

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ Nİ-B KAPLAMA SİSTEMLERİNE W İLAVESİNİN
KAPLAMA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sinem ERASLAN**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ Ni-B KAPLAMA SİSTEMLERİNE W İLAVESİNİN
KAPLAMA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sinem ERASLAN
(521081014)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince engin deneyimlerini ve fikirlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, sağladığı disiplinli aynı zamanda samimi çalışma ortamı ile her zaman yanımda olan, kişisel gelişimim açısından da büyük katkısı olduğuna inandığım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e,

Tezimin her aşamasında görüş ve önerilerinden yararlanmamı sağlayan ve hiçbir koşulda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI' ya,

Tez çalışmamın başladığı günden bu yana her zaman yanımda olan, deneylerim esnasında çeşitli deneyimlerinden ve yardımlarından faydalanmamın yanında arkadaşlık açısından da güzel şeyler paylaştığım, birlikte yol aldığımız arkadaşlarım Alperen SEZGİN, Burak KARADUMAN, Oğuz YILDIZ, Nagihan SEZGİN, Münevver UZUN, Semih OTMAN, Sabri ÇAKIR, Fatma BAYATA, Erdem ARPAT ve Zafer KAHRAMAN' a, deney ve analizlerim esnasında yardımlarını esirgemeyen Seyhan ATİK ve Sevgin TÜRKELİ' ye,

Isıl işlem çalışmalarım esnasında laboratuvar olanaklarından sonuna kadar faydalanmamı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK, bu laboratuvar da görevli arkadaşlarım Miray ÇELİKBİLEK, Günkut KARADUMAN ve Ar. Gör. Erçin ERSUNDU' ya, yine çeşitli çalışmalarım esnasında laboratuvar olanaklarını esirgemeyen Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU' na ve bu çalışmalardaki yardımları için Aziz GENÇ' e,

Proje kapsamında gerçekleştirilen bu tez çalışmasındaki maddi desteklerinden ötürü Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları' na, çalışmalarım süresince benden samimi yaklaşımını hiçbir zaman esirgemeyen ve her koşulda fikirlerinden yararlanmamı sağlayan Dr. Hakan SESİĞÜR' e,

Kaplama çözeltilerinin temini aşamasında sağlamış oldukları imkan ve yardımlar için MacDermid Inc. firması Türkiye distribütörü Haytek Makina Kimya Sanayi Ltd. Şti.' ye,

Eğitim hayatım boyunca bana varlıklarıyla destek olan ve kendi çizdiğim yolda ilerlememi sağlayan sevgili AİLEM' e, her zaman her koşulda yanımda duran ve yaptığım tüm işlerde beni desteklemekten çekinmeyen Faruk AVCIOĞLU' na,

Sonsuz teşekkürlerimle...

Haziran 2010

Sinem ERASLAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR.....	5
2.1 Akımsız Nikel Kaplama.....	5
2.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Yapısı.....	8
2.3 Akımsız Kaplamaların Genel Özellikleri.....	9
2.3.1 Kaplama homojenliği ve kaplama hızı.....	11
2.3.2 Korozyon direnci.....	12
2.3.3 Aşınma direnci.....	14
2.3.4 Sertlik.....	14
2.3.5 Ergime noktası.....	15
2.3.6 Elektrik direnci.....	15
2.3.7 Manyetik özellikler.....	15
2.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları.....	16
2.4.1 Otomotiv uygulamaları.....	17
2.4.2 Elektrik - elektronik sektörü.....	18
2.4.3 Uçak - uzay endüstrisi.....	19
2.4.4 Kimyasal uygulamalar.....	20
2.4.5 Petrol ve gaz endüstrisi.....	20
2.4.6 Diğer uygulama alanları.....	20
2.5 Ticari Akımsız Nikel Kaplama Tesisleri.....	22
2.5.1 Süreksiz kaplama.....	22
2.5.2 Sürekli kaplama.....	22
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARI.....	23
3.1 Nikel İyonu Kaynağı.....	23
3.2 Redükleyiciler.....	24
3.2.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$).....	24
3.2.2 Sodyum borhidrür (NaBH_4).....	24
3.2.3 Aminoborlar.....	25
3.2.4 Hidrazin (H_2NNH_2).....	25
3.3 Kompleks Oluşturucular.....	25
3.4 Tamponlayıcılar.....	26
3.5 Hızlandırıcılar.....	26
3.6 İnhibitörler.....	27
3.7 Enerji.....	28
4. AKIMSIZ NİKEL – BOR KAPLAMA BANYOLARI.....	29

4.1	Sodyum Borhidrür ile Akımsız Nikel Kaplama.....	29
4.2	Aminoborlar ile Akımsız Nikel Kaplama.....	33
4.2.1	DMAB konsantrasyonunun etkisi.....	34
4.2.2	Nikel konsantrasyonunun etkisi.....	34
4.2.3	Sıcaklığın etkisi.....	35
4.2.4	pH etkisi.....	36
4.2.5	Stabilizör etkisi.....	37
4.2.6	Reaksiyon ürünlerinin etkisi.....	37
5.	ALAŞIM AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR.....	39
6.	TUNGSTEN VE AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARA TUNGSTEN İLAVESİNİN ETKİLERİ.....	41
6.1	Tungsten Metali.....	41
6.2	Elektrolitik Ni Kaplamalara W Katkısının Etkileri.....	42
6.3	Akımsız Nikel - Fosfor Kaplamalara Tungsten Katkısının Etkileri.....	44
6.4	Akımsız Nikel - Bor Kaplamalara Tungsten Katkısının Etkileri.....	46
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
7.1	Taban Malzeme Seçimi ve Numune Hazırlama.....	50
7.2	Yüzey Temizleme Uygulamaları.....	50
7.3	Akımsız Kaplama Çalışmaları.....	51
7.3.1	Akımsız Ni-B kaplama uygulamaları.....	52
7.3.2	Akımsız Ni-B kaplama çözeltisine W ilavesinin belirlenmesi.....	52
7.3.3	Akımsız Ni-W-B kaplama uygulamaları.....	52
7.3.4	Isıl işlem uygulamaları.....	53
7.4	Karakterizasyon Çalışmaları.....	53
7.4.1	Kaplamaların kalınlık ve bileşim incelemeleri.....	53
7.4.2	Faz analizleri.....	53
7.4.3	Sertlik ölçümleri.....	54
7.5	Tribolojik Davranışların İncelenmesi.....	54
7.5.1	Disk üzeri top (ball on disc) aşınma deneyleri.....	54
7.5.2	Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izleri ölçümü.....	55
8.	DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	57
8.1	Kaplamaların Faz Analizlerinin İncelenmesi ve Kimyasal Bileşimlerinin Tespiti.....	57
8.2	Kaplamaların Derinliğe Bağlı Elementel Analizleri.....	61
8.3	Kaplama Kalınlıkları ve Sertliklerinin İncelenmesi.....	63
8.3.1	Akımsız Ni-B kaplama kalınlıklarının incelenmesi.....	63
8.3.2	Akımsız Ni-W-B kaplama kalınlıklarının incelenmesi.....	65
8.3.3	W katkısının kaplama kalınlıkları üzerindeki etkisinin incelenmesi.....	68
8.3.4	Kaplama sertliklerinin incelenmesi.....	69
8.4	Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi.....	70
8.4.1	Al ₂ O ₃ top kullanılarak gerçekleştirilen disk üzeri top deney sonuçları.....	71
8.4.2	440C top kullanılarak gerçekleştirilen disk üzeri top deney sonuçları.....	77
9.	GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	81
	KAYNAKLAR.....	85
	EKLER.....	89

KISALTMALAR

XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
GDO-ES	: Glow Deşarj Optik Emisyon Spektroskopisi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
DMAB	: Dimetil aminobor
DEAB	: Dietil aminobor
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
ağ.%	: Ağırlıkça yüzde
at.%	: Atomik yüzde
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
NiB	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-B kaplama
NiB ht300	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-B kaplamanın 300 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
NiB ht400	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-B kaplamanın 400 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
NiB ht450	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-B kaplamanın 450 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
NiWB	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-W-B kaplama
NiWB ht300	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-W-B kaplamanın 300 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
NiWB ht400	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-W-B kaplamanın 400 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
NiWB ht450	: pH değeri 6.5, sıcaklığı 65 °C olarak ayarlanan banyodan 60 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilen Ni-W-B kaplamanın 450 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem uygulanmış örneği
µm	: Mikrometre
HK	: Knoop serliği
HV	: Vickers sertliği
Pa	: Pascal
°C	: Celcius sıcaklığı
dk	: Dakika
M	: Molarite
F	: Fahrenheit sıcaklığı
nm	: Nanometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı akımsız nikel kaplama proseslerinin özellikleri [4].	10
Çizelge 2.2 : Elektrolitik ve akımsız nikel katmanların özelliklerinin karşılaştırılması [2].	11
Çizelge 2.3 : Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarında tipik uygulama örnekleri [2].	21
Çizelge 8.1 : Akımsız Ni-B kaplamalarda işlem süresine bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	64
Çizelge 8.2 : Akımsız Ni-B kaplamalarda banyo pH' ına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	64
Çizelge 8.3 : Akımsız Ni-B kaplamalarda banyo sıcaklığına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	65
Çizelge 8.4 : Akımsız Ni-W-B kaplamalarda banyo pH' ına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	66
Çizelge 8.5 : Akımsız Ni-W-B kaplamalarda banyo sıcaklığına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	66
Çizelge 8.6 : Akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda farklı parametrelere bağlı kaplama kalınlığı değişimi.	68
Çizelge 8.7 : Farklı parametreler kullanılarak elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerleri.	69
Çizelge 8.8 : Farklı parametreler kullanılarak elde edilen akımsız Ni-W-B kaplamaların sertlik değerleri.	69
Çizelge 8.9 : Farklı sıcaklıktaki ısıtılma işlem uygulamaları sonrası elde edilen sertlik değerleri.	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Elektrolitik kaplama ve akımsız nikel kaplama [27].	6
Şekil 2.2 : Ni - P denge faz diyagramı [28].	8
Şekil 2.3 : Ni-B denge faz diyagramı [28].	9
Şekil 2.4 : Süre - kaplama hızı ilişkisi [29].	12
Şekil 2.5 : Diferansiyel pinyon dişli mili – fren pistolu [5].	17
Şekil 2.6 : Hafıza diski ve çeşitli elektronik parçalar [5].	18
Şekil 2.7 : Sürekli akımsız nikel kaplama tesisi şeması [2].	22
Şekil 3.1 : Süksinat iyonlarının akımsız kaplama prosesine etkisi [7].	27
Şekil 4.1 : Etilendiamin / nikel molar oranının kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı (kesikli çizgi) ile ilişkisi [7].	30
Şekil 4.2 : Sıcaklık – kaplama hızı ilişkisi A – Stabilazörsüz banyo, B – 100 ppm TiNO içeren banyo [7].	31
Şekil 4.3 : NaBH ₄ konsantrasyonunun kaplama hızı (Düz çizgi) ve çözelti kararlılığı ile ilişkisi (kesikli çizgi) – Stabilizör bulunmayan banyo [7].	31
Şekil 4.4 : NaBH ₄ konsantrasyonunun kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı ile ilişkisi (kesikli çizgi) – Banyo 100 ppm TiNO ₃ içermektedir [7].	32
Şekil 4.5 : Etilendiamin / Nikel molar oranının kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı (kesikli çizgi) ile ilişkisi – A ve B eğrileri 100 ppm TiNO ₃ içermektedir, C ve D eğrileri stabilazör içermemektedir [7].	33
Şekil 4.6 : Çeşitli pH değerlerinde kaplama hızı – DMAB konsantrasyonu ilişkisi (Banyo işlem sıcaklığı 71 °C) [7].	34
Şekil 4.7 : Sıcaklık – kaplama hızı ilişkisi, DMAB konsantrasyonu 0.06M [7].	35
Şekil 4.8 : Sıcaklığın DMAB hidrolizi üzerindeki etkisi. İlk DMAB konsantrasyonu 0.06M, işlem süresi 90 dak [7].	36
Şekil 4.9 : DMAB hidrolizinin çözelti pH' ı ile ilişkisi [7].	36
Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalar genel akış şeması.	49
Şekil 7.2 : Akımsız nikel kaplama sistemi.	51
Şekil 7.3 : Disk üzeri top deney düzeneği.	54
Şekil 8.1 : Isıl işlem uygulanamamış haldeki akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD grafikleri.	57
Şekil 8.2 : Akımsız Ni-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.	58
Şekil 8.3 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.	60
Şekil 8.4 : Scherrer formülüne göre hesaplanan tane boyutu değerleri.	60
Şekil 8.5 : Akımsız Ni-B kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizi.	62
Şekil 8.6 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizi.	63
Şekil 8.7 : Farklı banyo pH aralıklarından elde edilen Ni-W-B kaplamaların kesit görüntüleri (a) pH 6 (b) pH 6,25 (c) pH 6,5 (d) pH 6,75 (e) pH 7.	67

Şekil 8.8 : Farklı banyo pH aralıklarından elde edilen çatlak kaplamaların kesit görüntüleri (a) pH 7,25 (b) pH 7,5.....	68
Şekil 8.9 : Al ₂ O ₃ top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.	71
Şekil 8.10 : Al ₂ O ₃ ve 440C topraklar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.	72
Şekil 8.11 : Akımsız Ni-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve Al ₂ O ₃ top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiB c) NiB ht300 d) NiB ht450.	74
Şekil 8.12 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve Al ₂ O ₃ top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiWB c) NiWB ht300 d) NiWB ht450.	75
Şekil 8.13 : Disk üzeri top deneyleri sırasında kaplamalarda meydana gelen iz derinlikleri. Al ₂ O ₃	76
Şekil 8.14 : Disk üzeri top deneyleri sırasında topraklarda meydana gelen aşınma miktarları.....	76
Şekil 8.15 : 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.	77
Şekil 8.16 : Akımsız Ni-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve 440C top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiB c) NiB ht300 d) NiB ht450.	79
Şekil 8.17 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve 440C top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiWB c) NiWB ht300 d) NiWB ht450.	80
Şekil A.1 : Akımsız Ni-B kaplamaların farklı parametreler etkisi altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 7, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.5, 60°C (e) pH 6.5, 70°C.....	91
Şekil A.2 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı kaplama sıcaklıkları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6.5, 60°C (b) pH 6.5, 65°C (c) pH 6.5, 70°C.	93
Şekil A.3 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı banyo pH' ları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 6.25, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.75, 65°C (e) pH 7, 65°C (f) pH 7.25, 65°C (g) pH 7.5, 65°C.	94

AKIMSIZ Ni-B KAPLAMA SİSTEMLERİNE W İLAVESİNİN KAPLAMA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

İlk olarak 1946 yılında Brinnel ve Riddel tarafından ortaya konulan akımsız kaplamalar araştırmacılar için ilgi uyandırmış, kaplamaların özellikleri ve uygulama alanlarındaki çalışmalar gittikçe önem kazanmaya başlamıştır. Akımsız kaplama prosesinde herhangi bir harici elektrik kaynağına gerek duyulmaz. Kaplama işlemi metalik iyonlar, redükleyici, stabilazör ve diğer bileşenlerin yer aldığı kaplama banyosuna daldırılan numune üzerinde otokatalitik olarak gerçekleşir ve banyodaki her bileşenin proses içerisindeki spesifik rolü ve kaplama özellikleri üzerindeki etkisi farklılık gösterir. Akımsız nikel kaplama ile parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeyde eş kalınlıkta kaplamalar elde etmek mümkündür. Bunun yanında bu kaplamalar yüksek sertlik, çok iyi aşınma, korozyon ve elektrik direnci gibi üstün özellikler gösterirler. Aynı zamanda gerçekleştirilecek ısıtılma işlem uygulamaları ile sertlik değerlerinde artış sağlanabilir. Bu proses ile sadece iletken yüzeyler değil, aynı zamanda seramik ve plastik gibi yalıtkan malzemeler de kaplanılabilir. Tüm bu avantajlarına bağlı olarak özellikle son yıllarda akımsız kaplama prosesine olan ilgi oldukça artmıştır. Otomotiv, petrol, kimya, plastik, optik, uçak-uzay, elektronik, bilgisayar vb. birçok alanda akımsız nikel kaplama uygulamaları yürütülmektedir. Akımsız nikel kaplamaların en yaygın kullanım şekli akımsız Ni-P ve Ni-B şeklindedir. Akımsız Ni-P kaplamalar genel olarak bakıldığı zaman Ni-B kaplamalara oranla çok daha yaygın olarak çalışılmıştır ve akımsız kaplama prosesleri içerisinde en fazla ilgiyi gören kaplamalardır. Ancak son yıllarda Ni-B kaplamalar da özellikle yüksek sertlik ve aşınma dirençlerine bağlı olarak önem kazanmaktadır. Akımsız kaplamalara üçüncü bir elementin katılabileceğinin gösterilmesi akımsız nikel alaşım kaplamalar başlığıyla yeni bir sayfa açılmasına neden olmuştur. Yapıya katılacak olan alaşım elementi genellikle üstün spesifik özellikler gösteren W, Co, Mo, Mn, Re gibi geçiş grubu elementlerinden seçilir. Böylece kaplamalarda istenilen spesifik özelliklerin elde edilmesi bileşime katılacak olan elementlerle daha kolay bir biçimde sağlanabilir.

Bu çalışmada amaçlanan akımsız Ni-B kaplama sistemlerinde W katkısının kaplama özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaları hazırlamak için ticari bir akımsız nikel kaplama banyosu, tungsten kaynağı olarak da sodyum tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Yapıya W katkısının kaplama bileşiminde % B miktarında azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Ni-B ve Ni-W-B kaplamalar üzerinde banyo pH ve sıcaklık değerlerinin etkisi bu parametrelerde yapılan değişikliklerle elde edilen kaplamalar yardımıyla incelenmiş, böylece aynı zamanda W katkısının da bu parametreler üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Akımsız kaplamalar ve bu kaplamaların ısıtılma işlem görmüş örneklerinin yapı, bileşim, sertlik ve aşınma dirençleri XRD, EDS, GDO-ES, SEM, mikrosertlik cihazı ve disk üzeri top aşınma cihazları yardımı ile incelenmiştir. Elde edilen XRD paternlerinde kaplamaların amorf bir yapıda olduğu, ısıtılma işlem uygulamaları ile birlikte bu amorf

yapının kristalin nikel ve nikel borürler oluşturarak faz dönüşümü gösterdiği görülmüştür. Sertlik konusunda W katkısı ile beklenen artış literatürdeki çalışmaların genelinin aksine gözlenememiştir. Uygulanan aşınma testleri sonucunda üçlü Ni-W-B kaplamanın Ni-B kaplamaya oranla daha iyi aşınma direnci gösterdiği, W katkısının sürtünme katsayısı değerlerinde düşüğe neden olduğu ve ısıtıl işlem uygulanmamış numunelerin uygulananlara oranla sürtünme katsayılarının daha düşük değerlerde karşımıza çıktığı görülmüştür.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF W ADDITION ON DEPOSIT PROPERTIES OF ELECTROLESS Ni-B COATING SYSTEMS

SUMMARY

Since the beginning of electroless coating by Brenner & Riddell in 1946, it has been the subject of research interest and significance has tended to the studies of its properties and applications. In electroless metal deposition process, no external current supply is required to deposit material on a substrate. Electroless plating is an autocatalytic process where the substrate develops a potential when it is dipped in electroless solution bath that contains a source of metallic ions, reducing agent, stabilizers and other components. Each process parameter has its specific role on the process and influence the deposit properties. With electroless plating, high degree of deposit uniformity can be obtained regardless of part geometry, also the coatings show excellent deposit properties such as hardness, wear, corrosion and electrical resistance. The hardness values can be also increased with suitable heat treatment applications. Not only electrically conductive materials but also ceramics, insulators like plastics, rubber etc. can be coated by this valuable process. For last few years, considerable attention is being given towards metal deposition processes using electroless depositions due to these advantages. The applications of electroless nickel have been reported in many industries like automotive, petroleum, chemical, plastics, optics, aerospace, electronics, computer, etc. Phosphorus and boron are the two most extensively used elements along with nickel to form electroless Ni-P and Ni-B coatings, respectively. Electroless Ni-P has gained maximum attention among the electroless plating processes and has been studied more extensively than Ni-B. Recently, electroless Ni-B plating is emerging as an important topic of research among electroless coatings. The co-deposition of other third elements within the growing film has led to a new generation of electroless alloy coatings. The co-deposited metal is mainly chosen from transition metals such as W, Co, Mo, Mn, Re because of their superior specific properties. By the way, coatings can be customized for desired properties by selecting the composition of the coating to obtain specific requirements.

In this work, it is aimed to study the effects of W addition on deposit properties of electroless Ni-B coatings. A commercial electroless nickel plating solution was used to prepare the electroless coatings and sodium tungstate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was used as the source of tungsten in Ni-W-B coatings. It was seen that W incorporation has resulted in reduction of coating's % B content. The influence of bath pH and temperature on the plating rate and hardness of the both resultant Ni-B and Ni-W-B coatings were examined. Thus, the effect of W addition on these properties was also observed. The structure, composition, hardness and wear resistance of electroless Ni-B and Ni-W-B coatings, both in as-plated and heat-treated conditions, were evaluated using XRD, EDS, GDO-ES, SEM, microhardness tester and a ball-on-disc wear test apparatus. XRD patterns reveal that electroless coatings are amorphous in as-plated condition and undergo phase transformation to crystalline nickel and nickel borides

upon heat-treatment. The incorporation of tungsten into the nickel matrix did not bring the expected improvement in microhardness. The wear tests showed that ternary Ni-W-B alloy coatings had a good wear resistance and more superior than Ni-B coatings. It was seen that W addition has caused a decrease in coefficient of friction values and also obtained coefficient of friction numbers are less for as-plated deposits compared to heat-treated ones.

1. GİRİŞ

Elektrolitik kaplama banyolarında elde edilen nikel kaplamalar metal yüzeylerinin korozyondan korunması ve/veya bu yüzeylere dekoratif ve mühendislik özellikleri kazandırılması amacıyla 19. yüzyıldan bu yana kullanılmaktadır.

Elektrolitik kaplamalara alternatif oluşturabilecek nitelikte olan akımsız nikel kaplamalar ise saf nikel katmanlardan ziyade fosforlu veya borlu alaşımlar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren çözeltiye daldırılan numunelerin yüzeyleri üzerinde nikel iyonlarının katalitik reaksiyonlar sonucu nikel metaline redüklenerek birikmesi sonucunda elde edilirler.

Akımsız nikel kaplamanın ortaya çıkışı konusunda karşımıza ilk olarak Brenner ve Riddel isimli iki araştırmacı çıkmaktadır. Bu araştırmacıların elektrolitik nikel kaplama banyolarında istenmeyen oksidasyon ürünlerini hipofosfit ile temizlenmek istemeleri sırasında ilave nikel toplandığına tanık olmaları akımsız kaplama fikrinin ortaya ilk çıkış noktası olarak görülmektedir. Nikelin hipofosfitle redüklenebileceği daha önce başka araştırmacılar tarafından gösterilmiş olsa da akımsız kaplamaların endüstriyel uygulamalara uyarlanması Brenner ve Riddel' in bu keşfi ve sonrasında gerçekleştirmiş oldukları araştırmalar sonucunda olmuştur.

Akımsız nikel kaplamaları özgün ve üstün kılan en önemli özelliklerinin başında, parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eş kalınlıkta ve homojen kaplamaların elde edilmesi gelmektedir. Kaplamalar sadece iletken yüzeylerde değil aynı zamanda yalıtkan malzemeler üzerinde de uygulanabilir. Yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, yüksek sertlik değerleri ve ısıl işlemle sertliklerinin arttırılma olanakları, yüksek elektrik dirençleri ve kaygan yüzey özellikleri akımsız nikel kaplamaların diğer üstün özellikleri olarak sıralanabilir. Tüm bu özellikler akımsız kaplamaların özellikle son yıllarda kaplama endüstrisinde önemli bir yer edinmesine imkan tanımıştır ve bu konuda gerçekleştirilen çalışmalara gösterilen ilgi her geçen gün artmaya devam etmektedir [1-7].

Akımsız nikel kaplamaların alternatif kullanım konusunda devreye girebileceği bir diğer alan da sert krom kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Akımsız kaplamaların üstün özelliklerinin sert kromun sağlamış olduğu avantajlarla yarışabilecek düzeyde olması ve krom kaplamaların çevre ve insan sağlığına verebileceği zararlı etkiler göz önünde bulundurulduğunda bu alanda akımsız kaplamaya doğru yönelmelerin olması beklenen bir durumdur ve son yıllarda bu kanıyı haklı çıkaracak değişimler yaşanmaya başlanmıştır [8-11].

Akımsız nikel kaplamaların çeşitli özellikleri konusunda gerçekleştirilen çalışmalar sırasında Ni-P ve/veya Ni-B yapılarına üçüncü bir alaşım elementinin katılabileceği ortaya konmuştur. Kaplamanın var olan özelliklerini iyileştirmek, bunun yanında farklı spesifik nitelikler kazandırmak adına gerçekleştirilen bu uygulamalarda ilave edilecek üçüncü element genellikle üstün spesifik özellikler gösteren geçiş grubu metallerinden seçilmektedir. Alaşım kaplamalar adı verilen bu üçlü kaplamaların genel formülü, M ilave edilen metali temsil etmek üzere, Ni-M-P ve Ni-M-B şeklinde ifade edilir. W, Co, Mo, Re ve Mn gibi geçiş metallerinin yapıya katılarak elde edilen birçok akımsız kaplama uygulaması literatürde mevcuttur ve bu uygulamalar sonucunda yapıya farklı spesifik özellikler kazandırıldığı araştırmacılar tarafından kanıtlanmıştır [12].

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında akımsız Ni-B kaplamalara W (tungsten) katkısı gerçekleştirilerek, tungsten ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmek istenmiştir. Geçiş grubu elementlerinden biri olan W, 3422 ± 15 °C ile en yüksek ergime noktasına sahip olan elementtir. W' i üstün kılan özelliklerinin başında yüksek sertlik, yüksek gerilme dayanımı, yüksek aşınma, korozyon ve darbe direnci, iyi elektrik ve ısı iletkenliği gibi özelliklere sahip olması gelmektedir [13].

Ni-P kaplamalar, Ni-B kaplamalara oranla daha eski bir geçmişe sahip olmaları ve üzerlerinde çok daha fazla çalışıldıkları için akımsız kaplamalara W katkısı konusunda da daha bilgilendirici olmuşlardır. Akımsız Ni-W-P kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen çeşitli araştırmalar sonucunda W katkısı ile birlikte kaplamanın korozyon ve aşınma özelliklerinde önemli ölçüde artışlar olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında W ilavesinin yapının amorf kalmasını sağladığı, kaplamanın P oranını düşürdüğü, sertlik değerlerinde artışa neden olduğu ve uygulanan ısı işlemler sırasında kristalizasyonu geciktirdiği bu çalışmalarda elde edilen diğer veriler olarak karşımıza çıkmaktadır [14-23]. Ni-B kaplamalarda W katkısının incelendiği

alışmalar ise oldukça sınırlıdır. Kısıtlı veriler elde edilen bu çalışmalar sonucunda W katkısının Ni-P kaplamalara benzer şekilde yapıdaki B miktarını düşürdüğü ve yapının amorf kalmasını sağladığı görülmüştür. Aynı zamanda W katkısının kaplamanın termal kararlılığı üzerindeki etkileri de incelenmiştir [24-26].

Bu çalışmada öncelikli olarak yapıya uygun miktar ve şekliyle W ilavesi ile akımsız Ni-W-B kaplamaların elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kaplamalar elde edildikten sonra, akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplama banyolarından farklı pH ve sıcaklık parametreleri altında elde edilen kaplamaların bu değişkenler doğrutusunda göstermiş oldukları kalınlık ve sertlik değerleri kendi aralarında kıyaslanarak W' in etkisi gözlenmeye çalışılmıştır. En iyi sonuçları veren optimum kaplama şartları belirlendikten sonra bu kaplamalara çeşitli sıcaklıklarda ısıt işlemler uygulanarak, kaplamaların kristalizasyon özellikleri hakkında fikir edinilmek istenmiştir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen tüm kaplamaların özellikleri XRD, SEM, EDS, GDO-ES, optik profilometre ve mikrosertlik cihazları kullanılarak ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi adına disk üzeri top (Ball on disc) aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve bu deneyler sonucunda kaplama yüzeyleri ve karşıt top yüzeylerinde oluşan izler optik profilometre yardımı ile incelenerek, W katkısı ve ısıt işlem uygulamalarının aşınma özellikleri üzerindeki etkisi irdelenmiştir.

2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

Bu bölümde öncelikli olarak akımsız nikel kaplamaların tanımı, genel özellikleri ve avantajları üzerinde durularak genel bir bilgi verilmesi hedeflenmiştir.

2.1 Akımsız Nikel Kaplama

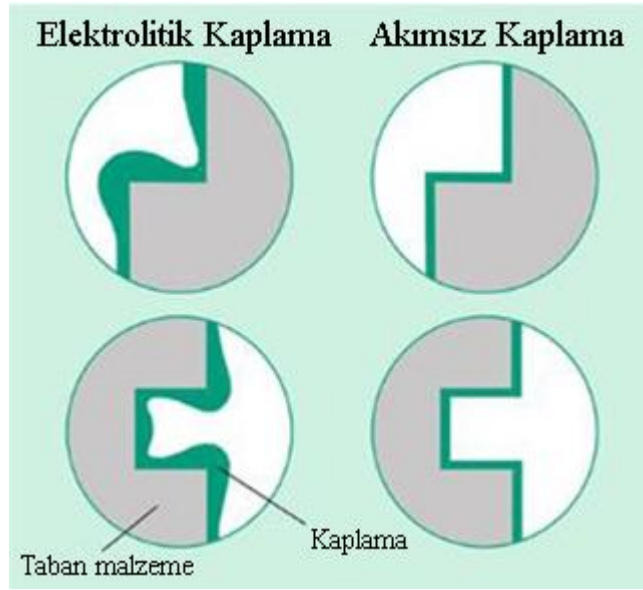
Akımsız nikel kaplama, uygun bir alt tabaka üzerine harici bir elektrik akımı uygulanmadan, nikel iyonlarının kimyasal redüksiyonu yolu ile elde edilen bir nikel – fosfor veya nikel – bor alaşım kaplama yöntemi şeklinde tanımlanabilir.

Akımsız nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi “iletken ve katalitik” bir malzeme üzerinde, redükleyicilerin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline redüklenmesi sonucu elde edilirler. Bu sırada açığa çıkan fosfor veya bor ile birleşen nikel bir alaşım oluşturur. Redüklenme olayı, kendisi de katalitik etki gösteren nikel üzerinde devam eder. Bu yüzden bu kaplamalar “otokatalitik kaplamalar” olarak da isimlendirilirler [1, 2].

Akımsız nikel kaplamanın ilk ortaya çıkışı 1940’ lı yıllarda Brenner ve Riddel tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacıların elektrolitik nikel kaplama banyolarındaki istenmeyen oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları bir redükleyici, sodyum hipofosfit, ilave nikel toplanmasına neden olmuş, böylece çok önemli bir endüstriyel metal kaplama yöntemi kalıcı olarak keşfedilmiştir. Brenner ve Riddel’ den önce de nikelin hipofosfitle redüklenebileceği Wurtz tarafından bulunmuş ve hatta 1916’ da Roux sıcak nikel nitrat sodyum hipofosfit – sitrat ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini (ABD Patent 1.207.218) almıştır. Ancak yöntemin endüstriyel uygulamaya kısa sürede geçişi Brenner ve Riddel’ in keşif ve sonrasında gerçekleştirmiş oldukları araştırmalar sonucunda mümkün olmuştur. Nitekim “akımsız kaplama” bu araştırmacıların bu yönteme yakıştırdıkları ve günümüzde tüm dünyada kabul görmüş bir terimdir. Akımsız nikel kaplamanın ilk uygulaması 1955 yılında ABD’ de Kanigen yöntemi ile başlamış, bu uygulamayı 1968’ de Durnicot takip etmiştir. Akımsız nikel kaplama, günümüzde metal kaplama endüstrisinde çok önemli bir yer teşkil etmektedir ve

elektronik, kimya, uçak-uzay, otomotiv, bilgisayar, makine, plastik, güç nakil, tekstil ve benzeri birçok sanayi dalında kullanım alanı her geçen gün artış göstermektedir.

Akımsız nikel kaplamaların kaplama sektöründe çok daha yaygın şekilde kullanımı olan elektrolitik kaplamalara göre en önemli avantajı, işlem çözelti içerisinde gerçekleştiği için, tüm parça yüzeyinde eşit kaplama kalınlığına ulaşılabilmesidir. Akımsız kaplamanın bu eşsiz özelliği, diğer kaplama yöntemleri ile yüzeyde homojen kaplama kalınlığı elde edilemeyen karmaşık şekilli parçaların tüm yüzeylerinde eş kalınlıkta kaplamalar elde edilmesine olanak sağlar [1].



Şekil 2.1 : Elektrolitik kaplama ve akımsız nikel kaplama [27].

Özellikle son yıllarda akımsız nikel kaplamaların sert krom kaplamalara alternatif olarak kullanımı da güncelliğini her geçen gün arttıran bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sert krom kaplamalar basit olarak, kromik asit (CrO_3) ve bir katalitik anyonun uygun oranlarda bulunduğu çözeltilerden elde edilen elektrolitik kaplamalar şeklinde tanımlanabilirler. Dolayısıyla bu çözeltilerden elde edilen metaller oldukça yüksek sertlik ve korozyon direncine sahiptirler. Prosesin temel uygulama amacı aşınma ve korozyon direnci yüksek kaplamalar elde etmek ve bu kaplamaları uygun kullanım alanlarında kullanabilmektir. Sert krom kaplamalar bunun yanında düşük sürtünme katsayısı, parlaklık, işlenebilirlik ve maliyet özellikleri bakımından da çok iyi özellik göstermektedirler ve tüm bu özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Bu özelliklerin yanında düşük katot verimi, metal dağılımının çok sağlıklı olmaması, boşluklar etrafında kaplamanın büyümemesi ve prosesin tamburda kaplamaya uygun olmaması gibi özellikler sert krom kaplamaların

kusurları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak sert krom kaplamanın gelişiminin önündeki en büyük engel, kaplama prosesi esnasında düşük katot verimliliği ve yüksek çözelti viskozitesine bağlı olarak oluşan hidrojen ve oksijen kabarcıklarının oluşturduğu hava buğusunda hapsolmuş şekilde yer alan +6 değerlikli kromun varlığıdır. Zira +6 değerlikli kromun insanlar için kanserojen madde kategorisinde yer almasının yanı sıra tehlikeli bir hava kirletici olduğu da bilinmektedir. Bu yüzden sert krom kaplama prosesinin yürütülmesi, çeşitli çevresel kuruluşların belirlemiş olduğu çerçeveler dâhilinde devam ettirilmek durumundadır [8-10].

Akımsız nikel kaplamalar sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri açısından göstermiş oldukları yüksek performans ile sert krom kaplamaların endüstride kullanıldığı alanlara hizmet etmeye uygun yapıya sahiptirler. Krom kaplamanın çevre ve insan sağlığına verebileceği zararlar göz önünde bulundurulduğunda, yerini zamanla kullanılması durumunda bu zararlı etkileri ortadan kaldırmanın yanında performans açısından da düşüş yaşanmayacak olan akımsız nikel bırakması kulağa oldukça mantıklı gelmektedir ve bu alandaki değişimin etkileri çeşitli alanlarda görülmektedir [11].

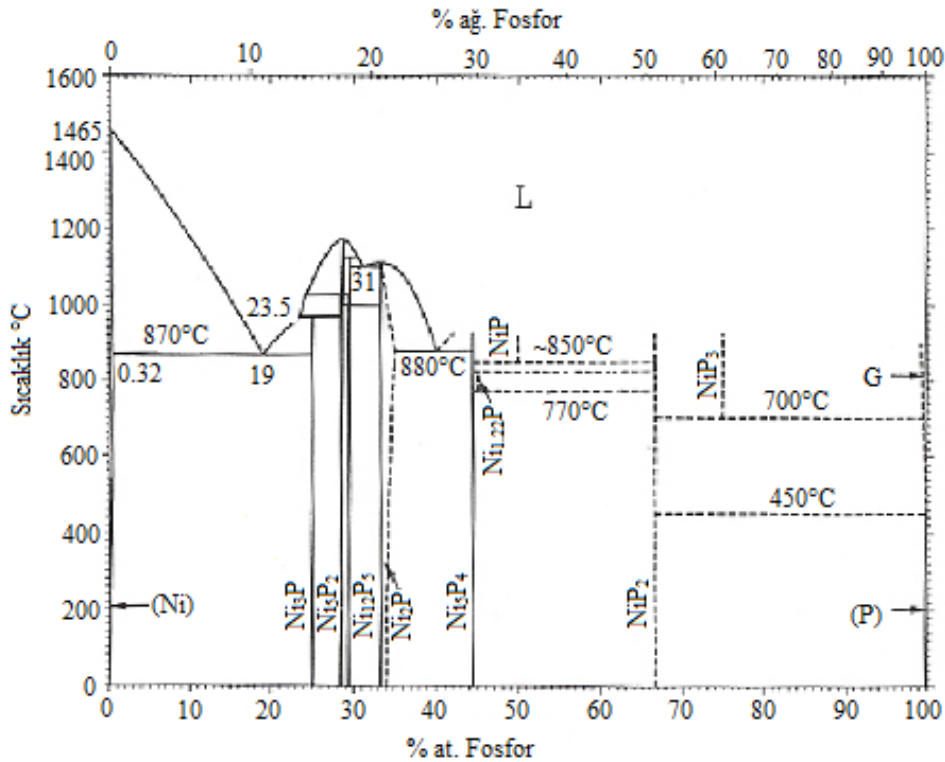
Akımsız nikel kaplamanın avantajları genel olarak aşağıdaki şekliyle sıralanabilir;

- Parça geometrisine bağlı olmaksızın, çözelti ile temas eden tüm yüzeylerde eş kalınlıkta kaplanabilmeleri
- Çok az gözenekli yapı ve yüksek korozyon direncine sahip olmaları
- İstenilen kalınlıkta kaplanılabilmeleri
- Yüksek aşınma direncine sahip yapıları
- Yüksek sertliğin yanında ısıtılma ile sertlik artışı olanakları
- Metal ve metal olmayan yüzeyler üzerine kaplanabilirlikleri
- Isıl işlem uygulanmayan kaplamaların amorf yapıya sahip olmaları
- Yüksek elektrik dirençleri
- Kaygan yüzeye sahip olmaları
- Lehimlenebilirlikleri
- Gerek kitlesel gerek askıda kaplama uygulamalarına uygun olmaları

- Kaplama için elektrik akımı gerekmemesinden dolayı pahalı ekipmanlara ihtiyaç duymamaları [1-3].

2.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Yapısı

Herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulmamış akımsız nikel kaplamalar yarı kararlı aşırı doymuş alaşımlardır. Ni-P ve Ni-B sistemlerinin Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te yer alan denge faz diyagramlarından çevre koşullarında fosfor veya borun nikel içerisinde katı çözünürlük göstermediği açıkça görülmektedir. Bu durumda denge koşullarında alaşımların saf nikel ve intermetalik Ni_3P veya Ni_3B bileşiklerini içermesi beklenir. Ancak kaplama esnasında oluşan ortam koşulları bu intermetalik bileşenlerin oluşmasına olanak vermez. Çok ufak boyutlu kristallerin oluşması bile, nikel ile fosfor ya da bor arasındaki 1:3' lük stokiometrik orana ulaşmak için çok sayıda atomun yüzey difüzyonu ile taşınmasına neden olur. Bu taşınma bir sonraki atom katmanı yerleşmeden oluşamayacağı için fosfor veya bor atomları nikel atomlarının arasında hapsolarak aşırı doymuş yapı oluşur [7].



Şekil 2.2 : Ni - P denge faz diyagramı [28].

The phase diagram of the Ni-B system shows the following key features:

- Temperature (°C):** 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700, 1800, 2100.
- Atomic Percent Boron (% at. Bor):** 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100.
- Key Points and Temperatures:**
 - 1455°C: Melting point of pure Ni.
 - 1093°C: Eutectic temperature between Ni and Ni₃B.
 - 1158°C: Peritectic temperature for the formation of Ni₃B.
 - 1125°C: Peritectic temperature for the formation of Ni₂B.
 - 1031°C: Peritectic temperature for the formation of o-Ni₄B₃.
 - 1018°C: Peritectic temperature for the formation of m-Ni₄B₃.
 - 1035°C: Eutectic temperature between the boron-rich phases and the liquid.
 - 2092°C: Melting point of pure Boron.
- Phases:** L (Liquid), Ni, Ni₃B, Ni₂B, o-Ni₄B₃, m-Ni₄B₃, NiB, and B.

2.3 Akımsız Kaplamaların Genel Özellikleri

9

Çizelge 2.1 : Farklı akımsız nikel kaplama proseslerinin özellikleri [4].

Özellik	Yüksek Fosforlu	Orta Fosforlu	Düşük - Orta	Düşük Fosforlu	Düşük Borlu	Yüksek Borlu
% Fosfor veya Bor	10 - 13	7 - 9	4 - 6	1 - 3	0.2 - 1	3 - 5
Kaplama Yoğunluğu Aralığı (g/cm ³)	7.6 - 7.9	8.0 - 8.2	8.3 - 8.5	8.6 - 8.8	8.8	8.25
Kaplama Hızı (μ/s)	7.5 - 15	12 - 30	18 - 30	11 - 19	3 - 8	2 - 7
Kaplama Sonrası Sertlik (HK100)	450 - 525	500 - 600	625 - 750	725 - 800	600 - 700	650 - 750
Kaplama Sonrası Sertlik (Rockwell C -Rc)	41 - 46	45 - 51	53 - 59	57 - 61	51 - 56	54 - 59
Isıl İşlem Sonrası Sertlik (HK100)	850 - 950	850 - 1000	850 - 1100	900 - 1100	500 - 600	1100-1200
Kaplama Sonrası Taber Aşınma İndeksi (CS-10, 100 g)	22 - 24	16 - 20	10 - 14	7 - 12	7 - 9	3 - 10
Isıl Genleşme Katsayısı	8 - 10	10 - 15	11 - 14	12 - 15	-	-
Elektrik Direnci (μOhm-cm)	75 - 110	40 - 70	15 - 45	11232	44105	40 - 90
Termal İletkenlik (Cal/cm/saniye/°C)	0.01	0.012	0.016	0.015	-	-
Gerilme dayanımı (MPa)	650 - 900	800 - 1000	350 - 600	200 - 400	-	-
% Uzama	1 - 2.5	0.5 - 1	0.5 - 1	0.5 - 1.5	0.1 - 0.5	0.2
Elastisite Modülü (GPa)	55 - 70	50 - 65	45 - 65	55 - 65	-	120
Ergime aralığı (°C)	880 - 900	880 - 980	1100 - 1300	1250 - 1360	1350 - 1390	1040 - 1080
Kaplama sonrası manyetik karakteri	Manyetik değil	Kısmen manyetik	Manyetik	Manyetik	Zayıf Manyetik	-

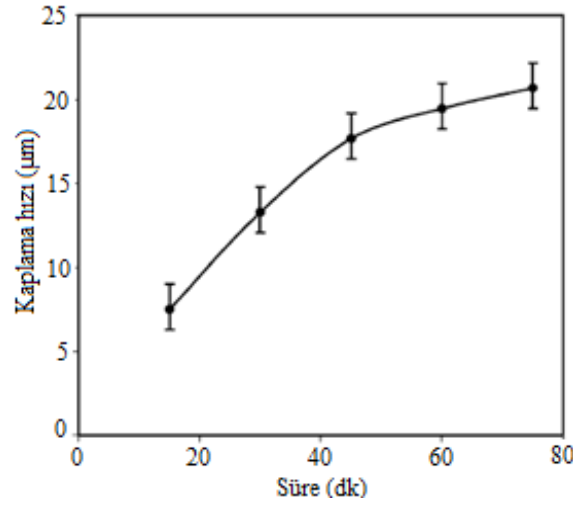
Akımsız nikel kaplamaların geniş kullanım alanlarına sahip olmasının en önemli nedenlerinden biri, birçok malzeme üzerinde sorunsuzca ve çok iyi adezyon özellikleri gösterecek şekilde uygulanabilir olmalarıdır. Çelik, dökme demir, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, bronz, pirinç, magnezyum, berilyum, titanyum ve yalıtkan malzemeler (seramikler ve plastikler) üzerinde akımsız kaplamalar elde edilebilir [2, 3].

Çizelge 2.2 : Elektrolitik ve akımsız nikel katmanların özelliklerinin karşılaştırılması [2].

Nikelin özelliği	Elektrolitik	Akımsız (Ni-P alaşımı)
Bilesimi	%99 + Ni	Ort. % 2-15 P % 98-85 Ni
Görünüşü	Mattan parlağa	Yarı parlak
Yapısı	Kristalin	Amorf
Yoğunluk	8,9 g/cm ³	Ortalama 7,9 g/cm
Kalınlık dağılımı	Değişken	±%10
Ergime noktası	1455°C	890°C (yaklaşık)
Sertlik	40-150 VSD	500-600 VSD
Isıl işlem sonrası	Etkisiz	1000 VSD
Aşınma direnci	Orta	Çok iyi
Korozyon direnci	İyi (gözenekli)	Çok iyi (bir kaç gözenek)
Relatif manyetik duyarlılık	% 36	% 4
Elektriksel direnç	7 mikroohm/cm	60-100 mikroohm/cm
Isıl iletkenlik	0,16 kal/cm.s.°C	0,01- 0,02 kal/cm.s.°C
% Uzama	% 6-30	% 2
Çeliğe göre sürtünme katsayısı		
Yağlanmış	Yapışma	0,38
Yağlanmamış	0,2	0,2

2.3.1 Kaplama homojenliği ve kaplama hızı

Akımsız nikel kaplama, kaplama banyosuyla temas halinde olan katalitik bir yüzeyin parça geometrisine bağlı olmaksızın homojen şekilde kaplanması şeklinde oluşan bir kimyasal redüksiyon prosesi şeklinde özetlenebilir. Elektrolitik kaplamada elde edilen kaplama, sisteme uygulanan akım yoğunluğunun parça üzerindeki dağılımına bağlı olarak şekillenir. Bu proseslerde karşılaşılan en büyük sorun, köşe ve akımın ulaşmasının zor olduğu kısımlarda normalden daha ince kaplamanın elde edilmesi, dolayısıyla tüm parça olarak düşünüldüğünde homojen bir kaplama kalınlığının elde edilememesidir. Akımsız kaplamalarda böyle bir sorun söz konusu değildir ve kaplama kalınlığı yalnızca parçanın çözelti içerisinde bekletilme süresi ve çözelti bileşimi ile alakalıdır. Bu süre, kullanılan çözeltilerin içeriğine bağlı olarak farklı değerlerde karşımıza çıkabilir. Aynı zamanda kaplama hızı, banyoda kaplama işlemi gerçekleştikçe ortaya çıkan kimyasal yan ürünlerin etkisiyle zamanla düşüş gösterebilir. Bu yüzden akımsız kaplamalarda banyoların sürekli kontrolü önemli bir nokta olarak karşımıza çıkmaktadır [4].



Şekil 2.4 : Süre - kaplama hızı ilişkisi [29].

Krishnaveni ve arkadaşlarının akımsız Ni-B kaplamaların genel özelliklerini inceledikleri çalışmalarında da kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı ancak belli bir süre sonunda bu artışın lineer şekilde devam etmediği gözlemlenmiş, bunun sebebi olarak da kaplama banyosundaki borhidrürün oksidasyon ürünlerinin birikimi gösterilmiştir [29].

2.3.2 Korozyon direnci

Akımsız nikel kaplamanın üstün niteliğine ve mühendislik uygulamalarında spesifik olarak kullanılmasına olanak sağlayan en önemli özelliklerinden biri yüksek korozyon direncine sahip olmasıdır.

Akımsız nikelin çoğu ortamda diğer metallere göre katodik olması dolayısıyla, korozyon özelliğinin kurban anot/katot mekanizmalarıyla iyileştirilmesi sağlanamaz. Akımsız nikel kaplama ile taban malzemenin tüm yüzeylerinin tamamen kaplanmasıyla birlikte, kaplama bu malzeme için eşsiz bir bariyer görevi görür ve böylece mükemmel bir korozyon koruması elde edilir. Kaplamanın yapısı korozyon korumasına son derece elverişli olmasına rağmen, bu korumanın kalitesini etkileyen birçok faktör mevcuttur. Bu faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Akımsız nikel kaplanacak malzemenin yapı, bileşim ve yüzey özellikleri
- Malzemeye uygulanan ön işlemler
- Kaplama özellikleri
- Kaplama kalınlığı

- Kaplama sonrası işlemler (Isıl işlem, vb...)
- Malzemenin kullanılacağı ortamın koroziyon yapısı

Tüm kaplamaların olduğu gibi akımsız nikel kaplamaların da sağlayacağı koruma öncelikle kaplanacak malzemenin yüzey kalitesine önemli ölçüde bağlıdır. Düzgün, porozitesi az olan yüzeyler; kaba ve çok poroz yapıları yüzeylere göre daha iyi performans gösterirler. Genellikle problemlerin kaynağına inildiği vakit karşımıza taban malzemenin poroz yapısıyla veya kaplama süreksizliğine sebep olabilecek yanlış ön işlem uygulamaları ile karşılaşıldığından dolayı, akımsız nikel kaplamaların korozyon koruması için kesin sınırlardan bahsetmek çoğu zaman yanıltıcı olabilir.

Kaplama sonrası işlemler de malzemenin korozyon performansı üzerinde etkili olabilir. Daha yüksek sertliklere ulaşmak için uygulanan yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri (>400°C) sonucunda kaplama katmanında çatlaklar oluşabilir ve bu çatlaklar korozyon oluşumu için olası hata noktaları olarak karşımıza çıkarak kaplamanın korozyon direncini olumsuz yönde etkiler. Diğer taraftan yağ, cila ve vernik gibi bütünlendirici kaplamalar korozyon direnci açısından yardımcı özellik gösterebilirler. Alüminyum gibi bazı taban malzemeler üzerinde ise kaplama sonrası gerçekleştirilecek bir pasivasyon işlemi ile korozyon performansının iyileştirilmesi gerçekleştirilebilir.

Bir kaplamanın korozyona karşı direnci basit olarak o kaplamanın ataklar karşısında göstereceği direnç olarak ifade edilebilir. Akımsız nikel kaplamalar birçok sert ortamda çok iyi korozyon direnci gösterirler. Kaplamanın az poroziteli yapısı ve birçok kimyasala ve atmosfer koşullarına karşı dirençli olması, bu kaplamayı korozyon koruması uygulamaları için ideal kılmaktadır [3, 4].

Akımsız kaplamaların farklı ortam ve koşullardaki korozyon dirençlerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiş birçok literatür çalışması mevcuttur. Narayan ve Seshadri tarafından yapılan bir çalışmada akımsız Ni-P ve Ni-B kaplama ve ısıtma işlem uygulamaları içeren deneyler sonucunda her koşulda ısıtma işlem uygulanmayan kaplamaların amorf yapılarından dolayı daha iyi korozyon direnci gösterdiği görülmüştür. Isıtma işlem uygulaması yapının kristalleşmesine ve korozyon başlangıcı için aktif bölgeler olan tane sınırlarının artmasına olanak sağladığı için bu sonucun ortaya çıkması beklenen bir durumdur [30].

2.3.3 Aşınma direnci

Akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik ve doğal kayganlıklarından dolayı çok iyi aşınma direnci gösterirler. Bu özelliklerin yanına, kaplamanın homojen olması ve yüksek korozyon direncine sahip olması eklenince bu tür kaplamalar çok geniş çeşitlikteki mühendislik uygulamaları için ideal hale gelirler. Yüksek aşınma direnci hem ısıtıl işlem uygulanmamış durumda hem de ısıtıl işlem uygulaması sonrası geçerlidir.

Düşük aşınma direncine sahip, alüminyum gibi, diğer malzemelere oranla daha yumuşak olan malzemelerde bile akımsız nikel kaplama yoluyla aşınma direnci yüksek yüzeyler elde edilebilir. Aynı zamanda kaplama ile elde edilen yüzeylerin aşınma dirençleri teflon, silisyum karbür ya da bor nitrid gibi bileşiklerin katkısıyla kompozit bir kaplama oluşturularak da iyileştirilebilir.

Çeşitli uygulamalarda istenilen malzemelerin sürtünme uygulamalarındaki dirençlerinin yeterli olmamasından dolayı akımsız nikel kaplamalar sürtünmeyi önlemeye karşı gerçekleştirilen uygulamalarda da geniş kullanım alanı bulmuşlardır [1-3].

2008 yılında, Li, Z. ve arkadaşları magnezyum alaşımı üzerine uygulanan akımsız Ni-P kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerini incelediği çalışmada ısıtıl işlem görmüş akımsız Ni - P kaplamaların, ısıtıl işlem uygulanmamış olanlara kıyasla daha iyi aşınma özellikleri gösterdiğini bunun sebebinin de ısıtıl işlem sonrası oluşan fosfor fazlarının olduğunu belirtmiştir [31].

2.3.4 Sertlik

Sertlik, akımsız nikel kaplama teknolojisindeki en önemli tribolojik özelliklerden biridir. Kaplama sertliğini etkileyen faktörlerin başında kaplamanın bileşimi (% fosfor ve bor içeriği), ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresi gelir.

Ni-P kaplamalarda kaplamadaki fosfor içeriği arttıkça sertlik düşerken, Ni-B kaplamalarda durum tam tersidir. Isıtıl işlem uygulamaları kaplama sertliğinde önemli artışlara olanak sağlar. Bunun sebebi ısıtıl işlem sırasında nikel borür/nikel fosfat ara bileşiklerin oluşmasıdır. Ni-P kaplamalarda sertlik 450-800 HV arasında iken, bu değer ısıtıl işlemle 850-1100 HV' lere kadar yükseltilebilir. Ni – B kaplamalarda ise

kaplama sonrası sertlik 550-750 HV iken ısıtılma işlemi sonrası 1100-1200 HV değerlerine ulaşılabilir [1, 2].

Akımsız kaplamaların sertlik özelliklerini inceleyen çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda genellikle farklı sıcaklık ve/veya ortamdaki ısıtılma işlem uygulamalarının kaplamanın yapısına ve dolayısıyla sertlik değerine etkisi incelenmiştir. Akımsız Ni - B kaplamaların farklı özelliklerinin incelendiği bir çalışmada kaplama sonrası 570 HV olarak kaydedilen sertlik değerinin 450 °C'de 1 saatlik ısıtılma işlemi sonrası 900 HV'lere yükseldiği görülmektedir. Sertlikteki bu artışın nedeninin 250 °C'den itibaren oluşmaya başlayan borür fazlarının 400 °C'nin üzerinde kristalin bir yapı oluşturması olduğu bir çok araştırmacı tarafından gözler önüne serilmiştir [32, 33].

2.3.5 Ergime noktası

Elektrolitik kaplamalardan farklı olarak, akımsız nikel kaplamaların belli bir ergime noktası yoktur, bunun yerine bir ergime aralığı söz konusudur. Saf nikelin ergime noktası 1455 °C'dir. Akımsız nikel kaplamalarda, fosfor/bor içeriği arttıkça kaplama daha düşük sıcaklıklarda yumuşamaya başlar ve bu yumuşama ergimeye kadar devam eder. Ergime aralığı, fosfor/bor içeriğinin artmasıyla lineer olarak düşüş gösterir [4].

2.3.6 Elektrik direnci

Akımsız nikel alaşımlarının elektrik dirençleri saf nikel oranla daha yüksektir. Yüksek saflıktaki nikelin elektrik direnci $7,8 \times 10^{-6}$ ohm-cm'dir. Fosfor/bor oranıyla birlikte yapıdaki amorf fazların da artmasıyla kaplamanın elektrik direnci artış gösterir. Kaplamaların ısıtılma işlem görmesi de elektrik direncini etkileyebilir. 150 °C'ye kadar düşen sıcaklıklarda, fiziksel olarak absorblanan hidrojenin serbest kalmasına bağlı olarak elektrik direncinde düşüş görülür. 250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise fosfor/bor taşınması ve yapının fosfür/borür dönüşümleri sonucunda benzer şekilde bir düşüş söz konusudur [1, 2].

2.3.7 Manyetik özellikler

Akımsız nikel kaplamaların en önemli uygulama alanlarından biri de veri depolama endüstrisidir. Bunun asıl sebebi akımsız nikelin yüksek korozyon direnci, sertliği ve manyetik özellikleridir. Bu endüstrinin gerekliliklerini karşılamak için kaplamanın 250 – 320 °C'lerde bir saatlik ısıtılmanın ardından bile manyetik olmayan özellik

göstermesi gereklidir. Bu da yalnızca yüksek fosfor içerikli ($> \%10,5$) kaplamalarda sağlanabilir. Ancak yüksek fosfor içerikli tüm alaşımların aynı seviyede termomanyetik kararlılığı sağlayabilmesi söz konusu değildir. Kaplamanın performansı kaplama işlemi esnasındaki kimyasal formülasyona ve çözelti dinamiğine bağlıdır [3, 4].

2.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları

Akımsız nikel kaplama uygulamaları, son 50 yıllık süreç içerisinde ticari anlamda çok önemli aşama kaydetmiştir. Kaplamanın şekle bağlı olmaksızın yalıtkan malzemeler dâhil tüm malzemeler üzerine uygulanabilmesi ve yüksek korozyon ve aşınma dirençlerine sahip olması, akımsız nikel kaplamayı endüstride belirli alanlarda rakipsiz ve birçok alanda da diğer kaplamalarla karşılaştırıldığında tercih edilir konuma getirmiştir.

Akımsız nikel kaplamanın diğer kaplama türlerine kıyasla artan bu öneminin nedenleri kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir:

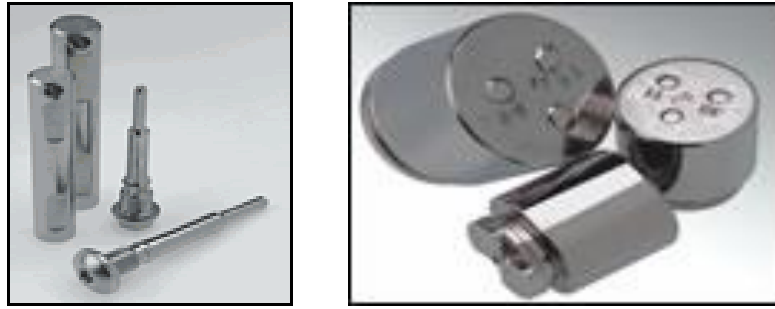
- Akımsız nikel kaplama ile yalıtkan malzemeler spesifik ve/veya dekoratif amaçlı olarak metal veya metal alaşımı şeklinde kaplanabilir.
- Alüminyum veya çelik gibi kolay reaksiyon verebilen alt malzemelerin akımsız nikel kaplama uygulaması ile yüzey özellikleri iyileştirilebilir.
- Düşük aşınma direncine sahip, nispeten yumuşak alt malzemelere akımsız nikel kaplama uygulaması ile sert ve aşınmaya karşı dirençli yüzeyler elde edilebilir.
- Birçok durumda, sert krom kaplama yerine akımsız nikel kaplama kullanılması avantajlı olabilir. Bu durum özellikle iç kaplamalarda, kompleks şekilli parçaların kaplanması ve sert krom kaplamanın ardından mekanik işlemeye gereksinim duyulan durumlarda geçerlidir.
- Bazı alt malzemelerin akımsız nikel kaplama ile lehimlenebilirlik özellikleri iyileştirilebilir.

Akımsız nikel kaplamanın uygulama alanları genel olarak kaplamaların kullanıldığı endüstriyel sektörlere göre sınıflandırılır. Aynı zamanda bu sınıflandırma kaplamanın yapıldığı alt malzeme türüne göre de gerçekleştirilebilir. Plastik, çelik, paslanmaz çelik, alüminyum ve alaşımları, bakır alaşımları gibi yaygın olarak kullanılan malzemeler bu sınıflandırmanın temelinde yer alabilirler [1, 5].

2.4.1 Otomotiv uygulamaları

Otomotiv endüstrisi akımsız nikel kaplamanın sağlamış olduğu tüm avantajlardan faydalanmaktadır. Kaplama homojenliği, korozyon direnci, kayganlık ve aşınma direnci gibi üstün özellikler, akımsız nikel kaplamanın bu endüstride her geçen gün daha fazla kullanılmasına olanak tanımaktadır. Kaplama işlemi parçalara fonksiyonel özellikler kazandırmanın yanında dekoratif amaçlı olarak da gerçekleştirilir.

Düşük maliyetli malzemelerden akımsız nikel kaplama yardımıyla istenilen spesifik özelliklere yanıt verecek yüzeyler elde edilmesinin yanında tüm bu işlemlerin çok uygun maliyete elde edilmesi otomobil üreticilerinin üretimde bu kaplamayı tercih etmelerinin başlıca sebepleridir. Brezilya’ da çinko döküm karbüratörlerin akımsız nikel kaplama yapılarak kullanılmasının yazılı olarak desteklenmesi bunun bir örneğidir. Yağ enjeksiyon sistemleri, alüminyum yağ filtreleri ve hava alma valfları kaplamanın korozyon direncinden faydalanılan diğer örneklerdir.



Şekil 2.5 : Diferansiyel pinyon dişli mili – fren pistolu [5].

Diferansiyel pinyon dişli milleri (Şekil 2.5), çeşitli miller ve contaların akımsız nikel kaplanması, bu kaplamanın kayganlık, aşınma direnci ve parçaların birbirine yapışmasını engelleyici nitelikler sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılır. Fren pistonları parlak orta fosforlu akımsız nikel ile kaplanır, sertlik ve aşınma dirençlerini arttırmak için ısıtılma tabi tutulurlar. Bu pistonların yüzeylerinin çok parlak olması istenir, bunun asıl amacı ise parlak yüzeyin sürtünmeyi minimuma indirmesidir (Şekil 2.5) [5].

Tekerlek silindirleri, kaliper pinleri, direksiyon kolon bağlantıları, hava yastığı bileşenleri ve aktarma elemanları akımsız nikel kaplama uygulanan diğer otomotiv parçalarıdır. Aynı zamanda akımsız nikelin ilk iletken katman olarak kaplanması da yaygın kullanımı olan bir uygulamadır. Alüminyum tekerlekler ve iç donanım gibi birçok dekoratif uygulamada, akımsız nikel ile iletkenlik özelliği sağlanan ilk

katmanın üzerine istenilen özelliğe göre bakır/nikel/krom üst katman olarak kaplanabilir [4].

Otomotiv endüstrisinde akımsız nikel kaplamanın gelecekteki uygulamalarında genellikle teflon (PTFE), bor nitrür ve silikon karbür gibi kompozit akımsız nikel kaplamaların yer alması beklenmektedir. Otomobillerde yakıt pili teknolojisinin artan kullanımı ve önemi gelecek vaat ederken, bu teknoloji içerisinde akımsız nikelin de önemli bir yer edinmesi beklenmektedir [5].

2.4.2 Elektrik - elektronik sektörü

Elektrik – elektronik sektörünün akımsız nikel kaplamanın kullanıldığı en geniş ve en farklı ürün yelpazesine sahip olan alan olduğu bir gerçektir ve uygulamalarda kullanımı her geçen gün artmaktadır. Kaplamaların manyetik özellikleri, korozyon direnci ve lehimlenebilirliği elektronik uygulamalarındaki başarılarında pay sahibi olan başlıca özelliklerdir.

Kaplama yapılan ürünlerin başında bilgisayar depolama aygıtlarının birçoğunda yer alan alüminyum hafıza diskleri gelmektedir (Şekil 2.6). Bu ürünlerde yüksek fosfor içerikli akımsız nikel parlak alüminyum alt malzeme üzerine kaplanır. Kaplamanın homojenliği, manyetik olmayan karakteri, son derece düzgün ve hatasız yapısı bu alanda kullanımının artmasına olanak sağlamıştır. Bu akımsız nikel kaplama uygulaması son 15 yıllık süreç içerisinde gelişen teknoloji ile birlikte birçok kez farklı olumsuzluklarla karşılaşsa da her defasında bu sorunların üstesinden gelmeyi başararak endüstrideki konumunu en güvenilir ve uygun maliyetli teknoloji olarak korumayı başarmıştır.



Şekil 2.6 : Hafıza diskleri ve çeşitli elektronik parçalar [5].

Isı alıcılar, yarı iletken paketler ve batarya bileşenleri akımsız nikel prosesinin bu sektörde yaygın olarak kullanıldığı diğer uygulama alanlarına örneklerdir. Çeşitli alüminyum ve çinko kalıp döküm parçalar korozyon ve aşınma dirençlerinin iyileştirilmesi için akımsız nikel kaplanırlar. Bu tür uygulamalarda da yine kaplama homojenliği, elektriksel iletkenlik ve lehimlenebilirlik diğer önemli özellikler olarak öne çıkmaktadır. Uygulama dâhilindeki bazı elektronik parçalar Şekil 2.6' da gösterilmektedir.

Mikrodalga bileşenlerinin kaplanması da yine son yıllarda oldukça önem kazanan bir diğer uygulama alanıdır. Kompleks şekilli ve derin girintilere sahip bileşenlerde, alüminyum üzerine ve elektrolitik gümüş ya da kalay ile kaplanmış üst katmanların altına akımsız nikel kaplama ile yüksek korozyon direncine sahip koruyucu bir film tabakası elde edilir.

Bazı belirli teknik sorunların üstesinden gelinmesi gerekliliği olmasına rağmen, akımsız nikel kaplamanın gelecek vaat ettiği bir diğer uygulama alanı daldırma altın devre levhalarında altının altına orta fosforlu akımsız nikel kaplanmasıdır. Bu yöntemle elde edilen ürünler nemli ortamlarda çok daha uzun kullanım süresi gösterir ve bu süre boyunca mükemmel lehimlenebilirlik özelliğini korur [4, 5].

2.4.3 Uçak - uzay endüstrisi

Tasarım mühendisleri akımsız nikel kaplamanın sağladığı spesifik özellikleri uçak - uzay endüstrisinde kullanılabilirlik açısından çok cazip bulmuşlardır. Bu sektörün diğer sektörlerle oranla çok daha fazla ayrıntıda odaklanması ve hassas kıstaslara dayanması, akımsız nikel kaplamanın sektörde yer edinme ve gelişme aşamasının da daha yavaş ilerlemesine neden olmaktadır.

Yıllar süresince gerçekleştirilen testler ve çeşitli uygulamalar, akımsız nikel kaplamanın ne zaman ve ne şekilde gerçekleştirebileceğinin daha iyi şekilde anlaşılmasına olanak sağlamıştır. Akımsız nikel kaplama motor montajları, servo valfları, iniş takımları, türbin kanatları ve benzeri parçalarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Jet motorlarının kompresör ve stator bileşenlerinde akımsız nikel kaplama tekniği yıllardır başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplanan bileşenlerin çoğu yüksek nikel içerikli alaşım malzemeler veya titanyumdur. Akımsız nikel kaplamanın bu alanda güvenilir ve kabul edilir şekilde uygulamalarının gerçekleştirilmesi için kapsamlı testler uygulanmalıdır.

Akımsız nikel kaplamanın uçak – uzay sektöründeki kullanımında avantaj sağlayan bir diğer özelliği de sert krom kaplamanın aksine, basma gerilmeli yüksek fosforlu kaplamaların bu sektörde kullanılan kritik bileşenlerin yorulma gerilmeleri üzerinde olumsuz etkide bulunmamalarıdır [4, 5].

2.4.4 Kimyasal uygulamalar

Bu uygulama alanındaki gerekliliklerin başında homojen kalınlık ve korozyon direncinin yanında ürünün saflığı da gelmektedir. Uygulamanın başarılı şekilde sonuçlanmasında uygulamaya elverişli akımsız nikel kaplama prosesinin seçimi çok önemli bir adım teşkil eder. Bu alanda yapılan yakın zamanlı çalışmalar, spesifik ortam şartlarında kaplamanın fosfor içeriğinin prosesin tüm performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Ortam şartlarının sert olduğu uygulamalarda pompalar, vanalar ve flanşlar genellikle 50–100 μm ' luk kalınlıklarda kaplanırlar [5].

2.4.5 Petrol ve gaz endüstrisi

Petrol ve gaz endüstrisi özellikle son 25 yıl içerisinde, akımsız nikel kaplamanın uygulanabilirliğinin ispatlandığı bir sektör haline gelmiştir. Daha ucuz malzemelerden üretilen küresel vanalar, ısı dönüştürücüleri, pompalar, vb. malzemelerin yüksek fosfor içerikli akımsız nikel ile kaplanmasıyla istenilen özelliklere ulaşılmıştır. Kaplamanın homojen yapısının yanında sert ortamlardaki korozyon direnci ve erozyonlu aşınma direnci, akımsız nikel kaplamanın bu sektördeki hâkim durumunu korumasına imkân sağlayacaktır [5].

2.4.6 Diğer uygulama alanları

Besin işlenmesi, kalıp üretimi, döküm işlemesi, yalıtkan malzemeler üzerine kaplama ve baskı endüstrisi akımsız nikel kaplama kullanımının önem teşkil ettiği diğer sektörler örnek olarak gösterilebilir. Tekstil uygulamaları kaplamanın mükemmel aşınma direnci ve kayganlık özelliklerinden faydalanır. Akımsız nikel bor nitrür gibi kompozit kaplamalar daha uzun kullanım sürelerinin arzu edildiği uygulamalarda artan bir hızla yer bulmaya başlamışlardır.

Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarındaki uygulama örnekleri ve bu uygulamalarda tercih edilme nedenleri Çizelge 2.3' te özetlenmiştir. Son olarak akımsız nikel kaplamanın bu eşsiz özelliklerinin ve uygulamalarda istenilen

özelliklere göre esneklik ve son ürünlerde yüksek performans eldelerine olanak sağlamasının bu kaplamanın endüstriyel uygulamalarda yerini sağlama almasını ve güvenilir bir mühendislik uygulaması olarak tanımlanmasını sağladığını söylemek doğru olacaktır [5].

Çizelge 2.3 : Akımsız nikel kaplamaların değişik endüstri dallarında tipik uygulama örnekleri [2].

Uygulama alanı	Alt metal	Kalınlık (μm)	Tercih nedeni	Uygulama alanı	Alt metal	Kalınlık (μm)	Tercih nedeni
Elektrik - Elektronik				Petrol ve gaz üretimi			
Bağlama elemanları	çelik/alüminyum	2-30	L,TD	Vanalar	çelik	30-100	G,KD,A
Kontaklar	değişik	20-30	KD,A,L	Yangın boruları	çelik	30-80	G,KD,A
Hafıza diskleri	alüminyum	8-30	KD,TD,A	Petrol saha aletleri	çelik	70-90	KD,K,A
Şasiler	alüminyum/çelik	5-15	KD,L	Borular	çelik	50-100	G,KD,A
Plastik gövde	plastik	0.5-0.8	EMİ	Hidrolik sistemler	çelik	70-90	KD,K,A
Değişik parçalar	çelik	2-20	KD,L	Pompa ve parçaları	çelik/alaşımli çelik	50-90	KD,K,A,G
Kimya Sanayi				Plastik			
Pompa ve parçaları	çelik/dökme demir	60-100	KD,K,A	Kalıplar	çelik	40-60	KD,A
Basıncılı kaplar	çelik	40-100	KD,K	Ekstrüzyon kalıpları	çelik	15-30	KD,K,A
Fitre ve elemanları	çelik	20-30	KD,K,A	Madencilik			
Vanalar	paslanmaz çelik	20-30	KD,KAG	Hidrolik silindirler	çelik	30-100	KD,A
Değişik vanalar	çelik	60-80	KD,A	Matkaplar	çelik	10-50	KD,A
Depolar	çelik	40-60	K,KD	Konveyörler	çelik	15-50	KD,A
Uzay-Uçak				Basım			
İniş takımları	alüminyum	20-50	TD,KD	Baskı silindirleri	çelik	70-150	A,S,KD
Hidrolik elemanlar	çelik	25-40	A,KD	Baskı yatağı	çelik/dökme demir	35-50	KD,A,S
Kompresör kanatları	alaşımli çelik	25-40	KD,A	Tıbbi aletler			
Akslar ve şaftlar	çelik	25-30	KD,A,TD	Ameliyat aletleri	değişik çelik	25-30	KD,K
Motor yatakları	alaşımli çelik	15-40	A	Tekstil			
Borular	bakır/çelik	15-30	KD,A	Eğirici	paslanmaz çelik	20-50	KD,A
Tanklar, kaplar	değişik	15-30	K,KD	İğneler	çelik	20-50	A
Otomotiv-Makine				Makaslar	çelik	10-20	*
Isı değiştiricileri	alüminyum	10-20	K,KD,L	Besleyici ve kılavuz	çelik	35-40	KD,AS
Yakıt enjektörleri	çelik	25-40	K,KD,A	Optik ve hassas alet			
Transmisyon mili	çelik	20-30	A	Metal aynalar	alüminyum	150-200	KD,A
Hidrolik gövdesi	çelik	25-30	KD,A	Değişik küçük parçalar	çelik/alüminyum	15-30	KD,A
Freze tezgah parçası	çelik	30-50	S,A	Bağlantı elemanları	çelik/bakır alaşımı	10-25	KD,A
Bağlantı elemanları	çelik/dökme demir	30-80	KD,A,K	Tercih nedenleri TD: Kaplamanın her yanda aynı kalınlıkta oluşu, tekdüzeliği KD: Korozyon direnci K: Kimyasal ortama dayanıklılık A: Aşınma direnci S: Sertlik D: Süneklik L:Lehimlenebilirlik EMI: Elektromanyetik antiferans zırhı G: Yapışmaya (galling) direnç			
Dişli ve kutusu	çelik	25-30	A				
Gıda							
Et çengelleri	çelik	25-30	KD				
Konveyör zinciri	çelik	30-50	KD,A				
Besleyici	çelik	25-50	KD,A				
Hamur kaçırları	çelik	25-30	A,G,KD				
Isıtma-soğutma el.	çelik	20-40	KD,K				
Denizcilik							
Teçhizat	çelik/pirinç	25-40	KD				

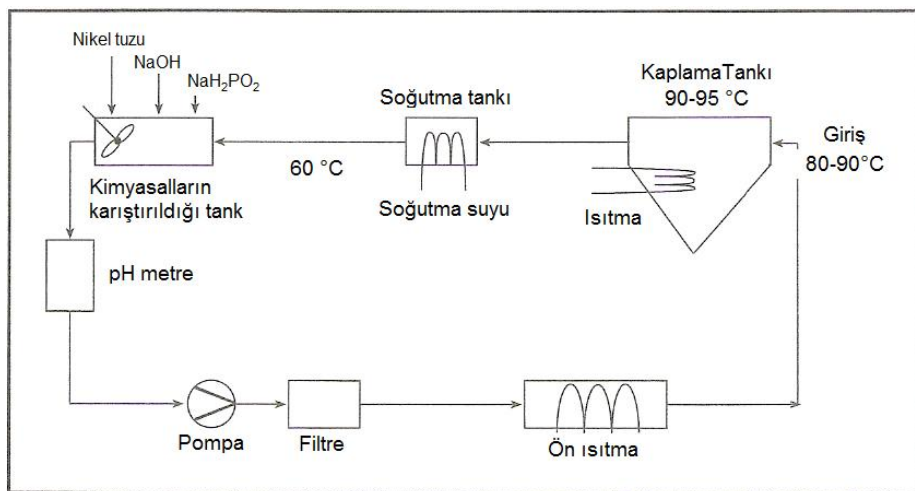
2.5 Ticari Akımsız Nikel Kaplama Tesisleri

2.5.1 Süreksiz kaplama

Bu tesisler, akımsız nikel kaplamanın ilk uygulamalarının gerçekleştirildiği tesislerdir. Tipik bir tesis 88-90 °C arası sıcaklıklarda çalışan, 4-12 m³ lük sürekli karıştırmalı banyolardan oluşur. Ortalama kaplama hızı 12 µm/saat' tir. Isıtma, buhar enjeksiyonu veya grafit ısıtıcılar yardımıyla sağlanır. İyi bir sıcaklık kontrolü yapılamaz. Banyo devamlılığının sağlanması için sürekli veya süreksiz olarak kimyasal ilaveleri gerçekleştirilir. 8 saat kullanım sonrası banyo ya atılır ya da reçine iyon değiştiriciler yardımıyla çöken maddeler temizlenerek yeniden kullanılabilir [5].

2.5.2 Sürekli kaplama

Bu banyolarda devamlı bir çözelti dolaşımı söz konusudur. Çözelti bileşimi ve temizliği sürekli olarak kontrol altındadır. Çözelti pH' ı nikel ve redükleyici bileşenlerinin konsantrasyonları devamlı ve titiz bir şekilde kontrol edilir. Isı değiştiriciler, filtreler, pompalar ve tanklar tesisin parçalarıdır. Akımsız nikel kaplama tesislerinde, belli bir kullanım miktarından sonra kirleticilerin birikmeleri sonucu banyonun artık kullanılamaz duruma gelmesi durumunda banyo yenilenmelidir. Yenileme sürecine kadar geçen sürecin arttırılması ve çözeltilerin daha uzun süreli ve etkin şekilde kullanımının sağlanması için çalışmalar devam etmektedir. Kaplama süreci sonunda ortaya çıkan atık suların temizlenmesi de işlemin tam anlamıyla verimli ve etkin şekilde sonuçlandırılması aşamasında oldukça önemli bir rol oynar [2].



Şekil 2.7 : Sürekli akımsız nikel kaplama tesisi şeması [2].

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARI

Akımsız nikel kaplama üretimi, katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir redükleyici etkisiyle indirgenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Nikel metalinin kendisi de katalitik etki gösterdiği için nikelin metalik hale dönüşmesinden sonra reaksiyon nikel yüzeyinde devam eder [2].

Akımsız nikel kaplama banyoları her biri önemli işlemlere sahip farklı bileşenlere sahiptir. Bu bileşenler aşağıdaki şekliyle sıralanabilir.

- Nikel iyonu kaynağı
- Redükleyiciler
- Kompleks oluşturucular
- Tamponlayıcılar
- Hızlandırıcılar
- İnhibitörler
- Enerji

Akımsız nikel kaplama banyosu ve uygulanması sonucunda elde edilen kaplamanın özellikleri tamamen bu bileşenlerin kompozisyonuna bağlıdır [6].

3.1 Nikel İyonu Kaynağı

Akımsız nikel kaplamada iyon kaynağı olarak çözünebilir metal tuzları kullanılır. Nikel kaynağı olarak hangi bileşiğin kullanılacağı çözünürlük, saflık, uyumluluk ve fiyat gibi özelliklere bağlıdır.

- Nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Nikel asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Nikel sülfamat

- **Nikel hipofosfit**

tuzları akımsız nikel kaplama banyolarında nikel iyonu kaynağı olarak kullanılan başlıca tuzlardır. En yaygın olarak kullanılanı ise nikel sülfattır. Nikel klorür ve nikel asetat gibi diğer tuzların kullanımı ise oldukça sınırlıdır. Klorür iyonu bazı durumlarda akımsız nikel kaplama banyosuna zarar verirken nikel asetat kullanımının nikel sülfata göre banyo bileşiminde ya da kaplama özelliklerinde herhangi bir artışı mevcut değildir [3, 7].

3.2 Redükleyiciler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan farklı redükleyiciler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

3.2.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$)

Ticari olarak uygulanan akımsız nikel kaplama banyolarının büyük bir çoğunluğunda redükleyici olarak sodyum hipofosfit kullanılır. Bu çözeltilerin bor bileşenli ve hidrazinli banyolara göre en önemli avantajları daha düşük maliyete sahip olmaları, kontrol kolaylıkları ve korozyon dirençlerinin yüksek olmalarıdır. Bu banyoların işlem pH aralığı genellikle 4 – 5,5 arasındadır.

3.2.2 Sodyum borhidrür (NaBH_4)

Borhidrür akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılabilecek en kuvvetli redükleyicidir. Redükleyici olarak sodyum borohidrür tercih edilmesine rağmen suda çözünürlüğü olan herhangi bir borhidrür de kullanılabilir. Asidik ve nötr çözeltilerde, borhidrürün hidrolizi çok çabuk gerçekleşir. Çözeltide nikel iyonlarının serbest şekilde bulunması nikel borür oluşumunu tetikler. Bu yüzden bu banyolarda pH değerinin 12 – 14 aralığında kontrol altında tutulması çok önemlidir. Bir mol sodyum borhidrür yaklaşık olarak bir mol nikeli redükleyebilir. Diğer bir deyişle, 1 kg nikelin redüklenebilmesi için 0,6 kg sodyum borhidrür gereklidir. Sodyum borhidrür kullanılarak elde edilen kaplamalar ağırlıkça % 3 – 8 oranında bor içerir. Nikel hidroksitin çökmesini engellemek için banyo uygulama koşullarına uygun kompleksleştiriciler kullanılır. Ancak bu tür kuvvetli kompleks oluşturmalarının kullanımı kaplama hızı üzerinde olumsuz etki yapabilir. 90 – 95 °C uygulama sıcaklıklarında çalışan ticari kaplama banyolarında kaplama hızı 25 – 30 $\mu\text{m/s}$ aralığındadır. Redüksiyon esnasında çözelti pH' ının düşmesini engellemek için

sürekli şekilde alkali hidroksit ilavesi gereklidir. Banyo pH' ının 12 altına düşmesine izin verilirse çözeltinin kendiliğinden ayrışması gerçekleşebilir. Borhidrürli banyoların yüksek pH' larda çalışması nedeniyle, bu banyolar alüminyum malzemeler üzerinde kullanılamazlar [7, 34].

3.2.3 Aminoborlar

Aminoborların ticari akımsız nikel banyolarında kullanımı iki bileşenle sınırlıdır, dimetil aminobor (DMAB) – $(CH_3)_2NHBH_3$ ve dietil aminobor (DEAB) – $(C_2H_5)_2NHBH_3$. DEAB genellikle Avrupa tesislerinde kullanılırken, DMAB Amerika' daki uygulamalarda kullanılır. DMAB sulu çözeltilerde kolaylıkla çözünür. DEAB' nin çözülmesi için ise öncesinde etanol gibi bir kısa zincirlik alifatik alkol ile karıştırılması gereklidir. Aminoborlu banyolar çok geniş pH aralıklarında çalışırlar, ancak en uygun pH aralığı 6 – 9 olarak geçmektedir. Yine bu banyoların 30 °C' ye kadar inebilen uygulama sıcaklıkları mümkün olmasına rağmen en uygun sıcaklık aralığı 50 – 80 °C olarak bilinmektedir. Aminoborlu banyoların bu özellikleri dolayısıyla bu banyolar metal olmayan yüzeylerin ve plastiklerin kaplanmasına oldukça uygundur. Kaplama hızı pH ve sıcaklık değerlerine göre farklılık göstermekle birlikte, ortalama olarak saatte 7 – 12 μm ' dir. Kaplamanın bor içeriği ise yine banyo bileşenlerine ve çalışma koşullarına bağlı olarak % 0,1 – 5 aralığında değişir.

3.2.4 Hidrazin (H_2NNH_2)

Akımsız nikel kaplama banyolarında redükleyici olarak kullanılan bir diğer bileşik ise hidrazindir. Hidrazin kullanılarak saf nikel kaplamalar elde edilebilir. Bu tür banyolar 90 – 95 °C ve pH 10 – 11 koşullarında uygulanırlar. Kaplama hızı ise yaklaşık olarak 12 $\mu m/s$ ' dir. Hidrazinin yüksek sıcaklıklardaki kararsız yapısından dolayı bu tür banyolar oldukça kararsız ve kontrolü zor olan banyolardır. Ticari kullanımları oldukça sınırlıdır [7].

3.3 Kompleks Oluşturucular

Akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin kendiliğinden ayrışmasını engellemek ve böylece redüklenmenin yalnızca katalitik yüzey üzerinde meydana gelmesini sağlamak için çözeltiye kompleks oluşturucular eklenir. Genellikle organik asit ve bunların tuzlarından oluşan kompleks oluşturucular reaksiyon için ortamda bulunan

serbest nikel miktarının kontrol edilmesi ve banyoyu kararlı kılmak amacıyla eklenirler. Örneğin sodyum hipofosfitli banyolarda nikel fosfit çöküşünü engellerler.

Kompleks oluşturunucular aynı zamanda tampon etkisi göstererek redüksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının sebep olacağı ani pH düşüşlerini engellemede yardımcı olurlar. Bunun yanında hidrojeni nötrlemek için amonyak, hidroksitler veya karbonatlar da ayrıca periyodik olarak eklenmelidir.

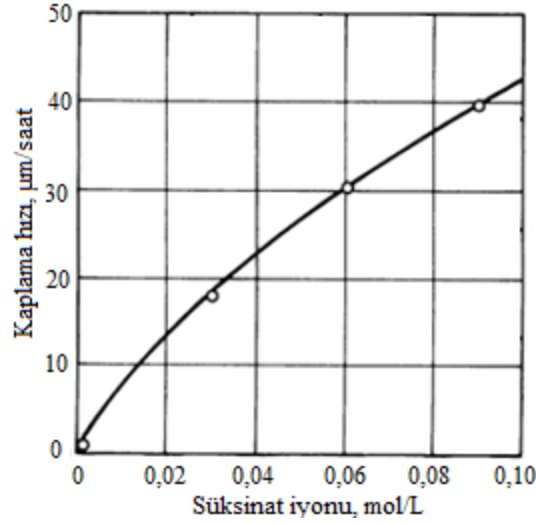
İlk zamanlarda kompleks oluşturunucu olarak glikolik asit, sitrik asit ve asetik asitler kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda ise süksinik, glutarik, laktik, propiyonik ve aminoasetik asitlerle yapılmış banyolar mevcuttur. Genelde kompleks oluşturunucuların varlığı, laktik asit dışında, metalin redüklenme hızını düşürür. Kullanılan kompleks oluşturunucuya bağlı olarak nikel kaplama katmanının fosfor içeriği (hipofosfitli banyolarda), iç gerilmeleri ve porozitesi önemli ölçüde etkilenir [6].

3.4 Tamponlayıcılar

Kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonlar çözeltinin asitliğini artırır. Kompleks oluşturunucuların ilavesi pH değerinin sabit tutulması amacıyla gerçekleştirilse de bazı durumlarda pH değerinin düşürülmesi için banyoya amonyak, hidroksit veya karbonat ilave edilebilir [3].

3.5 Hızlandırıcılar

Kaplama banyolarına eklenen kompleks oluşturunucular kaplama hızını endüstriyel açıdan kabul edilemeyecek oranda düşürürler. Bunun üstesinden gelmek için hızlandırıcı adı verilen kimyasal maddeler az miktarlarda banyoya eklenir. Örneğin hipofosfit kullanılan banyolarda bu hızlandırıcılar, hipofosfit molekülündeki hidrojen ile fosfor arasındaki bağı gevşeterek katalitik yüzeyde daha kolay şekilde tutunmasını sağlarlar. Bu tür banyolarda en çok kullanılan hızlandırıcı süksinik asittir. Diğer karbonik asitler, çözünebilir florürler ve bazı solventlerin de hızlandırıcı olarak kullanımı mevcuttur. Şekil 3.1’de süksinik asit ilavesinin hipofosfitli bir banyoda kaplama hızına olan etkisi gösterilmiştir [3, 6].



Şekil 3.1: Süksinat iyonlarının akımsız kaplama prosesine etkisi [7].

3.6 İnhibitörler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kaplamanın uygun bir hızda elde edilebilmesi için banyonun kabul edilebilir oranda kararlı veya kararsız olması gerekmektedir. Bu tür banyolarda çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı olarak kararsız hale geçerek nikelin toz nikel, nikel fosfit (hipofosfitli çözeltilerde) veya nikel borür (bor içeren çözeltilerde) şeklinde çökmesine neden olur. Çökmenin temel nedeni banyoda kolloidal veya çok küçük boyutta katı nikel veya başka metal çekirdeklerinin bulunması veya oluşmasıdır. Bu parçacıkların yüksek alan/hacim oranına sahip olması, bu yüzeylerde redüklenmenin çok hızlı şekilde gerçekleşmesine ve banyonun çökmesine neden olur. Bu olaydan önce banyoda şiddetli bir gaz çıkışı meydana gelir ve siyah toz nikel açığa çıkar. Bu kararsızlığın sebepleri olarak şunlar gösterilebilir:

- Banyonun bölgesel olarak fazla ısınması
- Redükleyicinin yüksek konsantrasyonda katılması ile banyoda yüksek redükleyici içeren bölgelerin oluşması
- Sistemdeki tozların yüzeyinde katalitik etki ile redüklenmenin başlaması
- Banyoya redüksiyonu hızlandıran iz elementlerinin taşınması

Banyoların iyi bir şekilde kontrol altında tutulması, düzenli filtrasyonu ve karıştırılması bu sorunları büyük ölçüde gidermesine rağmen, riski en aza indirmek amacıyla bu banyolara inhibitör adı verilen katkı maddeleri ilave edilir. İnhibitör ilavesi kolloidal maddeler üzerinde redüklenmeyi engeller.

Hipofosfitli akımsız nikel kaplama banyolarında tioüre gibi kükürtlü bileşikler, molibdat veya iyodat gibi oksianyonlar ve kurşun, bizmut, kalay, kadmiyum gibi ağır metal iyonları olmak üzere üç tür inhibitör kullanılmaktadır. Son yıllarda ise, oleatlar ve bazı doymamış asitler gibi organik bileşenler kullanılmaya başlanmıştır.

Borhidrür ve aminoborlu banyolarda ise selenyum ve talyum gibi organik kükürtlü bileşikler ve metaller inhibitör olarak kullanılmaktadır.

Kaplama banyolarına inhibitör ilavesi proses akışını olumlu yönde etkilemesine rağmen bazı durumlarda banyoya olumsuz etkileri ortaya çıkabilir. Çok düşük oranlarda bazı inhibitörler kaplama hızını veya kaplamanın parlaklığını artırıcı yönde etki yapabilirken, diğerleri - özellikle metal ve sülfür bileşenleri - iç gerilmeleri ve poroziteyi artırıcı etki yaratabilir ve sünekliğin azalmasına sebep olabilir. Bu da kaplamanın korozyon ve aşınma direnci üzerinde olumsuz etki yapar. Ayrıca bazı durumlarda, bu etki reaksiyonu tamamen durduracak şekilde sonuçlar da verebilir [3, 6].

3.7 Enerji

Akımsız nikel kaplama gibi katalitik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için enerji gereklidir ve bu enerji ısı yardımıyla sağlanır. Bir akımsız nikel kaplama çözeltisindeki enerji ya da ısı miktarı kaplamanın gerçekleşmesinde etkili olan en önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkar. Aynı zamanda bu enerji banyo kinetiği ve kaplama hızı üzerinde de etkilidir. Enerjinin kaplama banyosu üzerindeki göstergesi ise sıcaklıktır.

Asidik hipofosfitli banyolar üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça fazladır. Kaplama hızı 65 °C' nin altındaki sıcaklıklarda genellikle çok düşüktür ancak artan sıcaklıkla birlikte kaplama hızı da çok hızlı bir artış gösterir. Aynı şekilde bor içeren banyolarda da durum benzerdir. 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin bozunma olasılığı mevcuttur. Genel olarak borhidrür içerikli banyoların çalışma sıcaklığı 80 – 95 °C arasında iken, aminoborlu banyolarda bu 60 – 70 °C değerlerine kadar düşer [2, 6, 7].

4. AKIMSIZ NİKEL – BOR KAPLAMA BANYOLARI

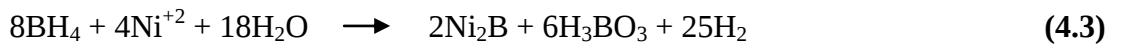
Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek akımsız nikel kaplama uygulamaları nikel – bor içerikli olacağı için, bu tür akımsız nikel kaplama banyolarındaki parametrelerin prosese etkileri redükleyici türüne göre iki başlık altında sınıflandırılarak detaylı olarak aşağıda incelenmiştir.

4.1 Sodyum Borhidrür ile Akımsız Nikel Kaplama

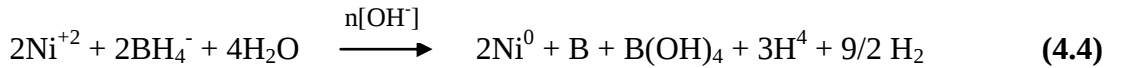
Borhidrür anyonu asidik ve nötr sulu çözeltilerde neredeyse kendiliğinden hidrolize uğrar (denklem 4.1, 4.2).



Çözeltide nikel iyonlarının bulunması durumunda, nikel borür oluşmasına neden olan denklem 4.3' teki reaksiyon gerçekleşir. Aynı zamanda hipofosfitli akımsız nikel banyolarında kullanılan çözeltinin arıtılması, bu reaksiyonla Ni_2B oluşması esnasına dayanmaktadır.

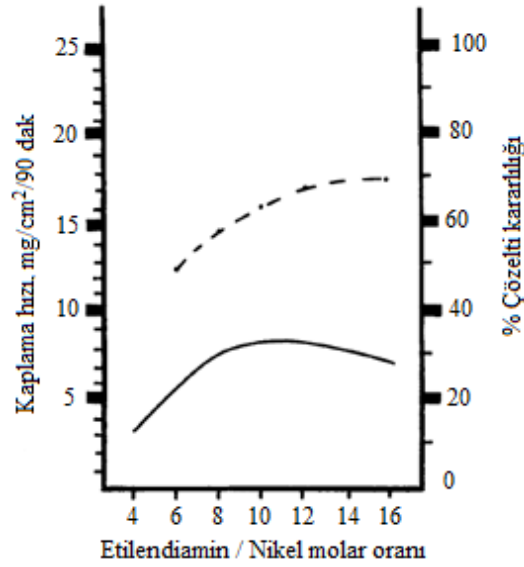


İçerisinde nikel ve borhidrür bulunan bir sulu çözeltinin pH' ı 12 ile 14 arasında tutulursa nikel borür bileşiklerinin oluşması engellenir. Bu pH aralığında gerçekleşen reaksiyon denklem 4.4' teki gibidir.



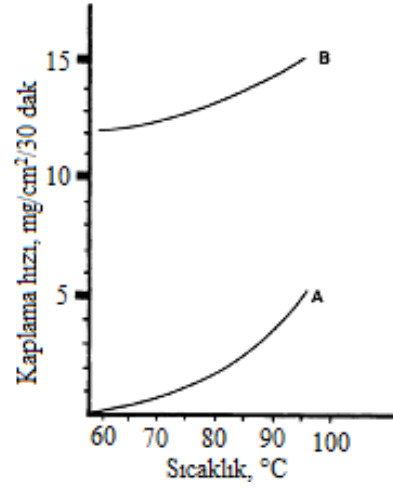
Çözelti içerisinde basit nikel tuzlarının ve nikel hidroksitin çökmesini engellemek amacıyla, verilen pH aralığında çözeltideki nikel iyonların serbest bulunmasını kolaylaştıran kompleksleştirici adı verilen maddeler kullanılmalıdır. Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA), etilendiamin ve benzerleri borhidrürlü akımsız nikel banyolarında kullanılan en etkili kompleksleştiriciler olarak bilinmektedir. Bugüne

kadar gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda en fazla tercih edilen kompleksleştiricinin etilendiamin olduğu söylenilebilir. Nötr veya pozitif yüklü, tamamıyla koordine nikel komplekslerin oluşması redüksiyon prosesinin gerçekleşmesi için elverişli ortamı hazırlar. Su moleküllerinin veya bor hidrür iyonunun nikel iyonuna ulaşması bu kompleksin yapısı sayesinde engellenmiş olur. Bu şartlar altında çözeltide homojen reaksiyonun gerçekleşme ihtimali çok azdır. Kompleksin nötr veya pozitif yüklü olması, metal substrat katalizör yüzeyinde negatif yüklü katodik bölgelerde kompleksin absorpsiyonunu sağlar. Şekil 4.1’ de etilendiamin/nikel molar oranının kaplama hızı ve banyo kararlılığı üzerindeki etkisi görülmektedir (banyoda dengeleyici olmadığı durumda).



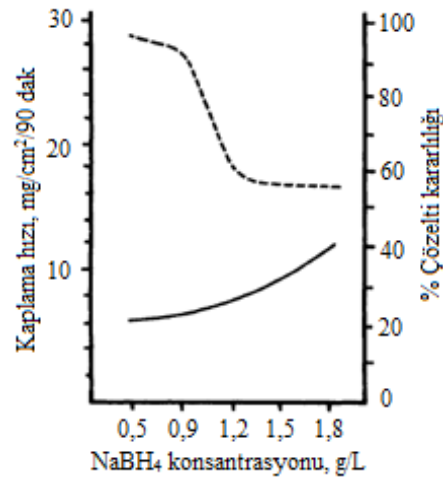
Şekil 4.1 : Etilendiamin / nikel molar oranının kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı (kesikli çizgi) ile ilişkisi [7].

Tüm katalitik reaksiyonlarda olduğu gibi, kaplama reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörlerin başında sıcaklık gelir. Borhidrür kullanılan akımsız nikel kaplama banyolarında da durum farklı değildir. Bu banyolar genellikle 85 – 95 °C sıcaklık aralığında işlev görürler ve Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi banyo sıcaklığı artışıyla birlikte kaplama hızında da üstel bir artış görülür [7, 34].



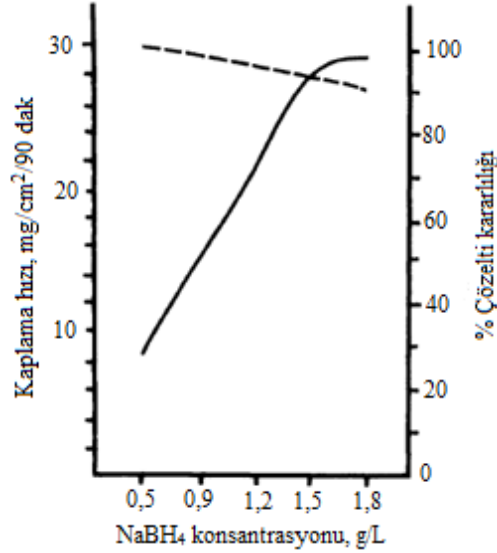
Şekil 4.2 : Sıcaklık – kaplama hızı ilişkisi A – Stabilizörsüz banyo, B – 100 ppm TiNO içeren banyo [7].

Kaplama hızını etkileyen bir diğer faktör ise banyonun borhidürür konsantrasyonudur. Şekil 4.3 BH_4^- iyon konsantrasyonu ile kaplama hızı ve banyo kararlılığı arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. BH_4^- konsantrasyonu arttıkça banyo kararlılığının düştüğü şekilde açıkça görülmektedir. Yüksek borhidürür gerektiren uygulamalarda, banyo sıcaklığının belirli bir oranda düşürülmesinin banyo kararlılığı üzerinde olumlu etkisi mevcuttur ancak bu durumda kaplama hızında keskin bir azalma söz konusu olur. Bu tür durumlarda, banyoya sodyum veya potasyum hidroksit ile birlikte çok kısa süreli aralıklarla redükleyici madde eklenmesi çözelti pH' ının ve kaplama hızının yanında borhidürür iyonunun konsantrasyonunun ve etkinliğinin de korunmasında yardımcı olduğu bilinmekte ve bu uygulamanın kullanılması tavsiye edilmektedir [7, 35].



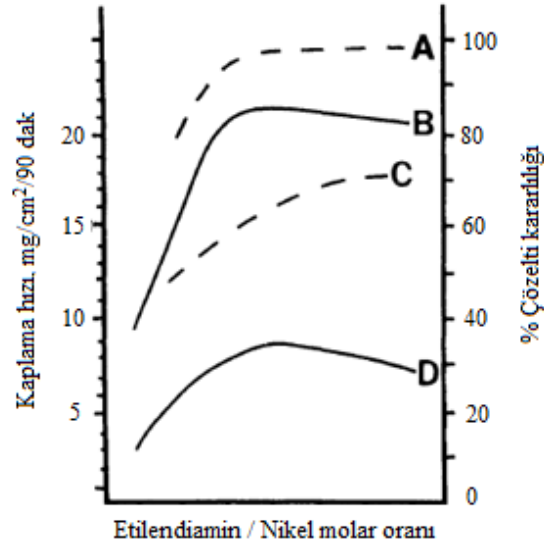
Şekil 4.3 : NaBH_4 konsantrasyonunun kaplama hızı (Düz çizgi) ve çözelti kararlılığı ile ilişkisi (kesikli çizgi) – Stabilizör bulunmayan banyo [7].

Çözeltiye eklenen dengeleyici maddeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ise uygun bazı stabilizör maddeler yerinde kullanıldığı zaman yüksek BH_4^- iyonu konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklık değerlerinde bile banyo kararlılığının sağlanabildiği gözlemlenmiştir. Gorbunova, Ivanov ve Moisseev' in bu tür banyolarda talyum nitrat, kurşun klorür ve 2 – merkaptobenzotiazol (2-MBT) ile gerçekleştirdiği araştırmalar oldukça bilgilendiricidir. Çözelti banyosunda stabilizör bulunması durumunda, BH_4 miktarı ile kaplama hızı ve banyo kararlılığı arasındaki ilişki Şekil 4.4' te verilmektedir. Şekil 4.3' te verilen grafik ile karşılaştırıldığında banyoda talyumun bulunmasının kaplama hızı ve banyo dengesi üzerindeki belirgin etkisi açıkça görülmektedir. Çözeltide stabilizör bulunması durumunda etilendiamin / nikel molar oranının kaplama hızı ve banyo kararlılığı üzerindeki etkisi ise Şekil 4.5' te görülmektedir.



Şekil 4.4 : NaBH₄ konsantrasyonunun kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı ile ilişkisi (kesikli çizgi) – Banyo 100 ppm TiNO₃ içermektedir [7].

Şekil 4.1 ile verilen bilgiler, talyum nitratın kaplama hızı üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılması için Şekil 4.5' te yeniden düzenlenmiştir. TiNO₃ kullanılması prosesin çok daha düşük sıcaklıklarda çok daha yüksek kaplama hızı elde edilecek şekilde uygulanmasına olanak sağlar. Verilen bu grafikler incelendiğinde karşımıza çıkan en önemli sonuç tek bir stabilazör madde eklentisinin bile proses üzerinde çok önemli etkiler yaratabileceği gerçeğidir. Talyumun bor içerikli akımsız nikel kaplamaların içerisinde önemli miktarlarda bulunması şaşırtıcı bir durum değildir. Bazı nikel-bor alaşımları % 6' a kadar talyum içerebilir.



Şekil 4.5 : Etilendiamin / Nikel molar oranının kaplama hızı (düz çizgi) ve çözelti kararlılığı (kesikli çizgi) ile ilişkisi – A ve B eğrileri 100 ppm TiNO_3 içermektedir, C ve D eğrileri stabilazör içermemektedir [7].

Nikel bor alaşımlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri - özellikle talyum içerikli olanların - son yıllarda birçok uygulama alanında önemli ilgi uyandırmıştır. Diğer yandan, bu kaplamaların elde edilmesinde kullanılan banyolar işlem esnasında bazı sınırlara ve dezavantajlara sahiptir. Öncelikle, kaplamanın gerçekleşmesi için gerekli reaksiyonların oluşabilmesi için çözelti pH' ı 12' nin üzerinde olmalıdır (tercih edilen değer 14' tür). Kaplama çözeltisinin yüksek alkali doğasından ve prosesin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinden dolayı kaplama yapılacak malzemelerin de alkali banyolara ve yüksek sıcaklığa karşı dirençli olması gereklidir. Son olarak, talyum bileşenlerinin kurşun tuzlarına oranla çok daha zehirli oldukları ve alternatif proseslerin bulunması durumunda kullanımından elden geldiğince sakınılması gerektiği söylenilebilir. Borhidrür içerikli banyoların dezavantajlarının ve işlem zorluklarının üstesinden gelebilmek ve aynı zamanda Ni-B kaplamaların fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumak için özellikle son yıllarda kullanımı artış gösteren aminoborlu banyolar önerilmektedir [7, 34].

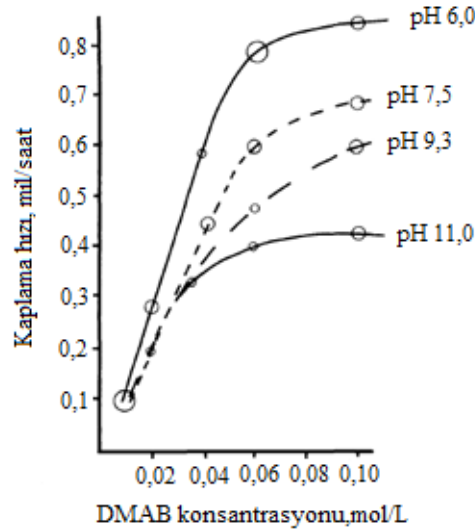
4.2 Aminoborlar ile Akımsız Nikel Kaplama

Genel olarak hipofosfitli banyolarla gerçekleştirilen akımsız nikel kaplama prosesleri aminoborlar kullanılarak da uygulanabilir. Örneğin standart bir hipofosfitli banyoda hipofosfit yerine suda çözülebilen dimetil aminobor (DMAB) kullanılması durumunda da düzgün çalışan bir banyo elde edilebilir.

Redükleyici olarak DMAB kullanılarak uygulanan akımsız nikel kaplama proseslerindeki parametrelerin sisteme etkisi detaylı olarak aşağıda incelenmiştir.

4.2.1 DMAB konsantrasyonunun etkisi

Banyodaki redükleyici miktarı kaplama hızını etkileyen önemli bir faktördür. Şekil 4.6' da da görüldüğü gibi 0.06 molarlık değere kadar artan DMAB miktarı ile birlikte kaplama hızı da lineer bir artış gösterir. Bu değer üzerindeki bölgelerde ise DMAB artışının kaplama hızı üzerindeki etkisi daha azdır. Şekil 4.6' daki dört eğri üzerindeki kıvrılma noktalarındaki hız değerleri pH' a bağlı olarak verilmiştir. Burada azalan pH ile birlikte kaplama hızındaki artış görülmektedir [7]. Ancak DMAB kullanılarak gerçekleştirilen akımsız nikel kaplama çalışmalarında 0.06 M olan değer banyo koşullarına bağlı olarak farklı rakamlarda karşımıza çıkabilmektedir. Örneğin Narayanan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada DMAB kullanılarak elde edilen Ni - Co - B içerikli kaplamalarda 0.048 M' ın üzerindeki DMAB konsantrasyonlarında banyonun çökme gösterdiği gözlemlenmiştir [36].

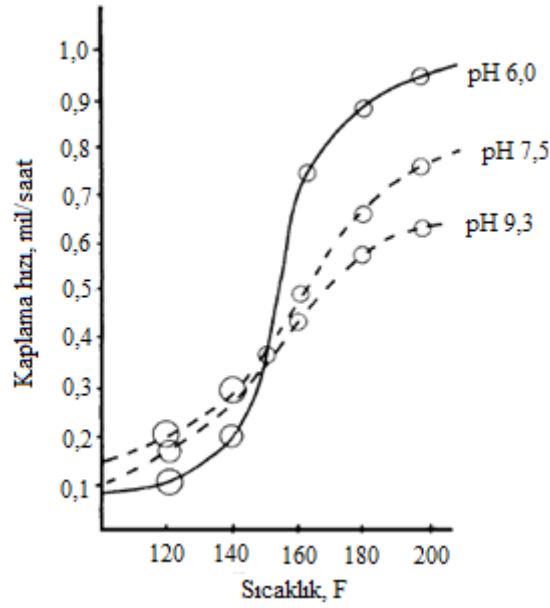


Şekil 4.6 : Çeşitli pH değerlerinde kaplama hızı – DMAB konsantrasyonu ilişkisi (Banyo işlem sıcaklığı 71 °C) [7].

4.2.2 Nikel konsantrasyonunun etkisi

Nikel konsantrasyonu 0.06 M' ın üzerinde olan banyolarda kaplama hızı nikel konsantrasyonundan bağımsızdır. Nikel miktarı 0.06 M' ın altında ise kaplama hızı ile kuvvetli bir ilişkisi söz konusudur. Ancak kaplama banyoları bu kadar düşük Ni^{+2}

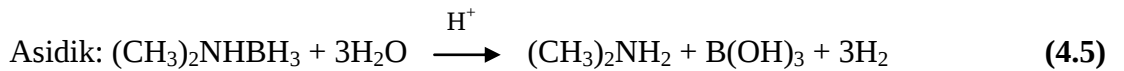
iyonu konsantrasyonlarında işlev görmezler. Nikel / DMAB oranının kaplama hızı üzerindeki etkisi konusunda ise literatürde kesin veriler mevcut değildir.



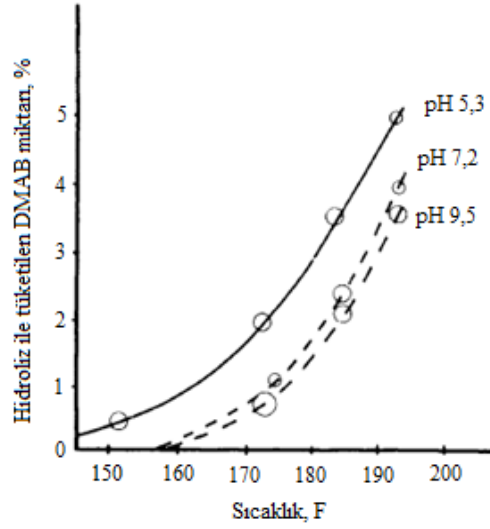
Şekil 4.7 : Sıcaklık – kaplama hızı ilişkisi, DMAB konsantrasyonu 0.06M [7].

4.2.3 Sıcaklığın etkisi

DMAB kullanılan nikel kaplama banyolarında da tüm tipik katalitik nikel redüksiyon reaksiyonlarında olduğu gibi kaplama hızı sıcaklık ile orantılı olarak eksponansiyel bir artış gösterir. Şekil 4.7' de kaplama hızı – sıcaklık ilişkisi gösterilmektedir. Hız – sıcaklık eğrisinin eksponansiyel karakteri sıcaklık belli bir kritik değere ulaşınca kadar devam eder (Eğrilerin ilk kıvrım noktaları). Bu kritik sıcaklığın üzerindeki değerlerde, kaplama hızın sıcaklığa daha az bağlı hale gelir. Bu olay DMAB hidroliz reaksiyonlarının sıcaklıkla olan ilişkisi denklem 4.5 ve 4.6 ile açıklanabilir :



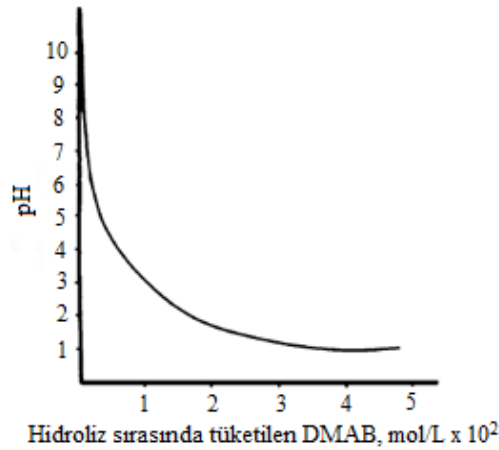
Sıcaklığın DMAB hidrolizi üzerindeki etkisi Şekil 4.8' de gösterilmiştir. Sıcaklık değeri, grafikte eğrilerin ilk kıvrım noktalarına ulaştığı zaman DMAB hidrolizi proste önemli bir etken haline gelir ve bu reaksiyon nikelin redüksiyonu ile rekabete başlar. Eğrilerin ikinci kıvrım noktalarında ise DMAB hidrolizi baskın olan reaksiyon konumundadır [7, 34].



Şekil 4.8 : Sıcaklığın DMAB hidrolizi üzerindeki etkisi. İlk DMAB konsantrasyonu 0.06M, işlem süresi 90 dak [7].

4.2.4 pH etkisi

DMAB’ nin asidik ortamda belirtilen hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için çözeltinin belli bir pH alt limiti olmalıdır. Şekil 4.9 5’ in üzerindeki pH değerlerinde hidroliz ile tüketilen DMAB miktarının asimptotik olarak bir minimuma ulaştığını göstermektedir. Asidik koşullarda çalışacak olan DMAB içeren bir akımsız nikel banyosunda DMAB hidrolizinin minimuma indirgenebilmesi için pH 5’ in altında tutulmalıdır. DMAB içerikli banyolarda tercih edilen pH aralığı ise 6 – 7’ dir.



Şekil 4.9 : DMAB hidrolizinin çözelti pH’ ı ile ilişkisi [7].

5’ in altındaki pH değerlerinde hidroliz reaksiyonu sıcaklık ile oldukça bağıntılıdır. pH 5’ in üzerinde ise 70 °C’ ye ulaşıncaya kadar DMAB hidrolizi önemli bir durum olarak karşımıza çıkmaz. Çözeltide Ni⁺² gibi indirgenebilir iyon bulunması durumunda DMAB hidrolizinin pH’ a bağılı olmaksızın sıcaklıktan daha fazla etkilendiği gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda ispatlanmıştır.

DMAB içerikli banyolarda kaplama hızı ile pH arasındaki ilişki için bugüne kadar gerçekleştirilmiş olan çalışmalar ışığında kesin bir ifade kullanmak doğru değildir. Azalan pH ile kaplama hızının artış gösterdiği çeşitli çalışmalar mevcut olmasına rağmen [7], bunun tam tersi olarak artan pH ile kaplama hızının arttığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır [37]. Yine bazı durumlarda belli bir pH değerine kadar gözlenen kaplama hızı artışı, belli bir değerin üzerinde düşüşe geçebilmektedir [36]. Bu yüzden bu noktada kesin bir kanıya varmak yerine bu parametrelerin banyo koşulları ile ilgili diğer özellikler de göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi gerektiği sonucuna ulaşmamız mümkündür.

4.2.5 Stabilizör etkisi

DMAB kullanılarak elde edilen Ni – B kaplamalar ağırlıkça % 95 – 99.8 nikel içerirler, geri kalan kısım ise temelde bordur. Eğer bu kaplamalar gerilme redükleyicileri içermeyen banyolardan elde edilmişler ise kullanımda oldukça yüksek iç gerilmeye sahip olurlar. Tiyoüre ve tiyodiglikolik asit gibi çift değerlikli sülfür bileşenleri mevcut gerilme azaltan redükleyiciler arasında en etkili olanlarıdır. Bu organik sülfür bileşenleri yalnızca gerilmeyi azaltmakla kalmaz aynı zamanda homojen bozunma reaksiyonunun gerçekleşmesini engelleyerek stabilizör görevi de görürler. Ancak bazı durumlarda sisteme sülfür bileşenlerinin eklenmesi kaplama içeriğinde bor oranının önemli ölçülerde düşmesine neden olarak olumsuz şekilde bir yan etkiyle karşımıza çıkabilir. Kaplama çözeltisi çift değerlikli sülfür bileşenleri içeriyorsa elde edilen kaplamadaki bor içeriği genellikle ağırlıkça % 1' in altındadır. DMAB kullanılarak elde edilen yüksek bor içerikli kaplamalar (>% 3) genellikle yüksek gerilme direncine sahiptir [7].

4.2.6 Reaksiyon ürünlerinin etkisi

DMAB ile nikel kaplama işlemine hidrojen iyonları, hidrojen gazı, borik asit ve dimetilamin oluşumu eşlik eder. Borik asit ve tuzları kaplama banyosunda tamponlayıcı görevi görerek H^+ iyonlarının etkisini azaltıcı etki gösterir.

DMAB içeren akımsız nikel banyolarının kullanım ömrü yaklaşık olarak hipofosfitli banyoların kullanım ömrü kadardır. Bir grup araştırmacı DMAB içerikli bir akımsız nikel banyosu ile 65' in üzerinde kaplama yapılabileceğini belirtmiştir. Bu banyoların kullanım ömrünün bu denli uzun olmasındaki en önemli faktör reaksiyon ürünlerinin çözünebilir karakterde olmasıdır [7].

5. ALAŞIM AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

Akımsız nikel kaplama, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, homojen kaplama kalınlığı ve yüksek korozyon direnci gibi birçok üstün özelliğinden dolayı endüstriyel olarak çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Kaplama ardından uygulanan çeşitli ısıt işlemlerle sertlik değerlerinde önemli artışlar söz konusudur. Ancak çok fazla uygulanan ısıt işlem bazı durumlarda kaplamanın özelliklerinde iyileştirici etki yerine olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir. Zamanla bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların artış göstermesi ile Ni-P ve Ni-B alaşımlarının içerisine üçüncü bir element katılabileceği görülmüştür. Üçlü alaşım kaplamalar adı verilen bu kaplamaların genel formülü Ni-M-P ve Ni-M-B şeklindedir. Buradaki M metali genellikle üstün spesifik özelliklere sahip olan W, Co, Mn, Re ve Mo gibi geçiş elementlerinden seçilir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucunda bunun çok doğru bir yaklaşım olduğu görülmüş ve üçlü alaşım kaplamalar ile Ni-P ve Ni-B kaplamalara oranla çok daha üstün spesifik özellikler elde edilebileceği birçok deney sonucunda gösterilmiştir. Alaşım akımsız kaplama uygulamalarına örnek olarak; Ni-Cu-P, Ni-Re-P (Gorbunova ve diğerleri 1966), Ni-W-P (Pearlstein ve diğerleri 1963; Li ve diğerleri 1996), Co-P, Co-B (Brenner ve diğerleri 1950), Fe-Mo-W-B (Wang ve diğerleri 1997), Ni-Co-P (Kim ve diğerleri 1995; Wang ve diğerleri 1997), Fe-Sn-B, Fe-W-B, Fe-Mo-B (Wang ve diğerleri 1997) ve Ni-Sn-Cu-P (Bangwei ve diğerleri 1999)' nin gerçekleştirmiş oldukları çalışmalar verilebilir [12]. Literatürde benzeri çok daha fazla örnek bulmak mümkündür.

6. TUNGSTEN VE AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARA TUNGSTEN İLAVESİNİN ETKİLERİ

Gerçekleştirilen tez çalışmasında akımsız Ni - B kaplama banyolarına uygun miktar ve şekilde W ilavesinin elde edilen kaplamanın özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesinin amaçlandığı daha önce de belirtilmiştir. Bu amaç doğrultusunda bu bölümde W' ın genel özellikleri, elektrolitik ve akımsız nikel kaplamalara ilavesi durumunda ortaya çıkan değişiklikler üzerinde durulmuştur.

6.1 Tungsten Metali

Tungsten, beyazımsı gri renkli eşsiz özelliklere sahip bir metaldir. Geçiş elementlerinden biri olan tungstenin atom numarası 74, atom ağırlığı 184 ve yoğunluğu $19,3 \text{ gr/cm}^3$ tür. $3422 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ile elementler arasında en yüksek ergime noktasına sahiptir. Yüksek sertlik, yüksek gerilme dayanımı, iyi elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma, darbe ve korozyona karşı dirençli olması tungsteni önemli kılan özelliklerin başında gelmektedir.

Tungstenin çok geniş ticari, endüstriyel ve askeri uygulama alanları mevcuttur. Saf tungsten vakumda ve asal gazlar içinde $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar dayanıklılığını korur ve bu özelliği sayesinde elektrik ampullerinde, elektrik bağlantı yerlerinde ve x- ışını tüplerinde kullanımı mevcuttur. Tungsten alaşımları (Cr, Ni, V, Co, Mo ile yapılan alaşımlar) yüksek devirli kesme aletleri, valf, yay, buji üretiminde, metalik volfram ise galvanometre, teleskop, yay, jilet, piyano teli, metal aynası, ısıtma elemanı ve termostat yapımında kullanılır. Tungsten bileşiklerinin ise teksir ve baskı boyaları, cila, cam, mürekkep, makina yağları üretiminde kullanımları mevcuttur. Tungstenin en geniş kullanımlarından biri de tungsten karbit şeklindedir. Bu şekliyle yüksek sıcaklıklarda ($1000 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) sertliğini ve aşınma direncini koruduğu için metal işlerinde, madencilik ve yapı endüstrisinde kullanımı mevcuttur. Aynı zamanda askeri malzeme, ısı oluğu, radyasyon kalkanı, ağırlık ve karşı ağırlıkların üretiminde, çelik aksamaların ve aşınmaya dayanıklı parça ve kaplama malzemelerinin yapımında da kullanılır. Benzersiz fiziksel özellikleri ile uzay endüstrisinde, gaz türbini ve dizel motor üretimi ile yüzey işleme endüstrisinde giderek daha fazla kullanım alanı

bulmaktadır. Renkli cam üretiminde, x-ışını ve televizyon lambalarında, petrol ürünleri, kimya, tekstil ve uçak endüstrilerinde de tungsten ve / veya bileşikleri kullanılmaktadır [13, 38].

6.2 Elektrolitik Ni Kaplamalara W Katkısının Etkileri

Akımsız nikel kaplamalara oranla daha eski bir geçmişi olan elektrolitik sistemlerde, nikel kaplamalara W katkısı bugüne kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada incelenmiştir.

2003 yılında Schuh ve arkadaşları elektrolitik Ni kaplamalarda daha ince taneli yapılar elde edebilmek için yapıya W katmayı denemişler ve istedikleri ince tane boyutuna ulaşmışlardır. Elde ettikleri Ni-W kaplamaların saf Ni kaplamalara oranla daha yüksek sertlik ve çizilme direnci gösterdiğini gözlemleyen araştırmacılar bu özelliklerdeki iyileşmenin sebebi olarak da daha ince tane boyutuna ulaşılmasını göstermişlerdir [39].

Diğer bir çalışmada amonyum-sitrik kaplama banyosu ile elde edilen elektrolitik nikel kaplamalarda bu banyoya borik asit ilavesinin hem kaplama prosesi hem de kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda borik asidin akım verimliliğini arttırmasının yanında elde edilen kaplamadaki W içeriğini de arttırdığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında W katkısı ile kaplama sertliğinin arttığı da belirtilmiştir [40].

Yamasaki ve arkadaşlarının 1998 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, nikel sülfat, sitrik asit, sodyum tungstat ve amonyum klorür içerikli elektrolitik banyodan % 5-30 W oranına sahip Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda kaplamadaki W içeriğinin banyonun amonyum klorür konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. Kaplamadaki W oranındaki artışla birlikte XRD paternlerinde elde edilen piklerin genişlediği ve % 20 W oranının üzerindeki kaplamalarda amorf yapının gözlemlendiği rapor edilmiştir. Uygulanan ısı işlemleriyle birlikte sertlik değerlerinde belirgin bir artış ortaya konulan diğer bir sonuçtur [41].

2001 yılında yine Yamasaki tarafından gerçekleştirilen çalışmada amorf ve nanokristalin Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda kaplamaların yüksek sertlik ve iyi süneklik özellikleri gösterdiği ortaya

konulmuştur. Ayrıca 2300 MPa' a kadar çıkan gerilme dayanımı değerleri elde edilen diğer güzel bir sonuç olarak kaydedilmiştir [42].

Elektrolitik Ni-W ve Ni-Fe-W kaplamaların korozyon dirençlerinin incelendiği bir çalışmada Ni-W kaplamalarda ağı. % 7.54 W içeriğine kadar artan tungstenle birlikte korozyon direncinin arttığı, bu değer üstünde ise azalmaya başladığı gözlenmiştir. Korozyon direnci açısından Ni-Fe-W kaplamalara oranla daha iyi sonuçların elde edildiği, aynı zamanda bileşime bağlı olmaksızın tüm kaplamalarda yüzeyde oluşan tungstence zengin film sayesinde geniş aralıktaki potansiyel değerlerinde pasivasyon davranışı gözlemlendiği belirtilmiştir [43].

Sriraman ve arkadaşları yapmış oldukları bir diğer çalışmada nanokristalin Ni-W kaplamaların sertlik ve aşınma davranışları üzerinde durmuşlardır. Öncelikli olarak artan W miktarı etkisiyle artan akım yoğunluğunun kristal boyutunda azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. 75 °C' de elde edilen ağı. % 9.33 W içerikli Ni-W kaplamalar 638 HV ile en yüksek sertlik değerine ulaşılan kaplamalar olarak kaydedilmiştir. Artan sertlik değerleriyle birlikte aşınma dirençlerinde de artış gözlenmiş, ağı. % 6-8 W içerikli kaplamaların çok iyi aşınma direnci gösterdiği ayrıca belirtilmiştir [44].

2009 yılında Królikowski ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı akım yoğunlukları ve kaplama sürelerinin uygulandığı sitrat çözeltilerinden at. % 11-21 W içeren, kalınlıkları 7-52 µm arasında değişen çeşitli Ni-W kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamalar yapısal incelemeler ve korozyon testleri için farklı gruplara ayrılmıştır. Düşük W içerikli kaplamaların XRD analizleri sonucunda iki farklı fazın varlığına rastlanmıştır. Bu fazlardan biri YMK Ni içerisinde W' ın katı eriyiği şeklinde iken diğer faz bugüne kadar herhangi bir çalışmada belirtilmeyen HMK W içerisinde Ni' in katı eriyik şekli olarak ortaya çıkmıştır. Kaplama bileşimlerindeki artan W miktarı tane incelmeye yol açarak, yapının mikrokristalin fazdan nanokristalin/amorf hale kaymasına neden olmuştur. NaCl çözeltisi kullanılarak yapılan korozyon incelemelerinin ardından Ni-W alaşım kaplamaların saf Ni' e göre korozyon direncinin daha kötü olduğu gözlemlenmiş ancak W katkısı ile korozyon miktarı hakkında kesin bir ilişki belirtilememiştir. Bu davranışın, tane incelmeye ve/veya W' ın belli bir kısımdan tercihli çözülmesi ile oluşan difüzyon bariyerinin sonuçları olarak ortaya çıkmış olması olası ihtimaller arasındadır. Bunun yanında artan anodik potansiyel miktarı ile birlikte elde edilen verilerde tamamen zıt

sonuçlar ortaya çıkmış, Ni-W kaplamaların saf Ni' e oranla daha dirençli olduğu belirtilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda kaplamaların korozyon davranışının tamamen hazırlanma koşulları ve banyo bileşimi ile alakalı olduğu belirtilmiştir [45].

6.3 Akımsız Nikel - Fosfor Kaplamalara Tungsten Katkısının Etkileri

Akımsız nikel – fosfor kaplamalar akımsız kaplamalar sınıfında bugüne kadar hem ticari hem de araştırma açısından en fazla kullanılan kaplamalar olduğu için tungstenin akımsız kaplamalar üzerindeki etkisi açısından da, bu konuda yapılan çalışmalar doğrultusunda borlu kaplamalara oranla çok daha fazla bilgilendirici olmuşlardır.

İlk Ni-W-P l alaşım kaplama 1963 yılında Pearlstein and Weightman tarafından gerçekleştirilmiştir. O zamandan bu yana, akımsız Ni-W-P kaplamalar üzerine birçok araştırma bildirilmiştir. Kaplamanın tungsten ve fosfor içeriği banyonun pH değeri ve banyodaki sodyum sitrat ve sodyum tungstat miktarlarına göre farklılık gösterir. Ni-W-P kaplamaların yapısı ikili Ni-P kaplamalarla karşılaştırıldığında daha az fosfor içeren amorf bir yapı gösterir. Ni-P kaplamalarda fosfor içeriğinin az olması mikro kristalin bir yapının oluşmasıyla sonuçlanır. Ni-P kaplamalara W katkısının kaplamanın aşınma direnci, termal kararlılığı, elektrik direnci gibi özellikleri üzerine etkileri literatürde yer almaktadır.

2001 yılında Tsai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada 420 paslanmaz elik üzerine akımsız Ni-W-P alaşım kaplama uygulanarak kaplamanın termal ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Tungsten ilavesinin ikili Ni-P kaplamaya göre kaplamanın termal özelliklerini olumlu yönde etkilediği grlmştir. Literatürde yer alan, tungsten ilavesi ile kaplamada fosfor oranının azalması ve amorf yapı elde edilmesi bilgileri de bu çalışmada doğrulanmıştır. Aynı zamanda tungsten ilavesinin kaplama yapısında çatlak oluşumunu engellediği de belirtilmiştir [14].

Yine 2001 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Ni-P akımsız kaplamalara W ilavesinin yapıya paramanyetik ve amorf özellik kazandırdığı grlmştir [15].

Balaraju ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada Ni-P alaşımına W katkısı ile kaplamanın fosfor içeriğinin düştüğü, bunun yanında tane boyutunun

arttığı gözlemlenmiştir. Üçlü kaplamanın korozyon direncinde de önemli ölçüde bir artış gözlemlenmiştir [16].

Ni-P ve Ni-W-P alaşım kaplamaların yapı özellikleri ve faz dönüşümlerinin incelendiği bir çalışmada yine tungsten eklentisinin kaplamanın fosfor içeriğini azalttığı kanıtlanmıştır. Azalan fosfor da yapının daha kristalin bir faza dönüşmesini sağlamıştır. Ayrıca tungsten katkısının kristalizasyon için gerekli sıcaklığı arttırdığı da gözlemlenmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen ısıt işlemler ise her iki tür kaplamada da kristallenmeye ve tane büyümesine sebebiyet vermiştir [17].

2005 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada bazik sitrat banyosu kullanılarak Ni-W-P kaplamalar elde edilmiştir. Nikel ve tungsten kaynağı olarak nikel klorür ve sodyum tungstat, redükleyici olarak ise sodyum hipofosfit kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar yapı, morfoloji, kimyasal bileşim ve sertlik açısından incelenmiştir. Çekilen SEM görüntüleri üçlü alaşım kaplamanın nodüler yapı gösterdiğini ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen sertlik ölçümlerinde de tungsten katkısının etkisi açıkça görülmüştür [18].

Alüminyum üzerine Ni-W-P akımsız kaplama uygulaması gerçekleştirilen bir diğer çalışmada tungsten katkısı ile kaplamanın termal kararlılığı ve bölgesel deformasyona karşı atomik bağlanma kuvvetlerinin iyileştirildiği görülmüştür. Ayrıca Ni-P kaplamalara oranla sertlik değerlerimde de artış sağlandığı gösterilmiştir. Böylece tungsten katkısı ile Ni-P kaplamaların özelliklerinde değişim sağlanabildiği belirtilmiştir [19].

Zhang ve arkadaşları bazik sitrat banyosu kullanarak AZ91D magnezyum alaşımı üzerine uyguladıkları Ni-W-P alaşımında yapıda yoğun ve kaba tanelerin varlığını göstermişlerdir. Kaplamadaki W içeriği ağırlık % 4.5 olarak ölçülmüştür. Yapılan testler sonucunda üçlü alaşımın magnezyum alaşımını korumada korozyon açısından çok iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir [20].

Akımsız Ni-P kaplamaların sertliğinin ısıt işlem uygulamaları sonucu arttırılması oldukça yaygın bir uygulamadır. Ancak ısıt işlem uygulamalarının gereğinden fazla olması durumunda tane büyümesine bağlı olarak kaplama sertliğinde de belli miktarda bir düşüş görülür. Bu noktada ısıt işleme alternatif olarak kaplamaya üçüncü bir elementin eklenmesi söz konusudur. Palaniappa ve Seshadri' nin gerçekleştirmiş olduğu çalışmada akımsız Ni-P kaplamalara tungsten eklentisinin

kazandıracağı avantajlar ele alınmıştır. Farklı miktarda tungsten eklenerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda tungstenin kaplamadaki fosfor miktarını düşürdüğü, aynı zamanda yapının çok iyi aşınma direnci gösterdiği gözlemlenmiştir [21].

2007 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada Ni-P, Ni-W-P' nin yanında bu kaplamalara ZrO₂ katkısı da incelenmiştir. Gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda tungsten katkısının yapının aşınma direnci üzerindeki olumlu katkısı bir kez daha gösterilmiştir. Ancak bu çalışmada genelin aksine tungsten ilavesi ile birlikte sertlikte herhangi bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca ZrO₂ ilavesi ile daha iyi aşınma direnci değerlerine ulaşılabildiği belirtilmiştir [22].

Yong-jun ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışma, alüminyum üzerine akımsız Ni-W-P kaplamaya bir diğer örnektir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda Ni-W-P katmanının alüminyum ile çok iyi uyum içerisinde olduğu ve herhangi bir çatlak oluşmadığı gösterilmiştir [23].

Yukarıda örneklendirilen çalışmalar ışığında akımsız Ni-P kaplamalara W ilavesinin ne gibi avantajlar sağlayacağını kısaca özetleyecek olursak öncelikle W' ın kaplamanın fosfor içeriğini düşürdüğünü, böylece amorf bir yapıya sahip ürünler elde edilebildiğini söyleyebiliriz. Ayrıca kaplamalar yüksek termal kararlılığın yanında çok iyi korozyon ve aşınma direnci göstermekte ve bunların yanında yüksek sertlik değerlerine ulaşabilmektedir.

6.4 Akımsız Nikel - Bor Kaplamalara Tungsten Katkısının Etkileri

Akımsız Ni-B sistemler, fosforlu sistemlere göre çok daha yeni olduğu için bu alanda yapılan çalışmalar da Ni-P kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar kadar fazla değildir. İkili alaşımlara üçüncü bir alaşım katılması konusunda da Ni-B sistemleri için aynı durum söz konusudur. Bu yüzden akımsız Ni-W-B kaplamalar üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar oldukça sınırlıdır.

2003 yılında Drovosekov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada Ni-W-B alaşım kaplamaların bileşiminde sıcaklık ve banyo bileşenlerinin etkisi incelenmiştir. Çözeltiye tungsten ilavesi ile kaplamanın bor içeriğinin düştüğü ve yapının amorf kaldığı gözlemlenmiştir. Tungsten içermeyen aynı banyo ile gerçekleştirilen kaplamanın yapısı ise kristalindir. Isıl işlem uygulaması sonrasında

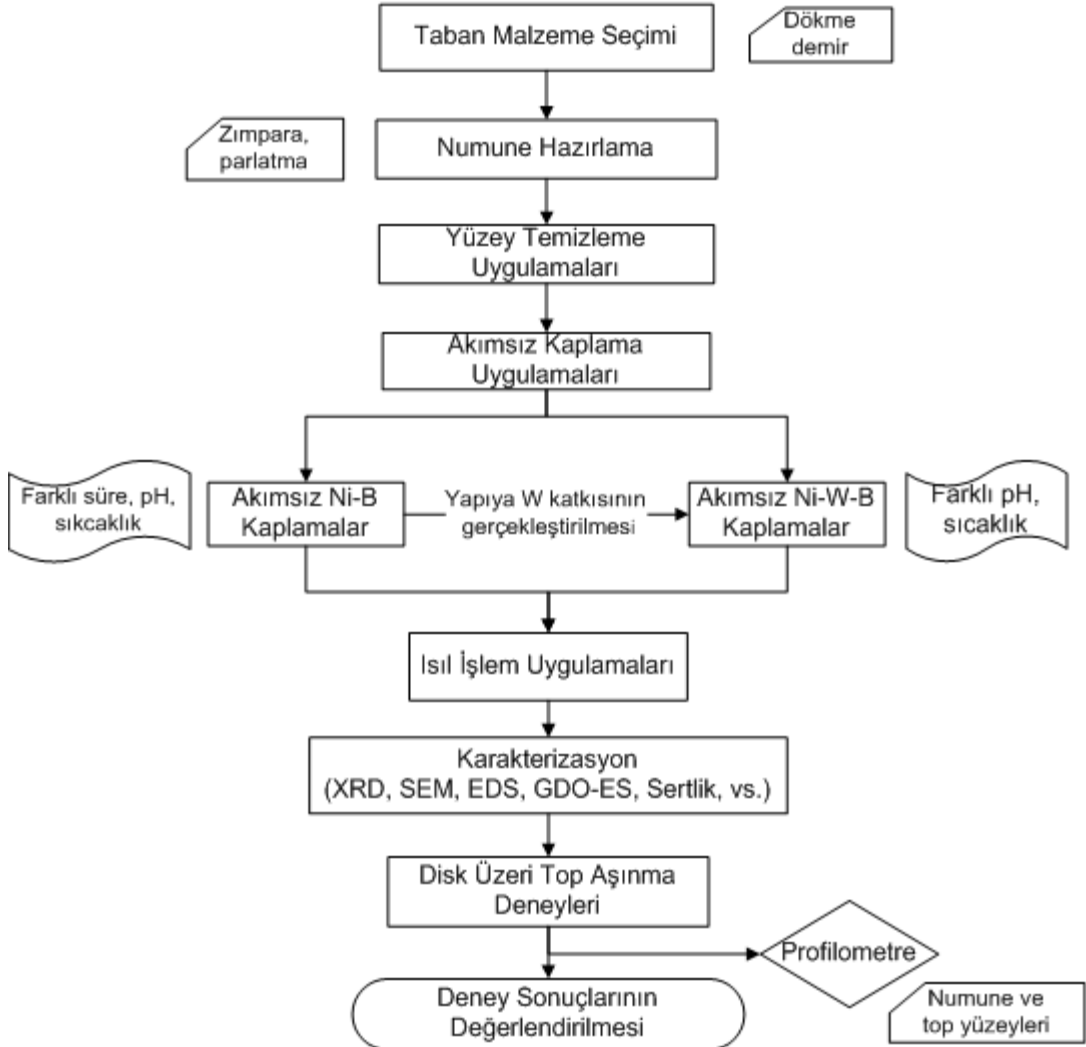
yapıda nikel borür fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplamalar hem ısıtım işlem uygulanmamış halde hem de ısıtım işlem uygulamaları sonrasında manyetik olmayan karakter göstermektedir [24].

Osaka ve arkadaşlarının yayınlamış olduğu bir çalışmada ise bakır bağlantılar teknolojisinde kullanılmak üzere Si wafer üzerinde Cu (100 nm) / Ta (30 nm) / SiO₂ (500 nm) katman bulunan malzemeler üzerine akımsız Ni-W-B kaplama uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki proses şartlarında banyoya tungsten ilavesinin Ni-B kaplamanın termal kararlılığı üzerinde olumsuz etki ortaya koyduğu belirtilmiştir. Ancak neredeyse tüm çalışmalarda olduğu gibi burada da yapının amorf kalması üzerine olumlu etkisi bulunduğu da ifade edilen bir diğer sonuçtur [25].

2009 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada akımsız nikel kaplama kullanılarak NiSi bağlantıları oluşturmak için yeni bir metot geliştirilmiştir. Elde edilen akımsız Ni-W-B kaplamalarda bor ve tungsten kaynağı olarak DMAB ve tungstenik asit kullanılmış ve oldukça yüksek oranda (at. % 19-21) tungsten içeriğine ulaşılmıştır. Ancak bu denli yüksek tungsten konsantrasyonu yapının yüksek iç gerilmeye sahip olmasına sebep olmuştur [26].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaları taban malzemenin seçimi ve numune hazırlama, bu malzemelerin yüzeylerindeki kirliliklerin giderilmesi amacıyla yapılan ön temizleme işlemleri, sonrasında farklı parametreler kullanılarak uygulanan akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplama işlemleri, son olarak elde edilen kaplamaların karakterizasyonu ve ardından gerçekleştirilen disk üzeri top aşınma deneyleri şeklinde sıralamak mümkündür. Deneysel çalışmalarda kullanılan genel sistematik Şekil 7.1' de verilmiştir.



Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalar genel akış şeması.

7.1 Taban Malzeme Seçimi ve Numune Hazırlama

Kaplama yapılacak taban malzeme olarak 30 mm x 30 mm x 10 mm ebatlarında dökme demir numuneler kullanılmıştır. Bu numunelerin her yüzeyi, Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesi yardımı ile öncelikle sırasıyla 80-180-320-600-800-1200 numaralı SiC zımpara kağıtları kullanılarak ön parlatma işlemine tabi tutulmuş ardından 2 µm elmas süspansiyon ile çuhada parlatılmıştır. Kaplama işleminde kullanılacak tüm taban malzemelerin mümkün olduğunca düz ve parlak olması sağlanmıştır.

7.2 Yüzey Temizleme Uygulamaları

Kaplama uygulamalarında kaplamanın yüzeye yapışmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri de numune yüzeyinin temizliğidir. Kirli bir numunenin kaplama banyosuna daldırılması banyo bileşiminin bu kirliliklerden etkilenmesine neden olur. Bu koşullar altında istenilen yapıda son ürün elde etme aşamasında karşımıza sorunlar çıkabilir. Bu yüzden kaplama işleminden maksimum verimi almak için kaplanacak numuneler kaplama banyosuna daldırılmadan önce iyice temizlenmelidir. Ayrıca dökme demir numunelerin yağlanmaya ve oksitlenmeye elverişli yapısından dolayı bu aşama oldukça önemlidir. Yüzey temizleme uygulamaları sırasında kullanılan alkali temizleme aşamalarının hedefi yağların giderilmesi, asidik temizleme aşamalarının hedefi ise oksitlerin giderilmesi ve yüzeyin aktifleştirilmesidir. Her temizleme adımının gerçekleştirilmesinin ardından numuneler bol suyla durulanmalıdır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen kaplama uygulamaları öncesinde uygulanan yüzey temizleme aşamaları aşağıda yer almaktadır.

- Alkali temizleme (9.375 g/L NaOH + 6.25 g/L Na₂CO₃ + 1.5 g/L Na₃PO₄) + Durulama
- Asidik temizleme (%15 HCl) + Durulama
- Anodik elektronik temizleme (80 g/L NaOH + 80 g/L Na₂CO₃) + Durulama
- Asitle yüzey aktifleştirme (%2 H₂SO₄) + Durulama x 2
- Akımsız nikel kaplama

7.3 Akımsız Kaplama Çalışmaları

Gerçekleştirilen akımsız kaplama uygulamalarında MacDermid firmasından temin edilen NiKlad 752 akımsız Ni-B kaplama banyosu kullanılmıştır. Bu banyo yardımıyla üretilen Ni-B kaplamalarda öncelikle farklı süre, farklı pH ve farklı sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler ardından belirlenen optimum Ni-B kaplama parametreleri üzerinden banyoya uygun miktarda W ilavesi gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. W' ın kaplama yapısına katılma hedefine ulaşılmasının ardından ise bu kez akımsız Ni-W-B kaplamalarda farklı pH ve sıcaklığın etkisi daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Akımsız nikel kaplama çalışmalarının gerçekleştirildiği sistem Şekil 7.2' de yer almaktadır. Sistemde gerekli sıcaklığı sağlamak için su soğutucu, kaplama sırasında ortaya çıkabilecek çözelti kaybını engellemek amacıyla ise geri soğutucu kullanılmıştır. Kaplama işlemi basit olarak, banyonun uygun koşullara getirilmesinin ardından numunelerin banyoya uygun bir şekilde daldırılması ve istenilen süre banyoda tutulması şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 7.2 : Akımsız nikel kaplama sistemi.

7.3.1 Akımsız Ni-B kaplama uygulamaları

Yukarıda da belirtildiği gibi temin edilen ticari akımsız nikel kaplama banyosu kullanılarak gerçekleştirilen Ni-B kaplama çalışmalarında farklı süre, pH ve sıcaklık parametrelerinin kaplama yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öncelikli olarak 30, 60, 90, 120 ve 150' şer dakikalık kaplama süreleri uygulanarak işlem süresinin kaplama yapısı ve sürekliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra kaplama uygulamaları banyo çözeltisinin pH' ı sırasıyla 6, 6,5 ve 7' ye ayarlanarak gerçekleştirilmiş ve pH' ın sisteme etkisinin gözlemlenmesi hedeflenmiştir. Son olarak banyo sıcaklığı ayrı ayrı 60, 65 ve 70 °C' ye ayarlanarak gerçekleştirilen uygulamalarda işlem sıcaklığının kaplama üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

7.3.2 Akımsız Ni-B kaplama çözeltisine W ilavesinin belirlenmesi

Gerçekleştirilen akımsız Ni-B kaplama çalışmaları sonrasında bir diğer aşama olan akımsız Ni-W-B kaplamaların elde edilmesi ve bu kaplamalara farklı parametrelerin etkisinin incelenmesi amacıyla öncelikli olarak kullanılan kaplama banyosuna uygun yapı ve miktarda W' in katılması söz konusu olmuştur. Bu noktada W' in banyoya, çözünebilir $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sodyum tungstat) olarak ilave edilmesine karar verilmiştir.

Banyo bileşimine eklenecek $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarın belirlenmesi noktasında öncelikli olarak Ni-B banyosunun bünyesinde herhangi bir çökme gerçekleşmeden 20 g/L' ye kadar $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözebildiği görüldükten sonra, deneme amaçlı olarak 10 g/L ve 5 g/L' lik $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklentileri ile ilk W' lı kaplamalar elde edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucu mevcut kaplama banyosuna 5 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklentisinin, uygulanacak olan Ni-W-B kaplamalar için ideal miktarda olduğuna karar kılınmıştır.

7.3.3 Akımsız Ni-W-B kaplama uygulamaları

5 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içerikli banyodan deneme amaçlı olarak gerçekleştirilen kaplamalarda 60 dakikalık kaplama süresi sonucunda yaklaşık olarak 6-7 μm ' lik kaplama kalınlıkları elde edilmiştir. Bu kalınlık değeri karakterizasyon çalışmaları için istenilen değere uygun olmasından dolayı, bundan sonra gerçekleştirilecek olan akımsız Ni-W-B kaplama uygulamalarında karşılaştırma kolaylığının da sağlanması açısından işlem süresinin 60 dakika olarak sabitlenmesine karar verilmiştir.

Ni-W-B kaplama çalışmalarında da Ni-B kaplama çalışmalarına benzer şekilde fakat daha ayrıntılı olarak farklı pH ve sıcaklık parametrelerinin kaplama yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öncelikli olarak bir grup kaplama banyo çözeltisinin pH' ı sırasıyla 6, 6,25, 6,5, 6,75, 7, 7,25 ve 7,5' ayarlanarak gerçekleştirilmiş ve pH' ın sisteme etkisi gözlemlenmiştir. Daha sonra banyo sıcaklığı ayrı ayrı 60, 65 ve 70 °C' ye ayarlanarak gerçekleştirilen kaplama uygulamalarında işlem sıcaklığının kaplama üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

7.3.4 Isıl işlem uygulamaları

Akımsız kaplama ile elde edilen kaplamaların sertlik ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla Protherm 110/6 model fırında 200, 300, 400 ve 450°C sıcaklıklarda çeşitli ısıtım uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

7.4 Karakterizasyon Çalışmaları

7.4.1 Kaplamaların kalınlık ve bileşim incelemeleri

Kaplama kalınlıklarının ve bileşiminin saptanması amacıyla Jeol JSM-7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ve GDO-ES cihazı kullanılmıştır.

Kaplama kalınlıklarının belirlenmesinde kaplanmış numunelerin kesit yüzeyleri kullanılmıştır. Kaplama bileşimi incelemelerinde ise kantitatif açıdan EDS, kalitatif ve karşılaştırma açısından ise GDO-ES cihazlarından faydalanılmıştır.

7.4.2 Faz analizleri

Elde edilen kaplamaların faz yapılarının tayininde düşük açılı x-ışınları cihazı (Philips PW-3710 model) kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışını malzeme giriş açısı 2° ' de sabit tutulmuştur. X-ışını radyasyonu olarak Cu-k α kullanılarak (40 kV, 40 mA), 20 - 140° aralığında tarama yapılmıştır. Elde edilen x-ışını paternleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılarak kaplamaların faz yapıları tespit edilmiştir.

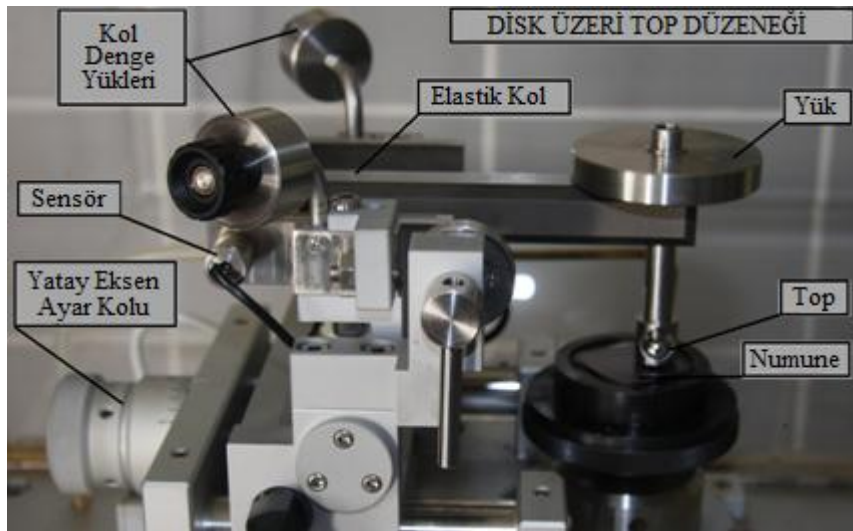
7.4.3 Sertlik ölçümleri

Kaplamaların sertlik değerleri Fischer H100 XYPROG model dinamik ultra mikro sertlik cihazı yardımıyla ölçülmüştür. İnce filmlerin sertlik ölçümlerinde taban etkisinden kurtulmak amacıyla sertlik ucunun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10' u kadar bir derinliğe girmesine izin verilir. Bu amaçla kaplama sertlik ölçümleri 50 mN maksimum yük altında, her bir numune için farklı 20 noktadan 1 sn aralıklarla 60 adım uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

7.5 Tribolojik Davranışların İncelenmesi

7.5.1 Disk üzeri top (ball on disc) aşınma deneyleri

Disk üzeri top deneyleri Al_2O_3 ve 440C toplarına ($\varnothing 10$ mm) karşı yağsız ortamda (20 ± 4 °C sıcaklık ve % 40 ± 4 bağıl nem) gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların farklı toplara karşı farklı dayanım göstermesinden dolayı Al_2O_3 toplar ile gerçekleştirilen deneylerde 5N, 440C çelik toplarla gerçekleştirilen deneylerde ise 3 N' luk yükler kullanılmıştır. Deneyler esnasında topun aldığı mesafe 500 m, frekans 0.5 Hz ve sürtünme hızı 5 cm/s olarak sabitlenmiştir. Disk üzeri top deneylerinde kullanılan CSM - Tribometer marka aşınma cihazı Şekil 7.3' te verilmiştir.



Şekil 7.3 : Disk üzeri top deney düzeneği.

Aşınma deneyleri sırasında inert top (Al_2O_3) kullanımındaki amaç, meydana gelen tribokimyasal reaksiyonları en aza indirerek, özellikle kaplama - top sistemine ait sürtünme özelliklerinin daha açık şekilde tespit edilmesinin sağlanmasıdır. Bu durumda kaplamaların birbirlerine göre kıyaslanması daha kolay olacaktır. Ayrıca çelik malzeme (440C) kullanıldığında, kaplama malzemesi ile çelik topun reaksiyonu

sonucu oluşan aşınma parçacıkları, sürtünme ve aşınma özelliklerini önemli derecede etkiler. Bu durumda tribokimyasal reaksiyonlar daha karmaşık hale gelir. Bu deneyler, özellikle kaplamaların demir esaslı alaşımlarla olan tribolojik ilişkisini tespit etmek açısından önemlidir.

7.5.2 Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izleri ölçümü

Disk üzeri top aşınma deneyleri sonucu kaplama yüzeyleri ve toplarda meydana gelen değişimler Veeco Wyko NT1100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler "Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI)" modunda yapılmıştır.

Yüzeyde oluşan aşınmaların iki ve üç boyutlu görüntüleri optik profilometre ile incelenmiş ve aşınma meydana gelen numune yüzeylerindeki aşınma hacimleri tespit edilmiştir. Ayrıca farklı kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinlikleri ve genişlikleri de ölçülerek değerlendirilmiştir.

Kaplamalarda karşıt yüzey olarak kullanılan toplarda meydana gelen aşınma kayıpları için optik profilometre ile aşınma izlerinin X ve Y eksenleri tespit edilerek ASTM Standart G99-05'e göre belirtilen formül (7.1-7.4) kullanılmıştır.

$$V_B = \frac{\pi}{6} \cdot h \cdot \left(3 \cdot \frac{d^2}{4} + h^2 \right) = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h^2 \cdot (3r \cdot h) \quad (7.1)$$

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{4}} \quad (7.2)$$

$$\frac{h}{r} \leq 1 \Rightarrow h \cong \frac{d^2}{8r} \quad (7.3)$$

$$V_B = \frac{\pi \cdot d^4}{64r} \quad (7.4)$$

Denklem 7.1 - 7.4' teki kısaltmalardan;

V_B : Topta meydana gelen aşınma hacmi (mm^3)

d : Top aşınma çapı (mm)

r : Top yarıçapı (mm)

h : Top aşınma yüksekliği (mm)

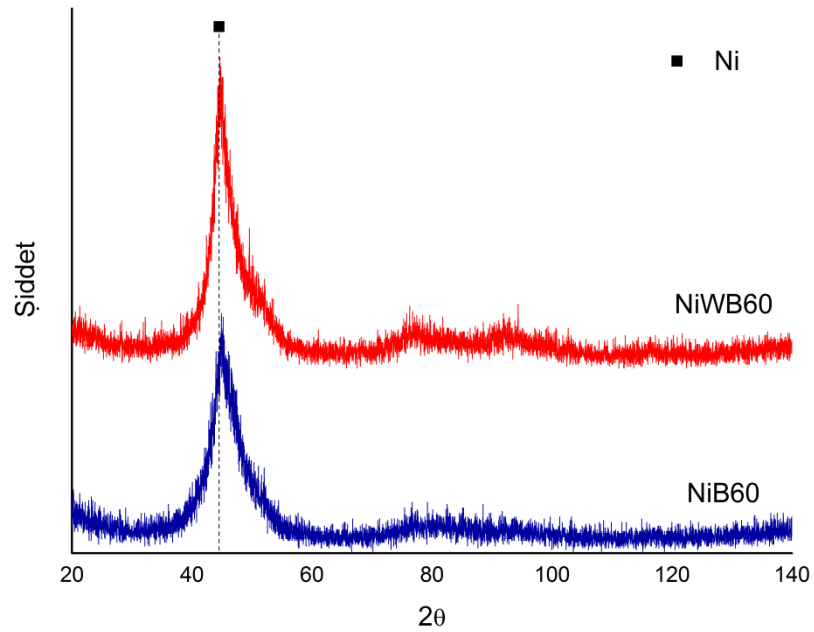
göstermektedir.

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Deneysel çalışmalar temel olarak deney sistematğinde belirtilen süreç (Şekil 7.1) üzerinden incelenmiştir.

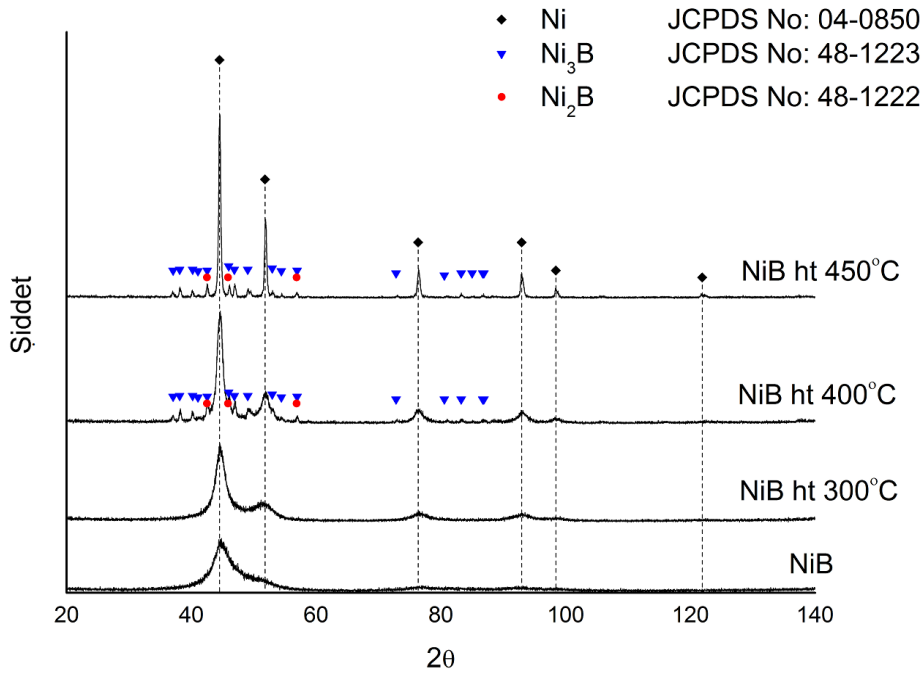
8.1 Kaplamaların Faz Analizlerinin İncelenmesi ve Kimyasal Bileşimlerinin Tespiti

Elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD grafikleri incelendiği zaman her iki kaplama için de karşımıza amorf bir yapı çıkmaktadır. Şekil 8.1' de 60 dakika kaplama süresi sonucu elde edilen Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD paternleri yer almaktadır. Bu amorf yapıda yüksek şiddetli olarak yer alan (111) Ni piki kaplamadaki baskın yönelmenin [111] doğrultusunda olduğunu göstermektedir. Bu da sıkı paket (111) düzlemlerinin numune yüzeyine paralel şekilde yer aldığı anlamı taşımaktadır. Bu sonuç daha önce gerçekleştirilen birçok çalışmada elde edilen sonuçlarla paraleldir.



Şekil 8.1 : Isıl işlem uygulanamamış haldeki akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların XRD grafikleri.

Akımsız kaplamaların kristalin bir yapıya dönüşebilmesi için farklı sıcaklıklarda isteğe bağlı olarak çeşitli ısıtım uygulamaları gerçekleştirilir. Bu ısıtım işlemi sayesinde yapının kristalin bir faza dönüşmesi aynı zamanda oluşabilecek ara bileşikler sonucunda sertlik değerlerinde artış göstermesi beklenir. Çalışmada sırasıyla 300, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda 30' ar dakika süreyle uygulanan ısıtım işlemleri sonucunda elde edilen XRD grafikleri Şekil 8.2 ve 8.3'te yer almaktadır. Akımsız Ni-B kaplamalara 200 °C'de uygulanan ısıtım işlemi sonucunda amorf yapının korunduğu, bunun yanında Ni (111) pikinin şiddetini arttırdığı ve Ni' in (200), (220) ve (311) yönlerindeki piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 400 ve 450 °C'de gerçekleştirilen ısıtım işlemleri sonucu ortaya çıkan piklerde ise Ni tamamen kristalin bir fazda karşımıza çıkarken bunun yanında ilave Ni_3B ve Ni_2B piklerine rastlanmıştır. Artan ısıtım sıcaklığı ile birlikte bu borür fazlarının çökmesi beklenen bir durumdur.

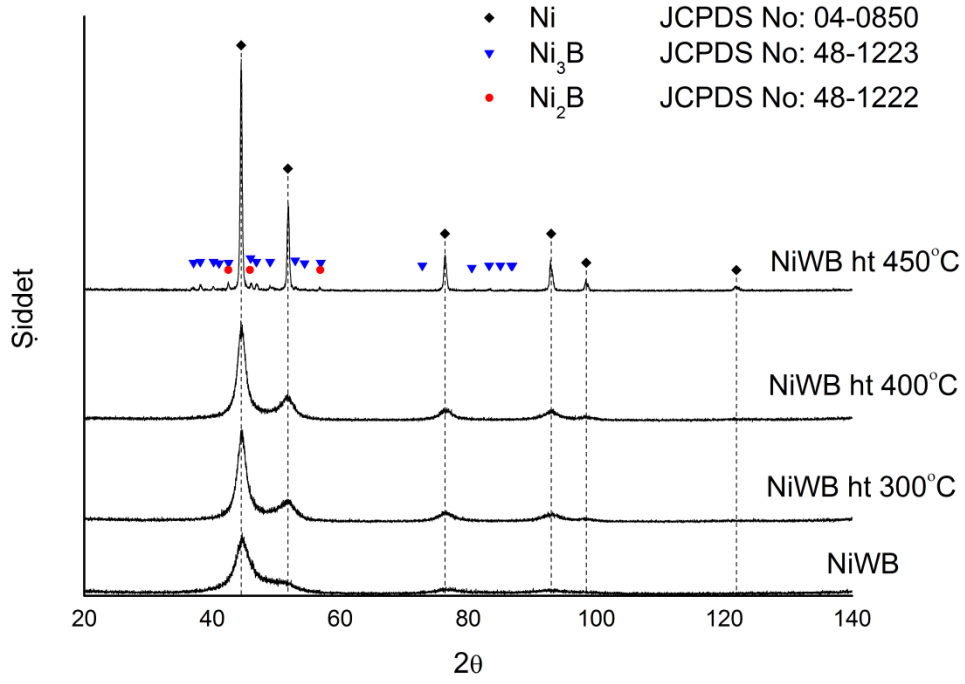


Şekil 8.2 : Akımsız Ni-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtım işlemleri sonrası elde edilen XRD grafikleri.

Akımsız Ni-W-B kaplamalara uygulanan ısıtım işlemleri ardından elde edilen sonuçlar Ni-B sistemine temel olarak benzer olmakla birlikte borürlerin çökme sıcaklığı konusunda farklılık göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamalarda 400 °C sonrasında oluşan Ni_3B ve Ni_2B fazlarına Ni-W-B sisteminde ancak 450 °C'de rastlanmaktadır. Bu durumda kaplamadaki W katkısının ısıtım işlemi esnasındaki faz dönüşümü sırasında borür bileşiklerinin çökmesini geciktirdiğini söylemek doğru olacaktır.

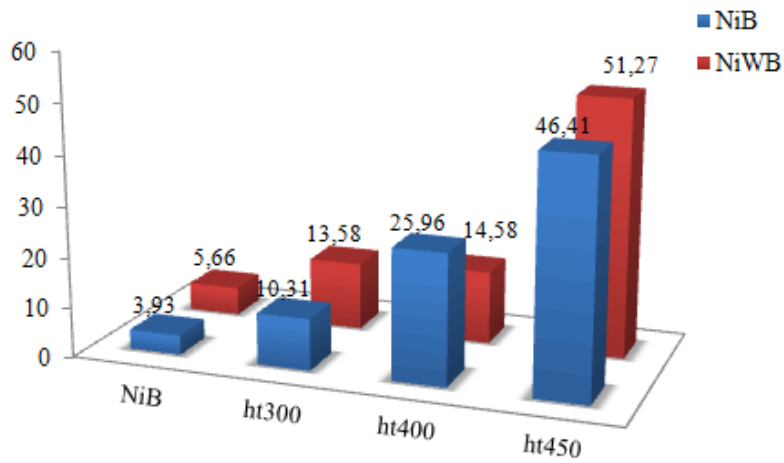
W' in akımsız kaplamalarda borür ve/veya fosfür bileşiklerinin çökmesini engellediği daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda gösterilmiştir. Palaniappa ve Seshadri [17] ve Antonelli ve arkadaşlarının [46] gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarda akımsız Ni-P kaplamalara W ilavesinin ısıtma işlemi sırasında fosfür bileşiklerinin çökmesini engellediği ortaya konulmuştur. Her iki çalışmacı da bu gecikmenin nedenini ikili Ni-W denge faz diyagramını baz alarak W' ın YMK Ni yapısında tam çözünürlük göstermesine bağlamışlardır. Bunun yanında Drovosekov ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları bir diğer çalışmada borür oluşumunun gecikmesinin incelenmesi sırasında gerçekleştirilen XPS analizleri sonucunda alaşımda yapıya giren W ile B arasında bir kimyasal bağ oluşma ihtimalinin oldukça yüksek olduğu ve bu bağın elementlerin yeniden dizilmesini, böylece borür oluşumunu geciktirici etki yaratabileceğini belirtmişlerdir [24]. Bu yorumların haricinde akımsız Ni-W-B kaplamalarda yapıya giren W ile birlikte B miktarının Ni-B' lu kaplamalara oranla azaldığı da birçok çalışmada ifade edilmiştir. Azalan B miktarı ile birlikte borür oluşumu için gerekli bor miktarının elde edilememesini de borür oluşumlarında yaşanan bu gecikmenin bir diğer nedeni olarak göstermek mümkün olacaktır.

Scherrer formülüne göre hesaplanan tane boyutları Şekil 8.4' te verilmiştir. Artan ısıtma işlem sıcaklığı ile birlikte tane boyutunun artması beklenen bir sonuçtur. W katkılı kaplamalarda hesaplanan tane boyutunun 400 °C' de ısıtma işlemi gören numune haricinde Ni-B' lu kaplamalara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna dayanarak W katkısının yapıda tane boyutunun küçülmesine neden olduğu söylenilebilir. 400 °C' de ısıtma işlemi gören numunelerde tam tersinin olması ise bu sıcaklıkta Ni-B kaplamaların kristalin faza dönüşmesi ve borürlerin oluşmaya başlamasına dolayısıyla kristalizasyon etkisiyle artan tane boyutu farkına bağlanılabilir. Tane boyutu değerlerindeki artışlar her iki kaplama için de özellikle 450 °C' de ısıtma işlemi gören örneklerde belirgin bir şekilde karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 8.3 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri.

Kaplamaların kimyasal bileşimlerinin tespiti sırasında çeşitli sorunlarla karşılaşmıştır. Elde edilen kaplamaların özellikle B içeriğinin saptanması eldeki imkanlar doğrultusunda mümkün olmadığı için B miktarı hakkında yorum yapabilmek adına kullanılan ticari kaplama çözeltisinde optimum şartlar altında elde edilen kaplamaların özellikleri ve gerçekleştirilen kalitatif GDO-ES analizlerinden faydalanılmıştır. Gerçekleştirilen EDS analizleri sonucunda ise kaplamaların W oranı hakkında kesin bir değere ulaşmak mümkün olamamıştır.

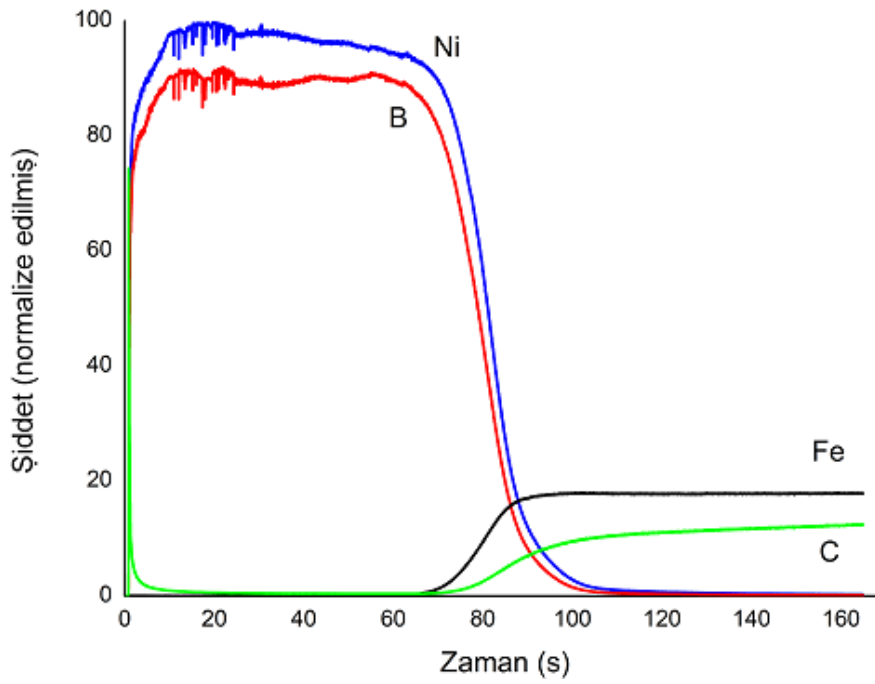


Şekil 8.4 : Scherrer formülüne göre hesaplanan tane boyutu değerleri.

W katkılı kaplamalardaki % W miktarı XRD paternlerinde elde edilen pik kaymaları baz alınarak Vegard kanunu yardımı ile hesaplanmıştır. Veritabanında yer alan Ni ve W 100 piklerinin kafes parametreleri ve 450 °C' de ısıtıl işlem görmüş kaplamaların 100 pikinin kafes parametresi değerleri kullanılarak gerçekleştirilen hesaplar sonucunda kaplamaların % W içeriği ortaya konulmuştur. Bu işlemler sonucunda elde edilen kaplamalardaki W miktarı at. % 0,3819, ağı. % 1,21 olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu aşamada dikkat edilmesi gereken bir nokta bu değerlerin elde edilmesi sırasında pik kaymasına neden olabilecek diğer etkenlerin (Yapıdaki kalıntı gerilmelerin etkisi, ısıtma soğutma esnasında taban malzeme ve kaplama arasındaki genleşme katsayısı farkları, vb.) göz ardı edilmiş olmasıdır. Bu yüzden bu değerleri kesin sonuçlar olarak kabul etmek yerine yaklaşık değerlerin bu şekilde olduğunu kabul etmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

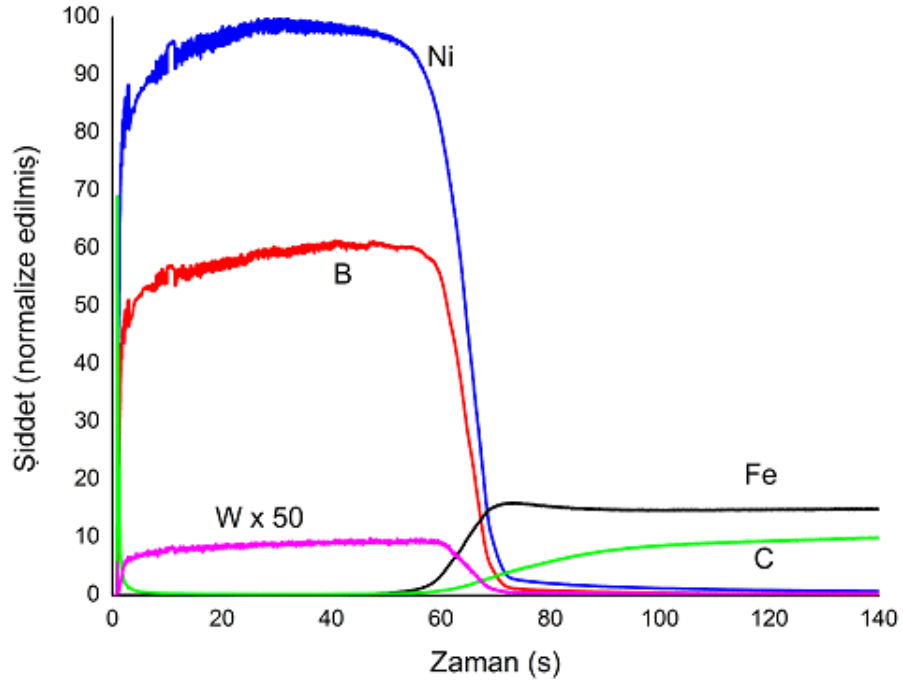
8.2 Kaplamaların Derinliğe Bağlı Elementel Analizleri

Kaplamaların eldesinde kullanılan ticari çözelti belirtilen optimum şartlarda uygulandığı zaman elde edilen kaplamaların B içeriği % 0,5 olarak belirtilmiştir. Farklı parametrelerin değişimi sonucunda elde edilen kaplamaların B ve W miktarlarını kıyaslamak adına B içeriği belirtilen değer olarak kabul edilmiştir. Bu koşullar altında elde edilen Ni-B kaplamanın GDO-ES analizi Şekil 8.5' te yer almaktadır. Şekil 8.6' te ise yine aynı koşullar atındaki çözeltiye 5 g/L sodyum tungstat ilavesi ile elde edilen Ni-W-B kaplamanın GDO-ES analizi yer almaktadır. Her iki analiz karşılıklı olarak incelendiği zaman, yapıya W girmesi ile birlikte kaplamanın B içeriğinde belirgin bir düşüşün söz konusu olduğu görülmektedir. Bu karşılaştırmaya dayanarak W içerikli kaplamaların B içeriğinin % 0,5' in altında olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 8.5 : Akımsız Ni-B kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizi.

Akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların kendi içlerinde farklı parametreler etkisi altında göstermiş oldukları kalitatif dağılım grafikleri Ek A' da yer almaktadır. Bu grafikler incelendiği zaman akımsız Ni-B kaplamalarda pH ve sıcaklık değişimi ile birlikte kaplama bileşiminde kayda değer bir değişim gözlenmediği görülmektedir. Kesin olmamakla birlikte bu noktada bu değişkenlerin kaplama bileşimi üzerinde çok fazla etkisi olmadığı yorumu yapılabilir. Aynı durum akımsız Ni-W-B kaplamalar için de söz konusudur. Ni-W-B kaplamalarda W içeriğinin daha belirgin şekilde gözlemlenebilmesi için W' ın şiddeti 50 kat büyütülerek görüntü alınmıştır. Tıpkı Ni ve B içeriklerinde olduğu gibi W içeriğinde de değişen parametrelere bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Farklılık gösteren tek durum kaplama çözeltisinin pH' ı 7.25 ve 7.5' a ayarlanarak elde edilen Ni-W-B kaplamalarda analizler sonucunda W miktarının diğer kaplamalara oranla çok daha fazla şekilde yer almasıdır. Bu pH değerlerinde elde edilen W içerikli kaplamaların yapılarında çatlaklar görüldüğü yüzey ve kesit kalınlık görüntüleri sonucunda saptanmıştır. Bu durumda bu çatlakların yapıya çok fazla tungsten girmesi sonucu oluşmuş olabileceği yorumu getirilebilir.



Şekil 8.6 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların derinliğe bağlı elemental analizi.

8.3 Kaplama Kalınlıkları ve Sertliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde tez çalışması kapsamında elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalara farklı parametrelerin etkisi ve bu etkiler neticesinde elde edilen kalınlık ve sertlik sonuçları irdelenmiştir. Bu parametrelerin etkilerinin incelenmesi açısından kolaylık sağlaması adına, işlem süresine bağlı Ni-B kaplama analizleri dışındaki tüm kaplama işlemlerinde 60 dakikalık süre uygulanmıştır. Farklı banyo pH' ı ile elde edilen kaplamalarda banyo sıcaklığı 65 °C, farklı banyo sıcaklığı ile elde edilen kaplamalarda ise banyo pH' ı 6.5 olarak sabitlenmiştir.

8.3.1 Akımsız Ni-B kaplama kalınlıklarının incelenmesi

Akımsız Ni-B kaplamalar başlığı altında farklı parametreler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların içeriği deneysel çalışmalar kısmında anlatılmıştır. Farklı parametrelerin kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini görebilmek için öncelikli olarak kaplama kalınlığının banyonun işlem süresine bağlı olarak lineer bir artış gösterip göstermediği incelenmiştir. 30, 60, 90, 120 ve 150' şer dakikalık işlem süreleri sonrasında elde edilen kaplama kalınlıkları Çizelge 8.1' de yer almaktadır. Ufak farklar göz ardı edildiği takdirde artan işlem süresi ile birlikte kaplama kalınlığında lineer bir artış elde edildiği söylenilebilir. Ancak bu noktada dikkat edilmesi gereken bir durum söz konusudur. Kaplama işlemi gerçekleştiği sırada

taban malzeme üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan H^+ iyonları banyo pH' ında düşüşe sebep olur ve bu düşüş kaplama hızının stabil olarak devam etmesini engeller. Bu yüzden kaplama sürekli pH kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, pH azalmasına bağlı olarak çözeltiye belirli aralıklarla NH_4OH ilavesi yapılmıştır. Aksi takdirde kaplama kalınlığında süreye bağlı olarak lineer bir artış gözlenmesi mümkün olmayacaktır.

Çizelge 8.1 : Akımsız Ni-B kaplamalarda işlem süresine bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

İşlem Süresi (dak)	Kaplama Kalınlığı (μm)
30	2,5
60	5,5
90	7,5
120	8,8
150	10

Çözelti pH' ı, kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi merak edilen parametrelerden biridir. Kaplama çözeltisinin pH' ı sırayla 6, 6.5 ve 7' ye ayarlanarak gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonucu elde edilen kaplama kalınlıkları Çizelge 8.2' de yer almaktadır. Bu verilere dayanarak banyodaki pH artışı ile birlikte kaplama kalınlığında belli bir oranda artış olduğu görülmektedir. Burada banyo pH' ını yükseltmek için çözeltiye ilave edilen amonyağın etkisinden bahsedilebilir çünkü amonyak ilavesinin çözelti için tamponlayıcı etki yaptığı aynı zamanda kaplama reaksiyonları sırasında oluşan H^+ iyonlarını dengeleme görevi gördüğü bilinmektedir.

Çizelge 8.2 : Akımsız Ni-B kaplamalarda banyo pH' ına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

Banyo pH' ı	Kaplama Kalınlığı (μm)
6	4,8
6,5	5,5
7	5,8

Kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi merak edilen bir diğer değişken ise banyo çözeltisinin sıcaklığıdır. Kaplama çözeltisinin sıcaklığı sırayla 60, 65 ve 70 °C' ye ayarlanarak gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonucu elde edilen kaplama kalınlıkları Çizelge 8.3' te yer almaktadır. Bu veriler ışığında banyonun 60-65 °C arası sıcaklık artışında kaplama kalınlığında 1.2 μm miktarında bir artış gözlenirken,

65-70 °C arasında ise bu fark 1 µm olarak kaydedilmiştir. Literatürde yer alan tüm katalitik reaksiyonlarda, reaksiyon hızını dolayısıyla kaplama hızını etkileyen en önemli faktörlerden birinin sıcaklık olduğu bilgisi bu sonuçlarla da kanıtlanmıştır. Çalışılan kaplama çözeltisi için, çözelti çalışma koşulları sınırlarında 5 °C' lik sıcaklık artışında ortalama 1 µm' lik kalınlık artışı elde edildiği söylenilebilir. Bu noktada kalınlık elde etmek adına ufak sıcaklık artışlarının dahi avantaj sağladığı görülmektedir.

Çizelge 8.3 : Akımsız Ni-B kaplamalarda banyo sıcaklığına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

Banyo sıcaklığı (°C)	Kaplama Kalınlığı (µm)
60	4,3
65	5,5
70	6,5

8.3.2 Akımsız Ni-W-B kaplama kalınlıklarının incelenmesi

Gerçekleştirilen Ni-W-B kaplama çalışmalarında Ni-B sistemi baz alınarak kaplama özelliklerine etkisi açısından öncelikli parametreler olarak belirlenen çözelti pH ve sıcaklık değerleri daha detaylı olarak ele alınmıştır. Öncelikli olarak farklı parametreler eşliğinde elde edilen Ni-W-B kaplamalar kendi içerisinde kıyaslandıktan sonra W ilavesinin kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Akımsız Ni-W-B kaplama çözeltisinin pH' ı sırayla 6, 6,25, 6,5, 6,75, 7, 7,25 ve 7,5' a ayarlanarak gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonucu elde edilen kaplama kalınlıkları Çizelge 8.4' te yer almaktadır. Bu verilere dayanarak pH 6 - 6,5 aralığında banyodaki pH artışı ile birlikte kaplama kalınlığında önemli bir farka rastlanmazken, banyo pH' ı 6,5' nin üzerine çıktığında kaplama kalınlığında belirgin bir artışın varlığı görülmektedir. Bu artış pH 7' in üzerinde daha da yükselmektedir. Ancak pH 7 değerinin üzerindeki banyodan elde edilen kaplamaların yapısında çatlaklar görülmüştür. Belirtilen pH aralıklarındaki banyolardan elde edilen kaplamaların SEM fotoğrafları Şekil 8.7 ve 8.8' de görülmektedir.

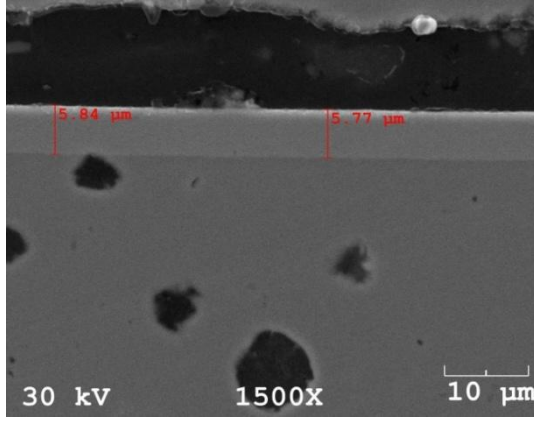
Çizelge 8.4 : Akımsız Ni-W-B kaplamalarda banyo pH' ına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

Banyo pH' ı	Kaplama Kalınlığı (μm)
6	5,8
6,25	6
6,5	6
6,75	6,5
7	7,7
7,25	12
7,5	13

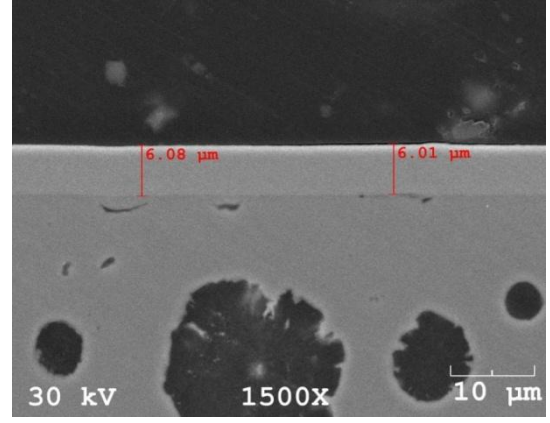
Banyo sıcaklığının akımsız Ni-W-B kaplamalar üzerindeki etkisine bakılacak olursa karşımıza Ni-B sistemine benzer bir sonuç çıkmaktadır. Çözelti sıcaklığı 60, 65 ve 70 °C' ye sabitlenerek gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde elde edilen kaplama kalınlıkları Çizelge 8.5' te yer almaktadır. Bu bilgilerden çözeltinin 60-65 °C arası sıcaklık değişiminde kaplama kalınlığında 1.7 μm, 65-70 °C arası değişimde ise 1.3 μm' lik artışlar olduğu görülmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın kaplama hızını arttıran etkisi W içerikli kaplamalarda da benzer şekilde görülmüştür.

Çizelge 8.5 : Akımsız Ni-W-B kaplamalarda banyo sıcaklığına bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

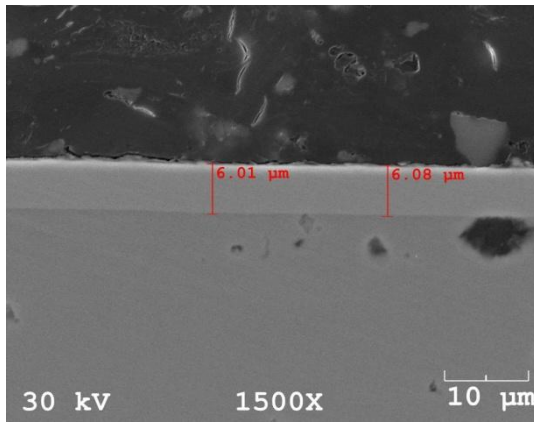
Banyo sıcaklığı (°C)	Kaplama Kalınlığı (μm)
60	4,3
65	6
70	7,3



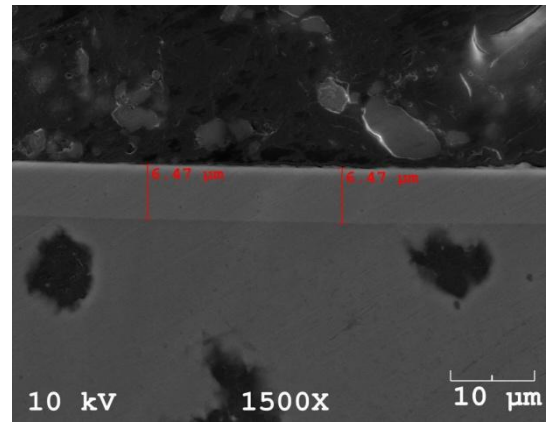
(a)



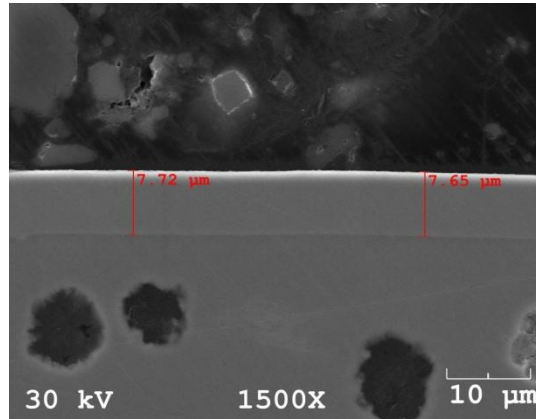
(b)



(c)

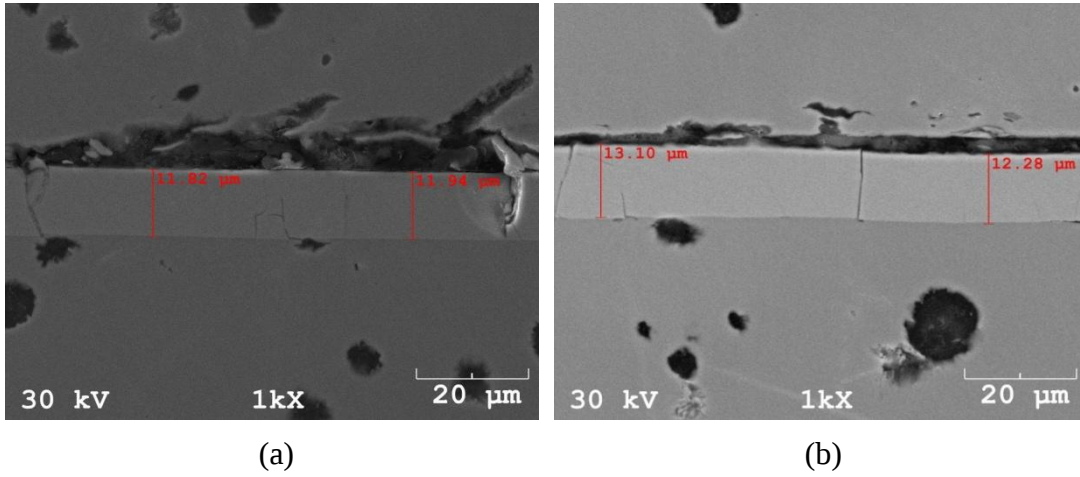


(d)



(e)

Şekil 8.7 : Farklı banyo pH aralıklarından elde edilen Ni-W-B kaplamaların kesit görüntüleri (a) pH 6 (b) pH 6,25 (c) pH 6,5 (d) pH 6,75 (e) pH 7.



Şekil 8.8 : Farklı banyo pH aralıklarından elde edilen çatlak kaplamaların kesit görüntüleri (a) pH 7,25 (b) pH 7,5.

8.3.3 W katkısının kaplama kalınlıkları üzerindeki etkisinin incelenmesi

Ni-B ve Ni-W-B içerikli akımsız kaplamaların farklı parametreler etkisindeki kaplama kalınlıkları değişimi incelendikten sonra W katkısının kaplama kalınlığı üzerindeki etkisi Çizelge 8.6' da özetlenmiştir. Çizelgede yer alan kaplamalarda işlem süresi 60 dakika olarak sabittir. Bu veriler ışığında farklı banyo pH ve sıcaklık değerleri altında yapılan kaplamalarda W katkılı olanlarda daha fazla kalınlık elde edildiği görülmektedir. Bu artışın sebebi, çözeltiye eklenen sodyum tungstatın banyoda kompleks oluşturucu olarak görev yapması ve kapamaya tungsten metal iyonlarını sağlaması olarak gösterilebilir [21]. W katkısının yanında artan sıcaklık ve pH değerleriyle birlikte kaplama kalınlığındaki artışın daha fazla olarak ortaya çıkması ise yine bu koşulların banyodaki reaksiyonları hızlandırıcı ortamın oluşmasında rol oynaması sonucu olarak açıklanabilir.

Çizelge 8.6 : Akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda farklı parametrelere bağlı kaplama kalınlığı değişimi.

Banyo Koşulları	Kaplama Kalınlığı (μm)	
	Ni-B	Ni-W-B
pH 6.5, 60 °C	4,3	4,3
pH 6.5, 65 °C	5,5	6
pH 6.5, 70 °C	6,5	7,3
pH 6, 65 °C	4,8	5,8
pH 6.5, 65 °C	5,5	6
pH 7, 65 °C	5,8	7,7

8.3.4 Kaplama sertliklerinin incelenmesi

Farklı değişkenler eşliğine elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların ölçülen sertlik değerleri Çizelge 8.7 ve 8.8' de toplu şekilde verilmiştir. Çizelgelerde yer alan sertlik verileri incelendiği zaman her iki kaplama türünde de değişken parametreler sonucunda sertlik değerlerinde belirgin bir değişime rastlanmamıştır. Literatürde bu alanda yapılan çalışmalarda katı eriyik sertleşmesine bağlı olarak W katkısının kaplama sertliğini yükselttiği bir çok kez gözlemlenmiştir. Bu genel kanıya rağmen, 2008 yılında Szczygieł ve arkadaşlarının da W katkısının sertlik üzerinde beklenen etkiyi alamadıkları bir çalışmaları mevcuttur [22]. Bu noktada kaplamalardaki W içeriğinin genele göre çok az miktarda olmasından dolayı katı eriyik sertleşmesine yeterli olmadığı yorumunu getirmek mümkün olacaktır.

Çizelge 8.7 : Farklı parametreler kullanılarak elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların sertlik değerleri.

Ni-B Banyo Koşulları	Ni-B Kaplama Sertliği (HV)
30 dak, 65 °C, pH 6.5	705 ± 4
60 dak, 65 °C, pH 6.5	720 ± 5
90 dak, 65 °C, pH 6.5	700 ± 6
120 dak, 65 °C, pH 6.5	710 ± 5
150 dak, 65 °C, pH 6.5	700 ± 5
60 dak, 65 °C, pH 6	690 ± 4
60 dak, 65 °C, pH 6.5	695 ± 4
60 dak, 65 °C, pH 7	690 ± 4
60 dak, 60 °C, pH 6.5	725
60 dak, 65 °C, pH 6.5	690
60 dak, 70 °C, pH 6.5	740

Çizelge 8.8 : Farklı parametreler kullanılarak elde edilen akımsız Ni-W-B kaplamaların sertlik değerleri.

Ni-W-B Banyo Koşulları	Ni-W-B Kaplama Sertliği (HV)
60 dak, 65 °C, pH 6	700 ± 3
60 dak, 65 °C, pH 6.25	700 ± 3
60 dak, 65 °C, pH 6.5	690 ± 4
W-60 dak, 65 °C, pH 6.75	700 ± 5
60 dak, 65 °C, pH 7	700 ± 6
60 dak, 65 °C, pH 7.25	680 ± 3
60 dak, 65 °C, pH 7.5	720 ± 5
60 dak, 60 °C, pH 6.5	670 ± 5
60 dak, 65 °C, pH 6.5	700 ± 7
60 dak, 70 °C, pH 6.5	745 ± 6

Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler uygulamalarının akımsız kaplamaların sertliklerini arttırdığı bugüne kadar gerçekleştirilen bir çok çalışmada gösterilmiştir. Burada kaplama sertliğinin artmasına ısıt işlemler ile birlikte kaplama yapısında oluşan borür fazları neden olur. 300, 400 ve 450 °C' de 30'ar dakika süreyle gerçekleştirilen ısıt işlemler uygulamaları sonucu akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri Çizelge 8.9' da verilmiştir. Isıt işlemler uygulanmayan her iki kaplamanın sertliği 695±10 HV civarında iken bu değer 300°C' lik ısıt işlemler sonrası 945±12 HV, 400 °C' lik ısıt işlemler sonrasında 1040±15 HV ve 450 °C' lik ısıt işlemler sonrası 740±15 HV olarak kaydedilmiştir. Sertlik değerlerinde 400 °C' lik ısıt işleme kadar görülen artışlar oluşan Ni₂B ve Ni₃B fazlarının etkisi olarak karşımıza çıkmıştır. Bu fazların oluşumu XRD analizleri sonucunda da görülmektedir. 450 °C' lik ısıt işlemler sonrasında ise sertlik değerlerinde ani bir düşüş söz konusudur. Bu yumuşamanın nedeni, artan ısıt işlemler sıcaklığı sonrasında Ni₃B parçacıklarının konglomerasyonu sonucu sertleşme bölgelerinin azalması, tane boyutunun artması ve nikel matrisinin yeniden kristalleşmesi şeklinde açıklanabilir [14, 24, 29]. Aynı zamanda elde edilen tane boyutu değerlerinde, bu sıcaklıklarda ısıt işlemler gören örneklerin tane boyutlarının diğer örneklerle göre çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Isıt işlemler uygulanmayan kaplamalara benzer şekilde, ısıt işlemler uygulamaları sonrasında da W katkısının kaplama sertliği üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

Çizelge 8.9 : Farklı sıcaklıktaki ısıt işlemler uygulamaları sonrası elde edilen sertlik değerleri.

Isıt İşlemler Sıcaklığı	Kaplama Sertliği (HV)	
	Ni-B	Ni-W-B
-	700 ± 5	690 ± 5
300 °C	940 ± 7	950 ± 7
400 °C	1050 ± 6	1030 ± 6
450 °C	750 ± 5	735 ± 5

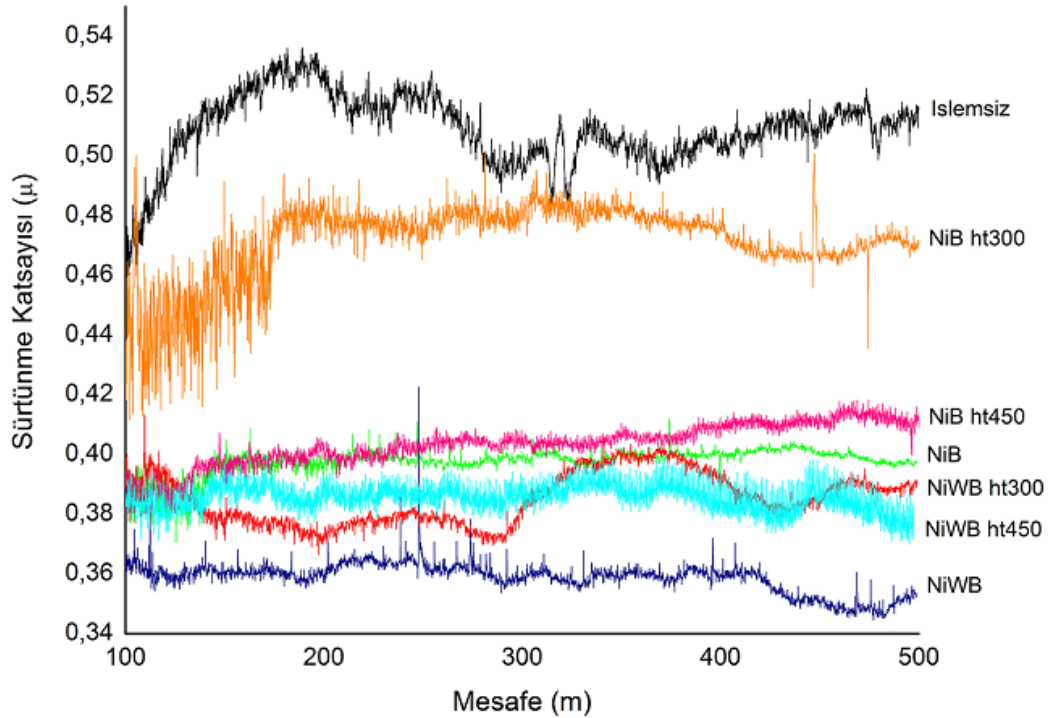
8.4 Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek için disk üzeri top deneyleri yapılmış ve yüzeyler optik profilometre ile incelenmiştir. Al₂O₃ (Alümina) ve 440C topraklar kullanılarak iki grup altında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları kendi içlerinde kıyaslanarak özellikle kaplamalara W katkısının tribolojik özelliklere etkisi görülmek istenmiştir. Her iki deney grubunda da akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalı

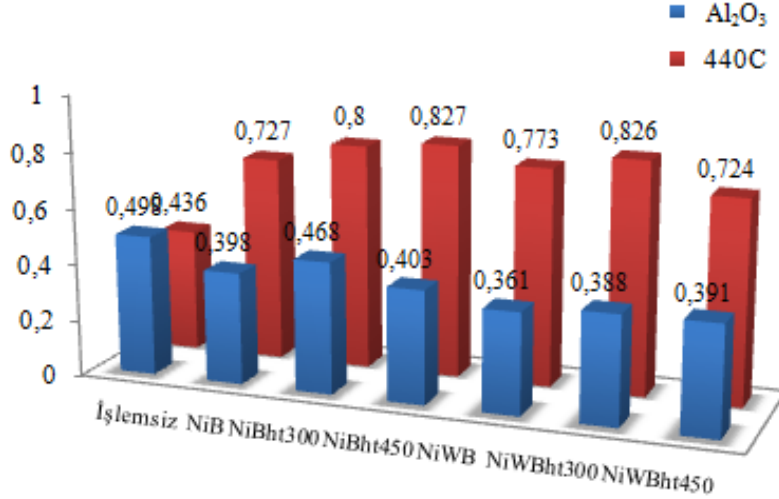
ve bu kaplamalı numunelerin 300 ve 450 °C' de yarım saat ısıtılma işlem görmüş halleri olmak üzere toplam 6 numune aşınma uygulamalarına tabi tutulmuş ve sonuçları irdelenmiştir.

8.4.1 Al₂O₃ top kullanılarak gerçekleştirilen disk üzeri top deney sonuçları

Yukarıda belirtilen farklı akımsız kaplamalı numunelerin Al₂O₃ top ile gerçekleştirilen disk üzeri top aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.9' de ve bu sürtünme katsayılarının ortalama değerleri Şekil 8.10' da verilmiştir. Bu değerlere genel olarak bakıldığında zaman W katkılı numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin Ni-B kaplamalara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. En iyi sürtünme katsayısı değerine ısıtılma işlem uygulanmamış olan Ni-W-B kaplamalı numunede rastlanmıştır. Hem Ni-B hem Ni-W-B kaplamalarda ısıtılma işlem uygulanmış numunelerin sürtünme katsayıları uygulanmamışlara oranla daha yüksek değerlerde karşımıza çıkmıştır. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda akımsız Ni-B kaplamalara W katkısı ile daha düşük sürtünme katsayılarına ulaşılabildiğini söylemek doğru olacaktır.



Şekil 8.9 : Al₂O₃ top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

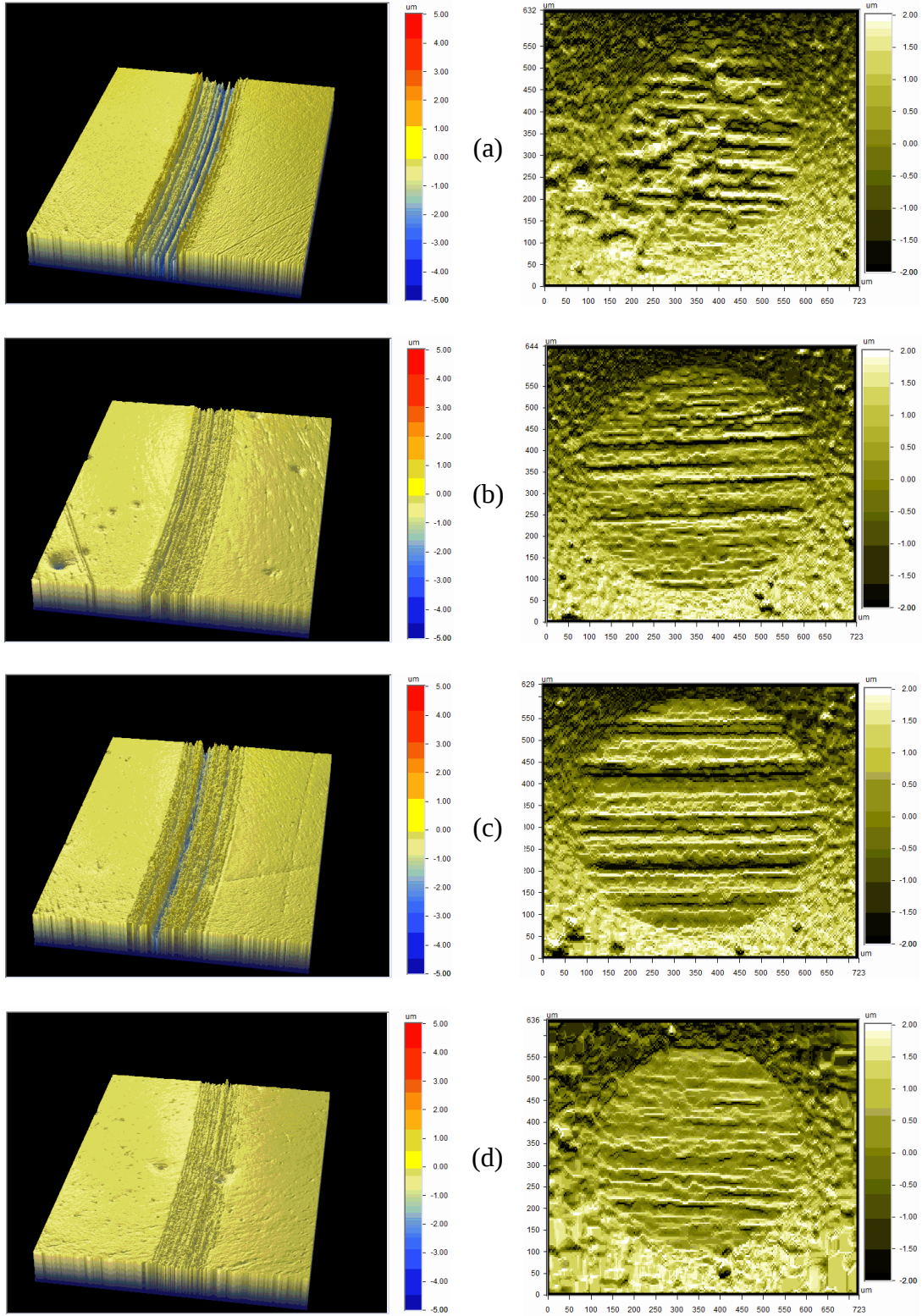


Şekil 8.10 : Al₂O₃ ve 440C toplar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.

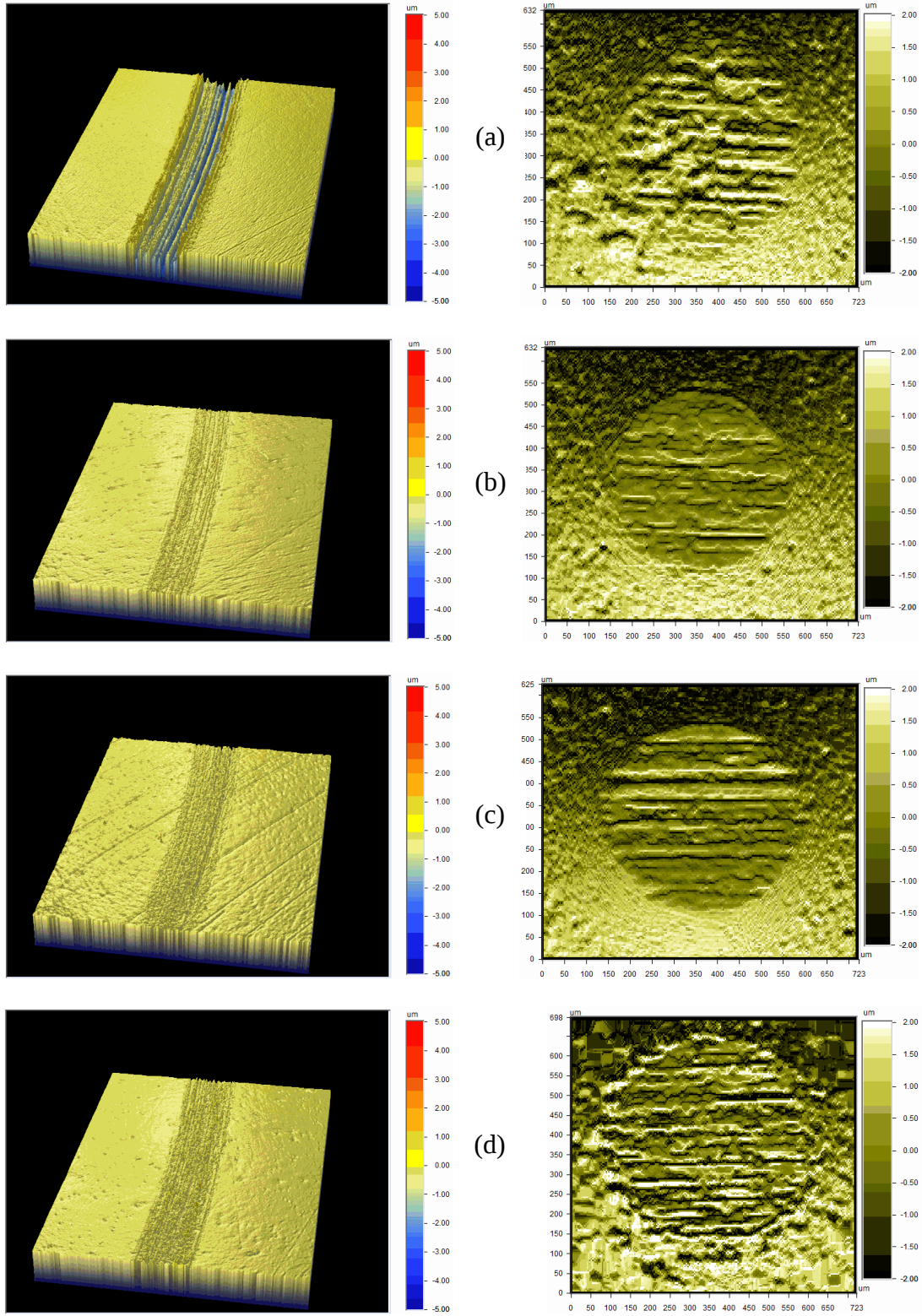
Kaplama ve top yüzeylerinin optik profilometre incelemeleri sonucu elde edilen görüntüleri Şekil 8.11 ve 8.12' de yer almaktadır. Ni-B ve Ni-W-B kaplı numunelerin yanında kaplama yapılmamış olan referans taban malzemenin yüzey görüntüleri kendi içlerinde kıyaslanmak amacıyla ayrı ayrı verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda akımsız Ni-B kaplamalarda en düşük aşınma miktarı 450 °C de ısıtılmış işlem görmüş olan numunede karşımıza çıkmaktadır. Al₂O₃ top yüzeylerindeki aşınmalar karşılaştırıldığında ise en düşük aşınma oranı yine 450 °C de ısıtılmış işlem görmüş olan numunede görülmüştür. Şekil 8.13' de yer alan kaplamaların aşınmalara bağlı iz derinliği değerleri incelendiğinde de yüzey aşınma miktarlarıyla paralel olarak en düşük iz derinliğine 450 °C de ısıtılmış işlem görmüş olan numunede rastlanmıştır. Bu kaplamanın sürtünme katsayısı değeri ısıtılmış işlem uygulanmamış olana göre belli bir miktar daha yüksek olsa da bu fark çok önemli bir değer olarak karşımıza çıkmamaktadır. Bu sonuçlar ışığında akımsız Ni-B kaplamalar arasında aşınma özellikleri açısından en iyi kaplamanın 450 °C de ısıtılmış işlem uygulanmış olan numune olduğu söylenilebilir.

Şekil 8.13 ve 8.14' te yer alan grafikler incelendiğinde, numune iz derinlikleri ve topların aşınma hacim miktarları değerlerine bağlı olarak akımsız Ni-W-B kaplamalar arasında en düşük iz derinliği ve en yüksek top aşınma miktarına sahip olan numunenin 450 °C' de ısıtılmış işlem uygulanmış olan kaplama olduğu karşımıza çıkmaktadır. Bu sonuçlar Ni-B kaplamalarda elde edilen sonuçlarla paralel olduğu için her iki kaplama için de 450 °C' de gerçekleştirilecek ısıtılmış işlem uygulaması sonrası aşınma derinliğinin diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha düşük bir

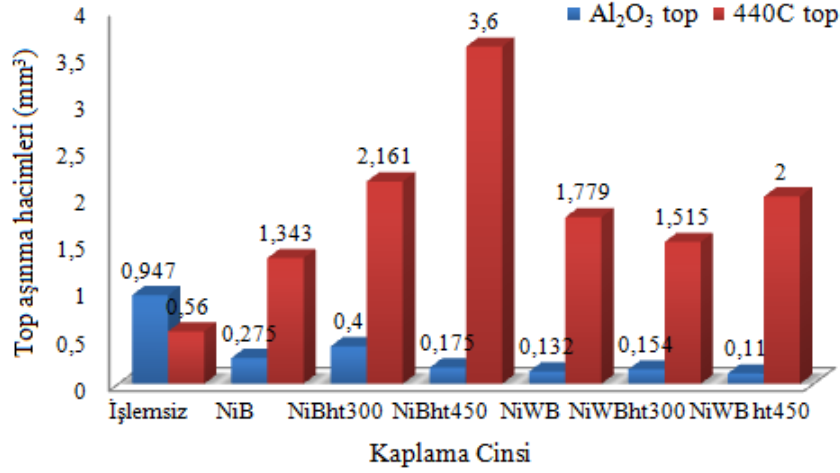
miktarda karşımıza çıkacağını söyleyebiliriz. Bu noktada artan ısı işlem sıcaklığıyla birlikte aşınma özelliklerinin iyileşmesinin nedeni olarak bu sıcaklıkta yapıda oluşan borür fazlarının etkisi gösterilebilir. Borür oluşumuyla yapının sertliğinin de artması karşı yüzey olan topların da diğer örneklere oranla daha fazla aşınmasına sebep olmuştur. Bunun dışında 300 °C' de ısı işlem gören numuneler ile herhangi bir ısı işlem görmeyen numunelerin aşınma özellikleri karşılaştırılacak olursa ısı işlem görmeyen numunelerde daha iyi sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu derecede gerçekleştirilen ısı işlemi 450 °C' de gerçekleştirilen gibi iyi yönde sonuç vermemesinin nedeni bu sıcaklıkta henüz borür fazlarının oluşmamış olması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 8.11 : Akımsız Ni-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve Al_2O_3 top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiB c) NiB ht300 d) NiB ht450.

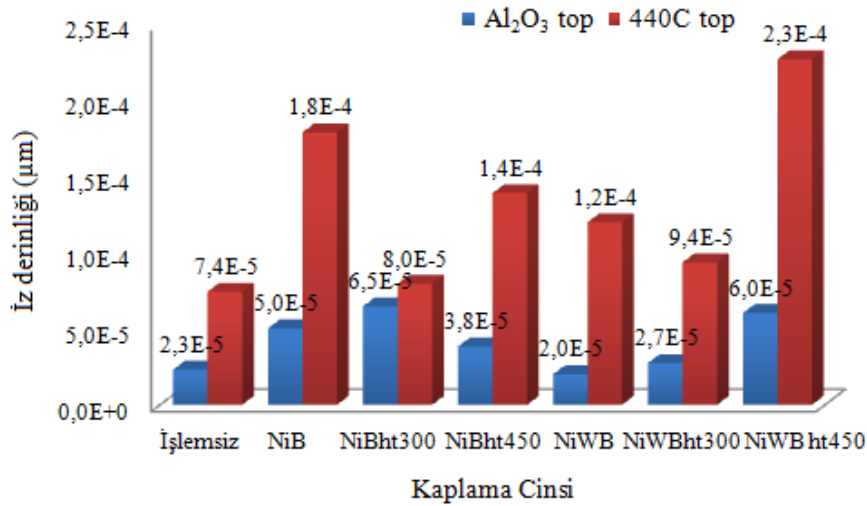


Şekil 8.12 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve Al_2O_3 top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiWB c) NiWB ht300 d) NiWB ht450.



Şekil 8.13 : Disk üzeri top deneyleri sırasında kaplamalarda meydana gelen iz derinlikleri. Al₂O₃

Akımsız Ni-B kaplamalara W katkısının aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisi elde edilen tüm verilerde açıkça görülmektedir. Aynı koşullar altında W katkısı ile elde edilen numunelerin karşı yüzey top aşınma hacimleri miktarlarına bakıldığında zaman Ni-B kaplamalara oranla daha düşük değerler karşımıza çıkmaktadır. Yine numune yüzeylerinde meydana gelen iz derinlikleri Ni-B kaplamalarla karşılaştırıldığında çok daha düşük miktarda aşınma gerçekleştiği görülmektedir. W katkısının aşınma özelliklerini iyileştirmesi W' ın yapıya girmesiyle oluşan katı eriyik sertleşmesinin bir sonucu olarak yorumlanabilir [21].

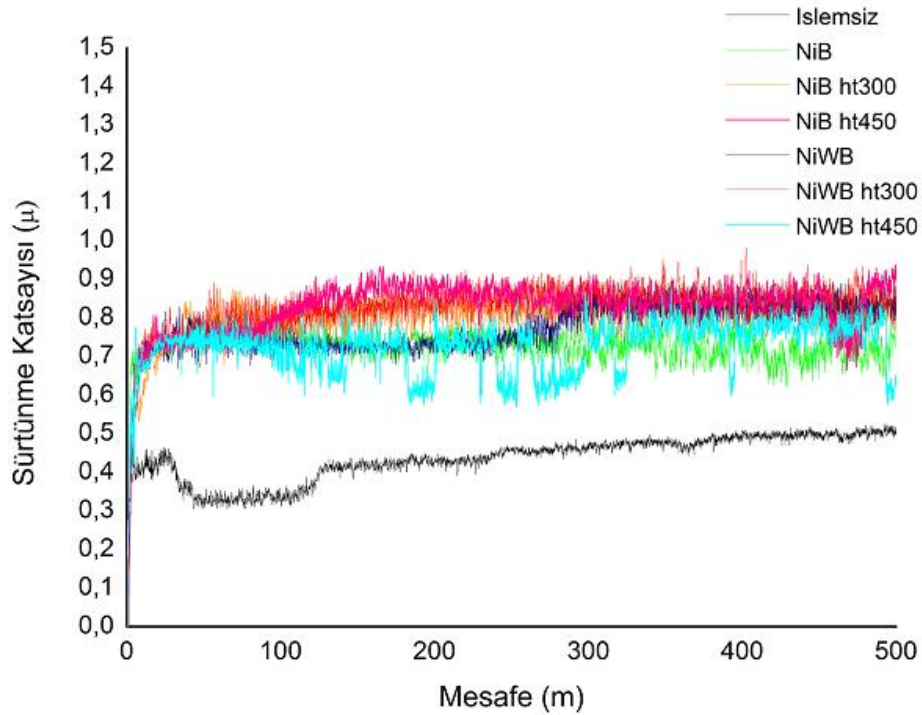


Şekil 8.14 : Disk üzeri top deneyleri sırasında toplarda meydana gelen aşınma miktarları.

8.4.2 440C top kullanılarak gerçekleştirilen disk üzeri top deney sonuçları

440C top ile gerçekleştirilen disk üzeri top aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 8.15' te ve bu sürtünme katsayılarının ortalama değerleri Şekil 8.10' da verilmiştir.

Akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamalara karşı kullanılan 440C topların aşınma davranışlarına bakıldığında (Şekil 8.16 ve 8.17) beklenildiği gibi Al_2O_3 toplardan daha fazla aşınma gözlenmiş ve kaplama yüzeylerinde çok daha belirgin aşınma izlerine rastlanmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak sürtünme katsayılarının artması da beklenen ve görülen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. 440C top kullanılan aşınma uygulamalarında hem numune hem de top yüzeylerinin aşınmasının, aynı zamanda yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmesinin sebebi topun döndürülmesi ile aşınan demirin hızla oksitlenerek abrasif karakterli demir oksitlere dönüşmesi ve bu oksitlerin yüzeyde aşındırıcı ek bir etken olarak karşımıza çıkması şeklinde belirtilebilir.



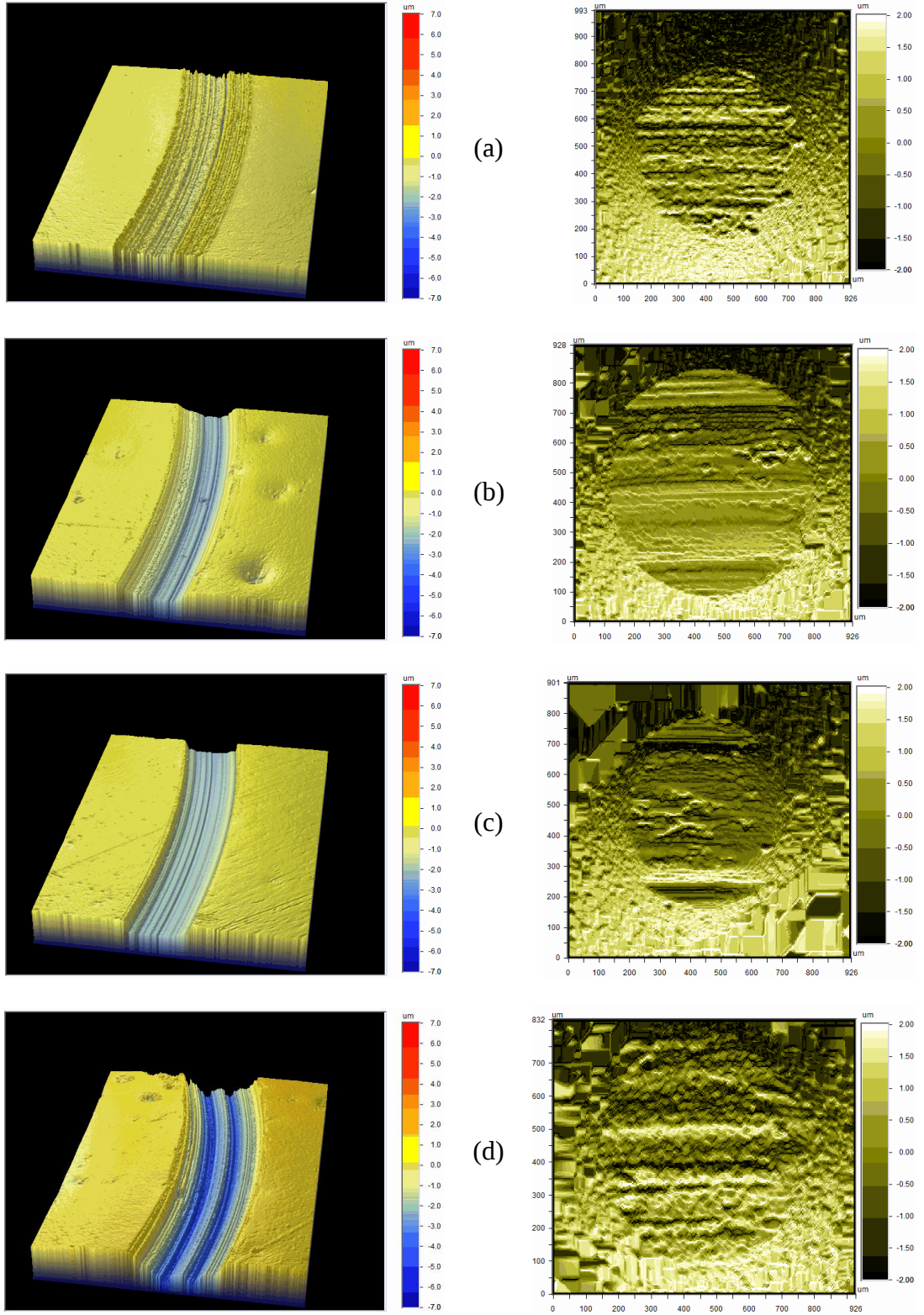
Şekil 8.15 : 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

Şekil 8.13 ve 8.14' de Al_2O_3 top ile gerçekleştirilen deneylerin verileri ile birlikte verilen 440C top aşınma hacimleri ve numune iz derinliği değerleri incelendiğinde Ni-B kaplamalarda artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte kaplama iz derinliklerinde de

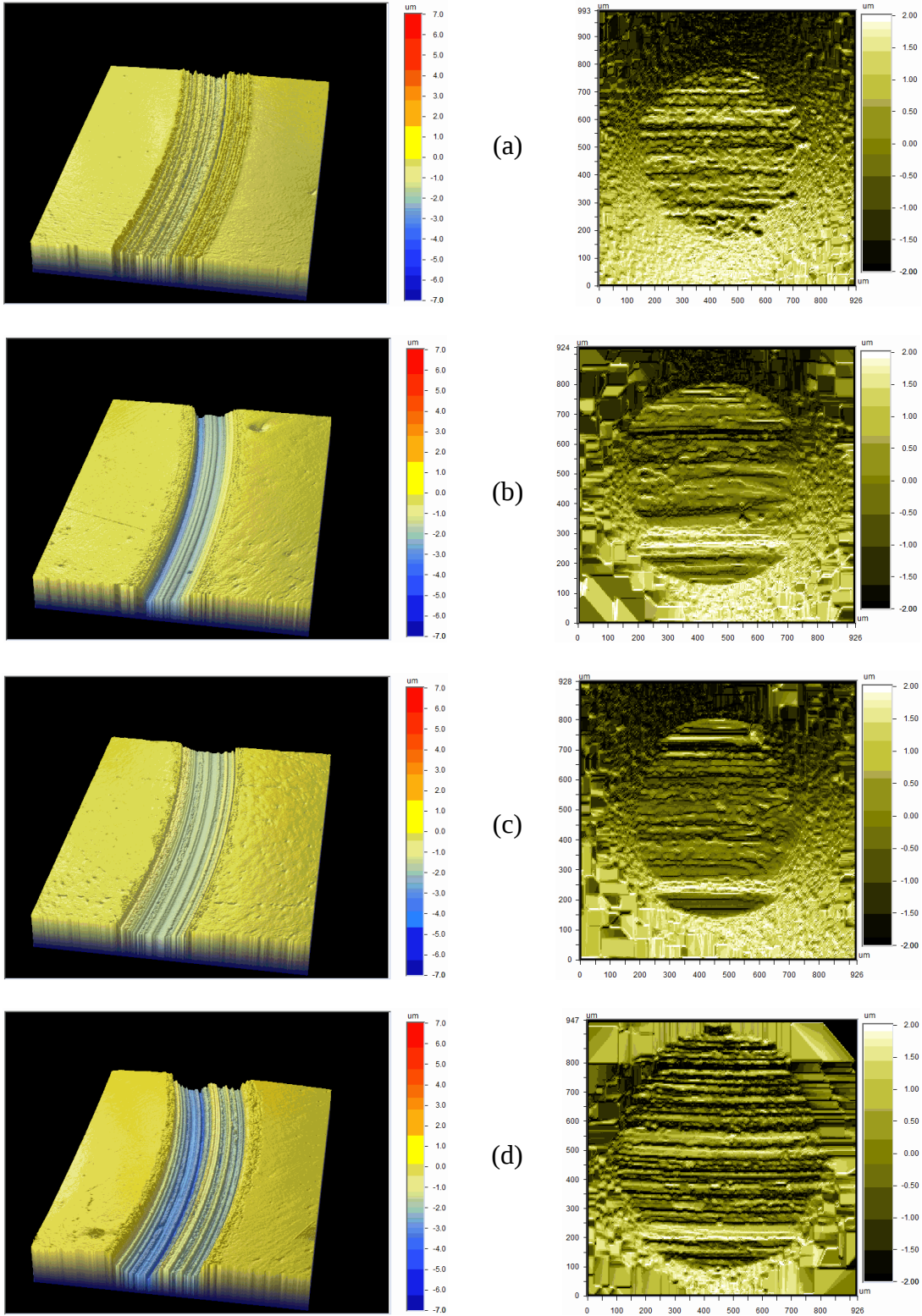
bir artış gözlenirken, top yüzeyinde meydana gelen aşınmalarda en yüksek miktar ısıtıl işlem uygulanmamış olan kaplamalarda karşımıza çıkmıştır.

Ni-W-B kaplamaların aşınma verilerine bakıldığında ise hem iz derinliklerinde hem de top aşınma hacimlerinde en düşük değerlerin 300 °C' de ısıtıl işlem gören numunede rastlanırken, bu numuneyi ısıtıl işlem uygulanmamış ve 450 °C' de ısıtıl işlem gören numune takip etmiştir.

Isıl işlem görmemiş olan numunelerde W katkısının kaplamalardaki aşınma derinliği açısından olumlu bir etkisi gözlenmezken, ısıtıl işlem görmüş olan kaplamalarda tam tersine W' ın aşınma üzerindeki olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Aynı şekilde ısıtıl işlem görmüş olan kaplamaların topu daha fazla aşındırdığı da görülmektedir. Bu veriler ışığında aşınma davranışı açısından en iyi sonuçların ısıtıl işlem görmemiş olan numunelerde görüldüğünü söylemek mümkün olacaktır. Ancak yukarıda da bahsedildiği gibi 440C toplarda meydana gelen oksit oluşumları göz önünde bulundurulduğunda daha genel ve sağlıklı bir fikir vermesi açısından Al₂O₃ top ile gerçekleştirilen deney sonuçlarının baz alınması daha doğru olacaktır.



Şekil 8.16 : Akımsız Ni-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve 440C top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiB c) NiB ht300 d) NiB ht450.



Şekil 8.17 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplama (Sol sütun) ve 440C top (Sağ sütun) yüzeyleri a) işlemsiz b) NiWB c) NiWB ht300 d) NiWB ht450.

9. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- Kullanılan ticari akımsız kaplama banyosu ile elde edilen Ni-B kaplamaların yanında bu banyoya 5 g/L sodyum tungstat ilavesi ile akımsız Ni-W-B kaplamaların da elde edilebileceği gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda gösterilmiştir.
- Ni-B kaplamalardaki % B içeriğinin saptanması eldeki imkanlar doğrultusunda mümkün olmadığı için bu noktada ticari banyonun optimum uygulama koşulları altında elde edilen kaplamaların içeriğinde % 0,5 B olacağı verisi baz alınmıştır. Gerçekleştirilen GDO-ES analizleri sonucunda Ni-W-B kaplamalardaki B içeriğinin Ni-B kaplamalara oranla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu karşılaştırmaya dayanarak W içerikli kaplamalardaki % B miktarının 0,5' den küçük olduğunu söylemek mümkün olacaktır. Kaplamalardaki W katkısının % B oranını azalttığı ifade edilebilecek bir diğer sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Ni-W-B kaplamaların XRD paternlerinde elde edilen pik kaymaları baz alınarak Vegard kanunu yardımı ile hesaplanan % W miktarı at. % 0,3819, ağı. % 1,21 olarak belirlenmiştir. Kaplamaların % B ve % W içeriklerinin çalışma kapsamında uygulanan farklı parametre değişimleri altında çok fazla değişim göstermediği yine GDO-ES analizleri sonucunda görülmektedir.
- Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların elde edilmesinde kullanılan kaplama banyosunun pH ve sıcaklık değerlerinin kaplama kalınlıkları ve sertlikleri üzerindeki etkileri bu parametrelerde çeşitli değişiklikler gerçekleştirilerek elde edilen kaplamalar üzerinde incelenmiştir. Bu incelemeler doğrultusunda öncelikli olarak aynı şartlar altında elde edilen W katkılı numunelerde kaplama kalınlıklarının Ni-B' lu kaplamaların kalınlıklarına oranla daha yüksek olduğu gözlenirken sertlik değerlerinde W katkısı ile beklenen artış elde edilememiştir. Bu sonuçlara dayanarak W katkısının kaplama kalınlığını arttırıcı bir etkisi olduğunu söylemek doğru olacaktır. Farklı pH ve sıcaklık değerleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda ise her iki kaplama türünde de artan pH ve sıcaklık ile birlikte kaplama

kalınlıkların arttığı görülmüştür ancak yine kaplamaların sertlik değerlerinde bu parametrelere bağlı bir değişim gözlenmemiştir.

- Ni-B ve Ni-W-B kaplama örneklerinin 300, 400 ve 450 °C' lerde gerçekleştirilen ısıtıl işlem uygulamaları ile kaplamaların kristalizasyon davranışları incelenmiştir. Isıtıl işlem uygulanmamış haldeki her iki kaplamanın da XRD analizleri sonucunda amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalara 300 °C' de uygulanan ısıtıl işlem sonucunda amorf yapının korunduğu, bunun yanında Ni (111) pikinin şiddetini arttığı ve diğer Ni piklerinin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 400 ve 450 °C' de gerçekleştirilen ısıtıl işlemler sonucu ortaya çıkan piklerde ise Ni tamamen kristalin bir fazda karşımıza çıkarken bunun yanında Ni₃B ve Ni₂B oluşumları gözlemlenmiştir. Akımsız Ni-W-B kaplamalara uygulanan ısıtıl işlemler sonucunda elde edilen sonuçlar da Ni-B sistemine temel olarak benzer olmakla birlikte borürlerin çökelme sıcaklığı konusunda farklılık göstermektedir. Akımsız Ni-B kaplamalarda 400 °C sonrasında oluşan Ni₃B ve Ni₂B fazlarına Ni-W-B sisteminde ancak 450 °C' de rastlanmaktadır. Bu durumda kaplamalardaki W katkısının ısıtıl işlem esnasındaki faz dönüşümü sırasında borür bileşiklerinin çökmesini geciktirdiğini söylemek doğru olacaktır.
- Scherrer formülüne göre hesaplanan tane boyutlarında artan ısıtıl işlem sıcaklığı ile birlikte tane boyutunun arttığı görülmüştür. Ni-W-B kaplamalar için hesaplanan tane boyutu değerlerinin 400 °C' de ısıtıl işlem gören numune haricinde Ni-B' lu kaplamalara oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu verilere dayanarak W katkısının yapıda tane boyutu küçülmesine neden olduğu söylenilebilir. 400 °C' de karşımıza çıkan istisnai durum, bu sıcaklıkta uygulanan ısıtıl işlemler sonucunda Ni-B' lu kaplamalarda oluşmaya başlayan borür yapılarının, Ni-W-B' lu kaplamalarda oluşumunun henüz gözlenmemesine, dolayısıyla Ni-B sisteminde oluşan borürlerin tane büyümesine etkisi ile ilişkilendirilerek açıklanabilir. Tane boyutu değerlerindeki artışlar her iki kaplama için de özellikle 450 °C' de ısıtıl işlem gören örneklerde belirgin şekilde görülmektedir. Bu sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanan Ni-B kaplamanın tane boyutu 46,41 nm iken, Ni-W-B kaplamalarda bu değer 51,27 nm olarak karşımıza çıkmaktadır.
- Artan ısıtıl işlem sıcaklıkları ile birlikte değişimi gözlenen bir diğer özellik kaplamaların sertlik değerleridir. Isıtıl işlem uygulanmayan her iki kaplamanın sertliği 695±10 HV civarında iken bu değer 300 °C' lik ısıtıl işlem sonrası 945±12

HV, 400 °C' lik ısıtıl işlem sonrasında 1040±15 HV ve 450 °C' lik ısıtıl işlem sonrası 740±15 HV olarak kaydedilmiştir. Sertlik değerlerinde 400 °C' lik ısıtıl işlem sıcaklığına kadar görülen artışlar oluşan Ni₂B ve Ni₃B fazlarının etkisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu fazların oluşumu XRD analizleri ile de gösterilmiştir. 450 °C' de gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrasında sertlik değerlerinde meydana gelen ani düşüşün nedeni olarak ise artan ısıtıl işlem sıcaklığı sonrasında Ni₃B parçacıklarının konglomerasyonu sonucu sertleşme bölgelerinin azalması, tane boyutunun artması ve nikel matrisinin yeniden kristallenmesi gösterilmiştir.

- Kaplamaların tribolojik davranışları, Al₂O₃ ve 440C topraklar kullanılarak iki grup altında gerçekleştirilen disk üzeri top deneyleri ve yüzeylerin optik profilometre incelemeleri yardımıyla irdelenmiştir. 440C topraklarla gerçekleştirilen aşınma deneylerinde meydana gelen oksit oluşumları göz önünde bulundurulduğunda, kaplamaların aşınma davranışlarının W katkısı ile gösterdiği değişimleri daha genel ve sağlıklı bir şekilde inceleyebilmek açısından Al₂O₃ top ile gerçekleştirilen deney sonuçları daha bilgilendirici olmuştur. Al₂O₃ top ile uygulanan aşınma deneyleri sonucunda W katkılı numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin Ni-B kaplamalara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. En iyi sürtünme katsayısı değerine ısıtıl işlem uygulanmamış olan Ni-W-B kaplamalı numunede rastlanmıştır (0,361). Ni-B kaplamalar arasında en iyi sürtünme katsayısının elde edildiği kaplama ise yine ısıtıl işlem uygulanmamış olan numunedir (0,398). Hem Ni-B hem Ni-W-B kaplamalarda ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin sürtünme katsayıları uygulanmamışlara oranla daha yüksek değerlerde karşımıza çıkmıştır. Tüm bu veriler ışığında akımsız Ni-B kaplamalara W katkısı ile daha düşük sürtünme katsayılarına ulaşılabildiği görülmektedir. Bunun yanında akımsız Ni-B kaplamalara W katkısının aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisi elde edilen tüm verilerde açıkça görülmektedir. Aynı koşullar altında elde edilen Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların karşı yüzey top aşınma hacim miktarları kıyaslandığında W katkılı numunelerde bu değerlerin daha düşük olduğu görülmüştür. Aşınmaya bağlı olarak numune yüzeylerinde oluşan iz derinliklerine bakıldığında zaman yine benzer şekilde W katkılı numunelerde bu derinlikler daha düşük miktarlarda karşımıza çıkmaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen aşınma deneylerinin verileri göz önünde bulundurulduğunda, W katkısının kaplamanın aşınma davranışını önemli ölçüde

iyileştirdiği ortaya konulmuştur ve bu iyileşme, W' in yapıya girmesiyle oluşan katı eriyik sertleşmesinin bir sonucu şeklinde yorumlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Riedel, W.**, 1989. *Electroless Nickel Plating*, Finishing Publications Ltd. England.
- [2] **Çakır, A. F.**, 2001 Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları, *Yüzey İşlemler*, **98**, pp. 76-83.
- [3] **Barnstead, M. and Morcos, B.**, (2010). Electroless Nickel Plating, *Products Finishing Directory*, MacDermid, Inc. CT, USA. Retrieved November 16, 2009, from <http://www.pfonline.com/articles/pfdbarnstead01.html>.
- [4] **Bellemare, R. and Vignati, P.**, (2000). Electroless Nickel: Deposit Properties, Specifications and Applications, *Products Finishing Directory*, OMG Fidelity, Inc., New Jersey, USA. Retrieved November 13, 2009, from <http://www.pfonline.com/articles/pfd0024.html>.
- [5] **Sisti, M. and Ruffini, A.**, (2005). Electroless Nickel: Technology, Properties and Applications, *Products Finishing Directory*, Sirius Technology, Inc., Oriskany, NY, USA. Retrieved December 11, 2009, from <http://www.pfonline.com/articles/pfd0507.html>.
- [6] **Baudrand, D. W.**, 1994. Electroless Nickel Plating, *ASM Metals Handbook*, **5**, pp. 442-449.
- [7] **Mallory, G. O. and Hadju J. B.**, 1990. *Electroless plating: fundamentals and applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, New York, USA.
- [8] **Newby, K. R.**, 1994. Industrial (Hard) Chromium Plating, *ASM Metals Handbook*, **5**, pp. 684-687.
- [9] **Sevenson, E.**, 2006. *DuraChrome Hard Chromium Plating*, Plating Resources, Inc. Florida, USA.
- [10] **Url-1** <<http://www.newmoa.org>> alındığı tarih 16.04.2010.
- [11] **Shanin, G. E.**, 2009. Comparison of Electroless Nickel & Functional Chromium, *SUR/FIN 2009 Technical Conference*, Louisville, KY, USA, June 16-17.
- [12] **Agarwala, R. C. and Agarwala V.**, 2003. Electroless alloy/composite coatings: A review, *Sadhana*, **28**, Parts 3 & 4, pp. 475–493.
- [13] **Lassner, E. and Schubert, W.**, 1999. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. Springer, New York, USA.
- [14] **Tsai Y., Wu F., Chen Y., Peng P., Duh J. and Tsai S.**, 2001. Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits, *Surface and Coatings Technology*, **146 –147**, 502–507.

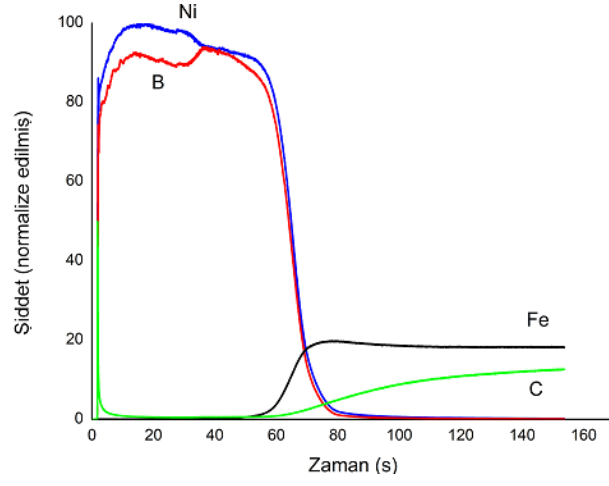
- [15] **Valova, E., Armyanov, S., Franquet, A., Hubin, A., Steehaunt, O., Delplancke J-L. and Vereecken J.** 2001. Electroless deposited Ni-Re-P, Ni-W-P and Ni-Re-W-P alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 1367–1372.
- [16] **Balaraju, J. N. and Rajam, K.S.,** 2005. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys, *Surface & Coatings Technology*, **195**, 154– 161.
- [17] **Palaniappa, M. and Seshadri, S. K.,** 2007. Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni-P and Ni-W-P deposits, *Materials Science and Engineering*, **460–461**, 638–644.
- [18] **Balaraju, J. N., Jahan, S. M., Anandan, C. and Rajam, K. S.,** 2006. Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 4885 – 4890.
- [19] **Hu, Y. J., Wang, T. X., Meng, J. L. and Rao, Q. Y.,** 2006. Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni W-P on aluminium alloy, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 988–992.
- [20] **Zhang, W.X., Huang, N., He, J.G., Jiang, Z.H., Jiang, Q. and Lian, J.S.,** 2007. Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, **253**, 5116–5121.
- [21] **Palaniappa, M. and Seshadri S. K.,** 2008. Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings, *Wear*, **265**, 735–740.
- [22] **Szczygiel B., Turkiewicz, A. and 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 & Coatings Technology*, **202**, 1904–1910.
- [23] **Hu, Y. J., Ling, X. and Ji-Long, M.,** 2007. Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni-W-P plating on aluminium alloy, *Applied Surface Science*, **253**, 5029–5034.
- [24] **Drovosekov, A. B., Ivanov, M. V., Krutskikh, V. M., Lubnin, E. N. and Polukarov, Y. M** 2005. Chemically Deposited Ni-W-B Coatings: Composition, Structure, and Properties, *Protection of Metals*, **41**, pp. 55–62, Translated from *Zashchita Metallov*, **41**, 2005, pp. 61–68.
- [25] **Osaka T., Takano, N., Kurokawa, T., Kaneko, T. and Ueno, K.,** 2003. Characterization of chemically-deposited NiB and NiWB thin films as a capping layer for ULSI application, *Surface and Coatings Technology*, **169–170**, 124–127.
- [26] **Duhin A., Sverdlov Y. and Feldman Y.,** 2008. Electroless deposition of NiWB alloy on p-type Si (100) for NiSi contact metallization, *Electrochimica Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2009.01.062.
- [27] **Url-2** <<http://www.classicplating.com>> alındığı tarih 06.03.2010.
- [28] **Massalski, T. B. and Okamoto, H.,** 1990. *Binary alloy phase diagrams*, ASM International, **3**, pp. 509, 2835.

- [29] **Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K.,** 2005. Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, *Surface & Coatings Technology*, **190**, 115– 121.
- [30] **Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K.,** 2004. Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits, *Journal of Alloys and Compounds*, **365**, 197–205.
- [31] **Li, Z., Chen, Z., Liu, S., Zheng, F. and Dai, A.,** 2008. Corrosion and wear properties of electroless Ni-P plating layer on AZ91D magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**, 819-824.
- [32] **Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K.,** 2005. Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, *Surface & Coatings Technology*, **190**, 115– 121.
- [33] **Dervos, C.T., Novakovic, J. and Vassiliou, P.,** 2004. Vacuum heat treatment of electroless Ni–B coatings, *Materials Letters*, **58**, 619– 623.
- [34] **Gawrilov, G. G.,** 1979. *Chemical Nickel Plating*, Portcullis Press, Redhill, England.
- [35] **Baskara, I., Sakthi Kumar, R., Sankara Narayanan, T. S. N. and Stephen, A.,** 2006. Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 6888–6894.
- [36] **Sankara Narayanan, T. S. N., Stephen, A. and Guruskanthanb, S.,** 2004. Electroless Ni–Co–B ternary alloy deposits: preparation and characteristics, *Surface and Coatings Technology*, **179**, 56–62.
- [37] **Saito, T., Sato, E., Matsuoka, M. and 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**, 559-563.
- [38] **Url - 3** <<http://en.wikipedia.org> > alındığı tarih 21.03.2010.
- [39] **Schuh, C. A., Nieh, T. G. and Iwasaki, H.,** 2003. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni, *Acta Materialia*, **51**, 431–443.
- [40] **Wu, Y., Chang, D., Kim, D. and Kwon, S.,** 2003. Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni–W alloy coating, *Surface and Coatings Technology*, **173**, 259–264.
- [41] **Yamasaki, T., SchloBmacher, P., Ehrlich, K. and Ogino, Y.,** 1998. Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization, *Nanostructured Materials*, **10**, No. 3. pp. 375-388.
- [42] **Yamasaki, T.,** 2001. High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviours during grain growth, *Scripta mater*, **44**, 1497–1502.
- [43] **Sriraman, K.R., Raman, S. and Seshadri, S.K.,** 2007. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys, *Materials Science and Engineering*, **460–461**, 39–45.

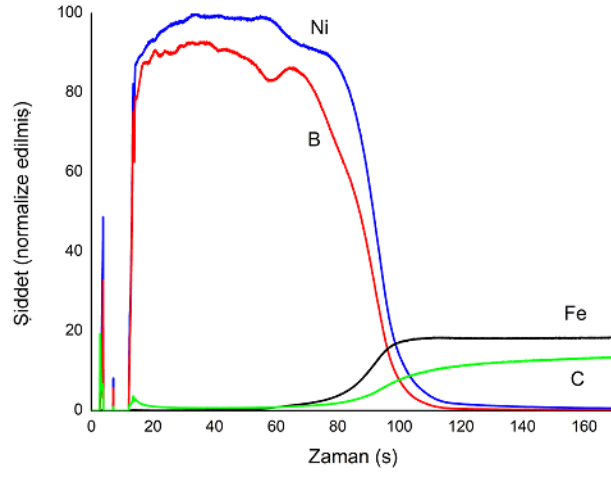
- [44] **Sriraman, K.R., Raman, S. and Seshadri, S.K.**, 2005. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys, *Materials Science and Engineering*, **418**, 303–311.
- [45] **Królikowski A., Płońska E., Ostrowski A., Donten M. and Stojek Z.**, 2009. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**, 263–275.
- [46] **Antonelli, S. B., Allen, T. L., Johnson, D. C. and Dubin, V. M.**, 2006. Determining the Role of W in Suppressing Crystallization of Electroless Ni–W–P Films, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, 46-49.

EKLER

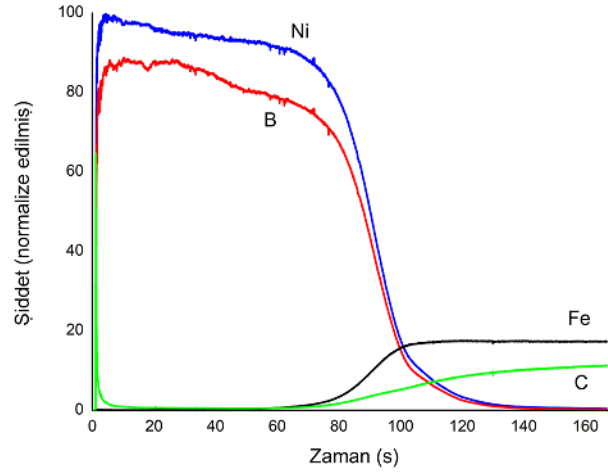
Ek A : Farklı parametreler altında elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-W-B kaplamaların GDO-ES analizleri



(a)

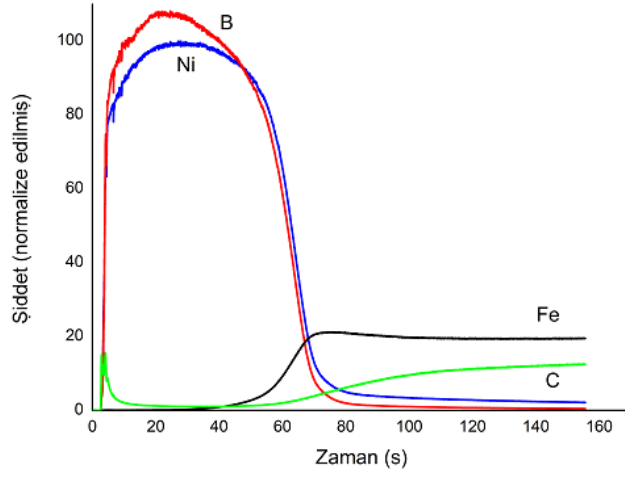


(b)

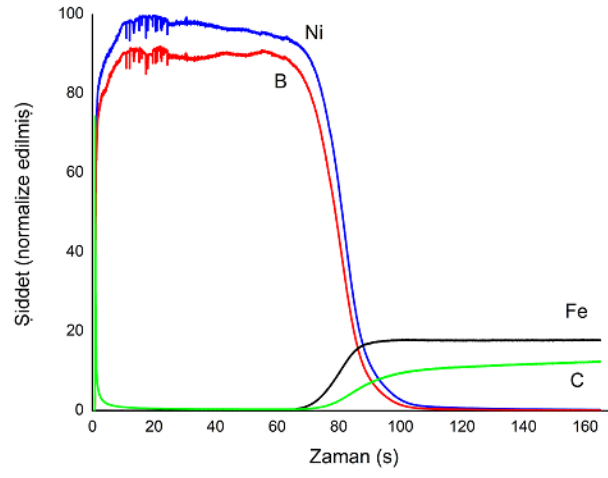


(c)

Şekil A.1 : Akımsız Ni-B kaplamaların farklı parametreler etkisi altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 7, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.5, 60°C (e) pH 6.5, 70°C.

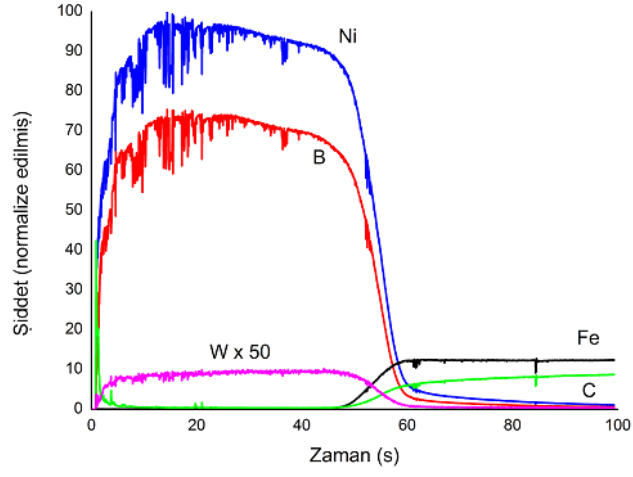


(d)

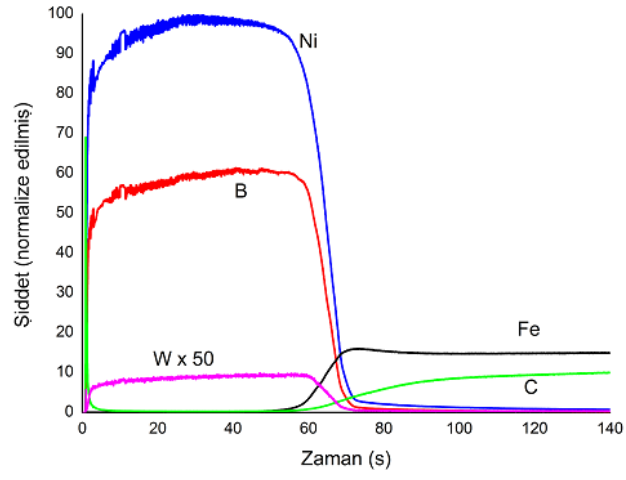


(e)

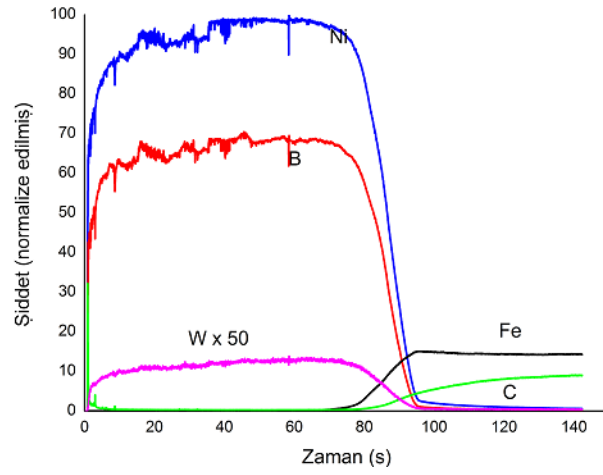
Şekil A.1 (devam) : Akımsız Ni-B kaplamaların farklı parametreler etkisi altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 7, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.5, 60°C (e) pH 6.5, 70°C.



(a)

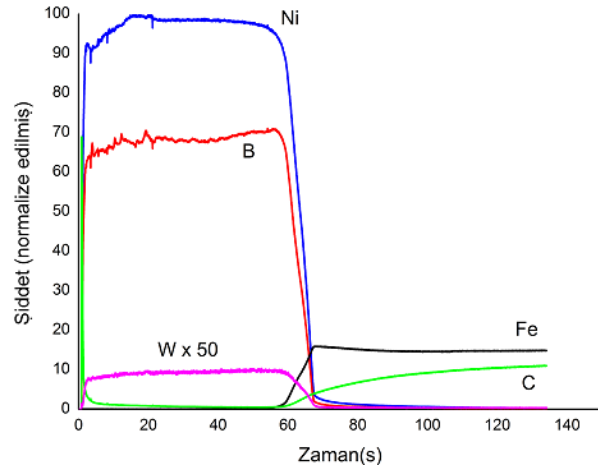


(b)

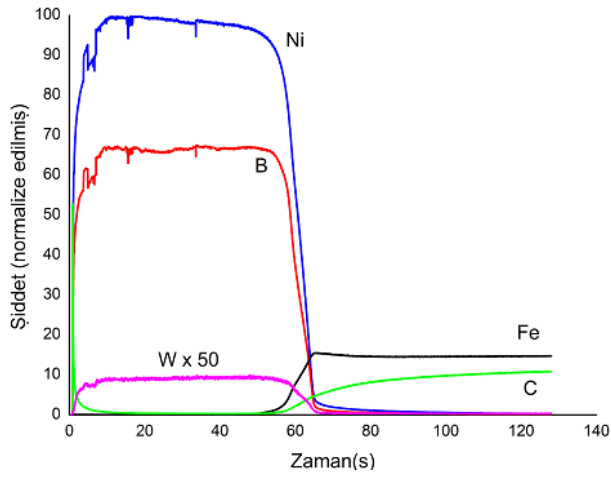


(c)

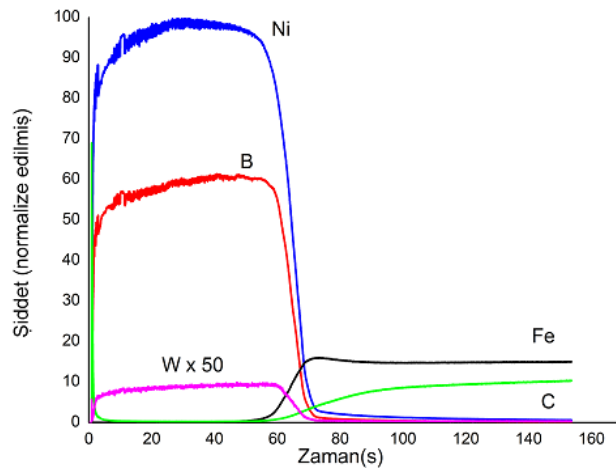
Şekil A.2 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı kaplama sıcaklıkları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6.5, 60°C (b) pH 6.5, 65°C (c) pH 6.5, 70°C.



(a)

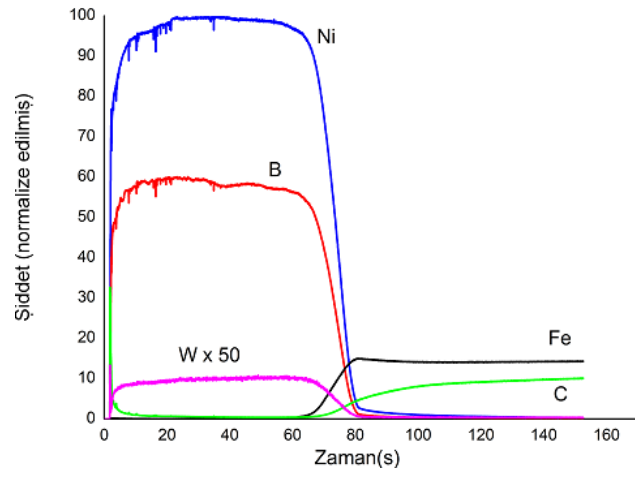


(b)

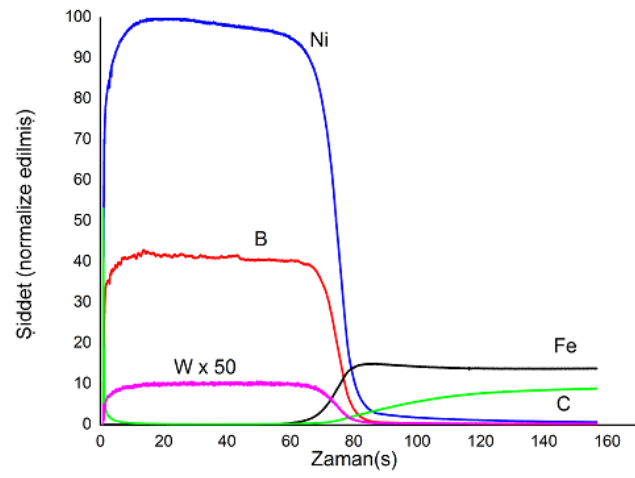


(c)

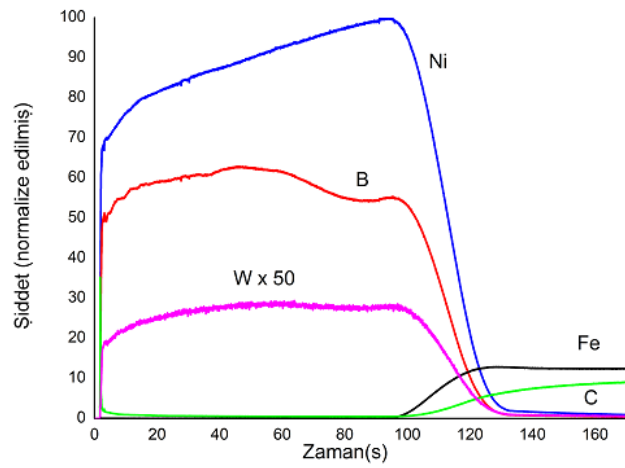
Şekil A.3 : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı banyo pH' ları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 6.25, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.75, 65°C (e) pH 7, 65°C (f) pH 7.25, 65°C (g) pH 7.5, 65°C.



(d)

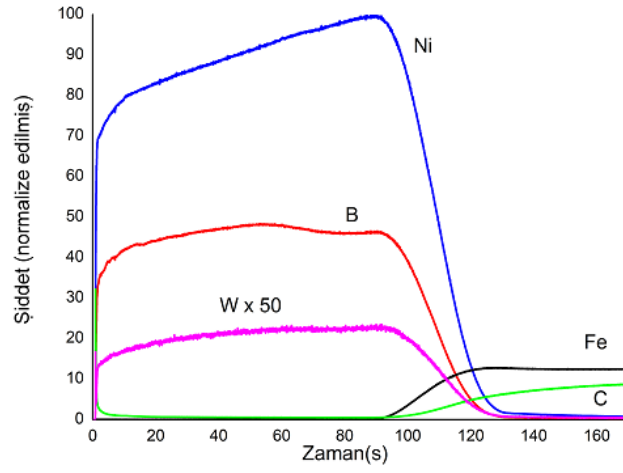


(e)



(f)

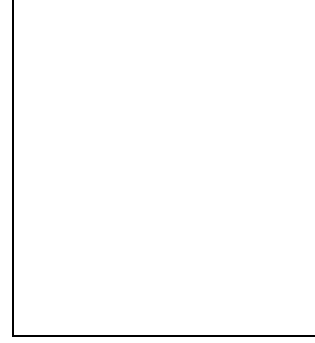
Şekil A.3 (devam) : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı banyo pH' ları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 6.25, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.75, 65°C (e) pH 7, 65°C (f) pH 7.25, 65°C (g) pH 7.5, 65°C.



(g)

Şekil A.3 (devam) : Akımsız Ni-W-B kaplamaların farklı banyo pH' ları altında elde edilen derinliğe bağlı kalitatif dağılım grafikleri (a) pH 6, 65°C (b) pH 6.25, 65°C (c) pH 6.5, 65°C (d) pH 6.75, 65°C (e) pH 7, 65°C (f) pH 7.25, 65°C (g) pH 7.5, 65°C.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Sinem ERASLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Orhangazi-Bursa, 16.11.1985

Adres: İTÜ Ayazağa Kampüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği

Yayın Listesi:

- **Eraslan, S.**, Sezgin, A., Paşaoğlu, D. I., Aypar A., Kılıç, Y., 2008. Can Plants Synthesize Precursors for Nanoparticle Production?, *IV. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, İstanbul, Türkiye, 9-13 Haziran.