retrieved 1 October 2021 from <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.08.264>
- Vargas Mendoza, L., Barba, A., Bolarín, A., & Sánchez, F. (2006). Age hardening of Ni-P-Mo electroless deposit. *Surface Engineering*, 22(1), 58–62. Retrieved 29 September 2021 from <https://doi.org/10.1179/174329406X84976>
- Venkatakrishnan, P. G., Mohamed Nazirudeen, S. S., & Sankara Narayanan, T. S. N. (2014). Structural characterization and mechanical properties of as-plated and heat treated electroless Ni-B-P alloy coatings. *International Journal of Engineering and Technology*, 6(2), 1059–1064.
- Vickers hardness | mineralogy | Britannica. (n.d.). Retrieved 14 December 2021, from <https://www.britannica.com/science/Vickers-hardness>
- Wang, J., Zhang, F. L., Zhang, T., Liu, W. G., Li, W. X., & Zhou, Y. M. (2018). Preparation of Ni-P-diamond coatings with dry friction characteristics and abrasive wear resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 70, 32–38. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2017.09.012>
- Wang, L., Zhao, L., Huang, G., Yuan, X., Zhang, B., & Zhang, J. (2000). Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits

- prepared by electroless plating. *Surface and Coatings Technology*, 126(2–3), 272–278. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00545-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00545-4)
- Wang, L., Zhao, L., Zhang, B., Hu, W., Shu, X., Sheng, X., & Fang, Z. (1999). Crystallization study of electroless Fe-Sn-B amorphous alloy deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 287(1–2), 234–238. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00064-X)
- Wang, S., Huang, X., Gong, M., & Huang, W. (2015). Microstructure and mechanical properties of Ni-P-Si₃N₄ nanowire electroless composite coatings. *Applied Surface Science*, 357, 328–332. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.09.011>
- Wang, S. L. (2004). Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits. *Surface and Coatings Technology*, 186(3), 372–376. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.017>
- Wang, W. C., Vora, R. H., Kang, E. T., & Neoh, K. G. (2004). Electroless Plating of Copper on Fluorinated Polyimide Films Modified by Surface Graft Copolymerization with 1-Vinylimidazole and 4-Vinylpyridine. In *Polymer Engineering and Science* (Vol. 44, pp. 362–375). John Wiley & Sons, Ltd. Retrieved 27 September 2021 from <https://doi.org/10.1002/pen.20033>
- Wang, W., Jü, X., Xu, C., Zhang, W., Mitsuzaki, N., & Chen, Z. (2020). Study on Electroless Plating Ni-W-P Ternary Alloy with High Tungsten from Compound Complexant Bath. *Journal of Materials Engineering and Performance* 29:12, 29(12), 8213–8220. Retrieved 5 October 2021 from <https://doi.org/10.1007/S11665-020-05312-9>
- Warshawsky, A., Voycheck, C. L., Ferrar, W. T., & O'Brien, D. F. (1988). Metalization of Lipid Vesicles via Electroless Plating. *Journal of the American Chemical Society*, 110(1), 288–289. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/ja00209a046>
- Wu, G., Li, N., Zhou, D., & Mitsuo, K. (2004). Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 176(2), 157–164. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00739-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00739-4)
- Wu, Y., Shen, B., Liu, L., & Hu, W. (2006). The tribological behaviour of electroless Ni-P-Gr-SiC composite. *Wear*, 261(2), 201–207. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2005.09.008>
- Wu, Y. T., Lei, L., Shen, B., & Hu, W. B. (2006). Investigation in electroless Ni-P-Cg(graphite)-SiC composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 201(1–2), 441–445. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.140>
- Xiang, Y., Zhang, J., & Jin, C. (2001). Study of electroless Ni-P-Nanometer diamond composite coatings. *Plating and Surface Finishing*, 88(2), 64–67. Retrieved 30 September 2021 from https://www.researchgate.net/publication/286549441_Study_of_electroless_Ni-P-Nanometer_diamond_composite_coatings
- Yang, Y., Chen, W., Zhou, C., Xu, H., & Gao, W. (2011). Fabrication and characterization of electroless Ni-P-ZrO₂ nano-composite coatings. *Applied*

- Nanoscience (Switzerland)*, 1(1), 19–26. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/S13204-011-0003-6>
- Yokobori, T. (1969). *Physics of strength and plasticity*. (A.S. Argon,Ed.), *Physics of Strength and Plasticity*. Cambridge: M.I.T. Press.
- Yu, L., Huang, W., & Zhao, X. (2011). Preparation and characterization of Ni-P-nanoTiN electroless composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(10), 4154–4159. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.01.025>
- Yucheng, W., Rong, R., Fengtao, W., Zaoshi, Y., Tugen, W., & Xiaoye, H. (2008). Preparation and characterization of Ni-Cu-P/CNTs quaternary electroless composite coating. *Materials Research Bulletin*, 43(12), 3425–3432. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.019>
- Zhang, B. W., Liao, S. Z., Xie, H. W., & Zhang, H. (2014). Progress of electroless amorphous and nano alloy deposition: A review - Part 2. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. Maney Publishing. Retrieved from <https://doi.org/10.1179/0020296714Z.0000000000168>
- Zhao, Q., & Liu, Y. (2005). Electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings and their anticorrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2510–2514. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.011>
- Zhou, H. M., Jia, Y., Li, J., & Yao, S. H. (2016). Corrosion and wear resistance behaviors of electroless Ni–Cu–P–TiN composite coating. *Rare Metals*, 1–6. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/S12598-015-0663-6>