

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ ELEKTROLİTİK
DALDIRMA YÖNTEMİYLE Ni-Ni_xB VE Ni-Ni_xB-Al₂O₃
KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Eray ABAKAY

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Uğur ŞEN**

Aralık 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZ91D MAGNEZYUM ALAŞIMININ ELEKTROLİTİK
DALDIRMA YÖNTEMİYLE Ni-Ni_xB VE Ni-Ni_xB-Al₂O₃
KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Eray ABAKAY

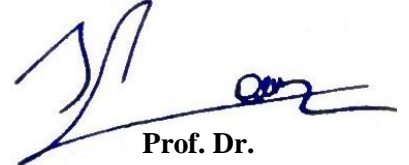
**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 03.12.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Muzaffer ZEREN
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Uğur ŞEN
Üye**



**Prof. Dr.
S. Can KURNAZ
Üye**

**Prof. Dr.
İlkay ŞİŞMAN
Üye**



**Prof. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye**



BEYAN

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

Eray ABAKAY

03.12.2019

TEŞEKKÜR

Öncelikle hayatımın ilk gününden bugüne kadar eğitilmiş ve donanımlı bir birey olabilmem için ellerinden gelen her şeyi yapan aileme, çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan ve desteğini hiç esirgemeyen eşim Öznur'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hem yüksek lisans hem de doktora eğitimim boyunca danışmanlığımı yapan, beraber birçok akademik çalışma yapma imkanı bulduğum, çalışmalarım süresince yönlendimeleriyle yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları ve tez yazım süreci içerisinde değerli bilgilerini, tecrübelerini ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e, tanıştığımız günden beri arkadaşlığını, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Gör. Özgür CEVHER'e ve yaklaşık 7 yıldır ailesi içerisinde araştırma görevlisi olarak yer aldığım ve desteklerini esirgemeyen bütün Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Magnezyum ve Alaşımaları	3
2.1.1. Magnezyum üretimi	8
2.1.2. Magnezyum ve alaşımlarının standardizasyonu	10
2.1.3. Ürün şekilleri	11
2.1.4. Ticari alaşım sistemleri	12
2.1.5. Alaşım elementi ilavesinin etkileri ve uygulaması	13
2.1.6. Magnezyum alaşımlarının temel dezavantajları	16
2.1.7. Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları	20
2.2. Magnezyum Alaşımlarının Kaplanması	27
2.2.1. Kimyasal dönüşümlü kaplamalar	28
2.2.2. Fiziksel buhar biriktirme	29

2.2.3. Difüzyonel kaplamalar	29
2.2.4. Mikro ark oksidasyon	30
2.2.5. Elektrolitik kaplamalar	31
2.3. Magnezyum ve Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Kaplanması	33
2.3.1. Elektrolitik kaplama işlemi	33
2.3.2. Magnezyum ve alaşımlarının akımsız kaplanmasına yönelik ön işlemler.....	34
2.3.3. Nikel bor kaplama işlemi öncesi ön kaplamalar	37
2.3.4. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar	41
2.3.5. Termodinamik ve kinetik şartlar.....	42
2.3.6. Ni-B kaplama banyo bileşenleri	46
2.3.7. Akımsız nikel bor kaplama banyoları	49
2.3.8. Nikel Bor Nanokompozit Kaplamalar	50
2.4. Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri	51
2.4.1. Fiziksel özellikler	52
2.4.2. Mikroyapı	52
2.4.3. Yoğunluk	53
2.4.4. Ergime Sıcaklığı	53
2.4.5. Elektrik direnci	53
2.4.6. Mekanik özellikler	53
2.6.7. Aşınma dayanımı ve sürtünme özellikleri	55
2.6.8. Korozyon dayanımı	57

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
3.1. Altlık Malzemelerin Seçimi ve Hazırlanması	60
3.2. Kimyasal Yüzey Hazırlama İşlemleri	62
3.2.1. Alkali temizleme	62
3.2.2. Asidik temizleme	62
3.2.3. Flor aktivasyonu	63
3.3. Kaplama İşlemleri	63
3.3.1. Nikel fosfor kaplama işlemi	63

3.3.2. Ni-B ve Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplama işlemleri	64
3.4. Yüzey Karakterizasyon İşlemleri	66
3.4.1. Mikroyapı incelemeleri	66
3.4.2. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri	67
3.4.3. Temas açısı ölçümleri.....	67
3.5. Faz Analizleri	67
3.6. Sertlik Ölçümleri	68
3.7. Aşınma Deneyleleri	69
3.8. Korozyon Deneyleleri	72
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	74
4.1. Yüzey Karakterizasyon İşlemleri	74
4.1.1. Yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi	74
4.1.2. Kaplama pürüzlülüğü ölçümleri	90
4.1.3. Yüzey temas açısı ölçümleri	94
4.1.4. Kaplama kalınlığı ölçümleri	99
4.2. Faz Analizleri	99
4.3. Sertlik Ölçümleri	105
4.4. Aşınma Davranışları	109
4.4.1. Sürtünme özellikleri	109
4.4.2. Aşınan yüzeylerin karakterizasyonu	119
4.4.3. Ni-B ve Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamaların aşınma dayanımları	130
4.5. Ni-B ve Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamaların korozyon özellikleri	133
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	140
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ	161

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
CNT	: Karbon nano tüp
DC	: Direkt akım
DEAB	: N-dietil amino borat
DMAB	: N-dimetil amino borat
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
F	: Faraday sabiti
FWHM	: Pik yarı y�ksekl�k genişliği
HE	: Hidrojen oluşumu
HSP	: Hegzagonal sıkı paket
I_D	: Birikim akımı
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
KYM	: Kübik yüzey merkez
MAO	: Mikro ark oksidasyon
NDE	: Nadir toprak elementleri
NFE	: Negatif fark etkisi
Ni-B	: Nikel bor
Ni-P	: Nikel fosfor
OCP	: Açık devre potansiyeli
PC	: Pulslu akım
PEO	: Plazma elektrolitik oksidasyon
PTFE	: Polytetrafluoroethylene
PVD	: Fiziksel buhar birikirme

R_a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
R_z	: En büyük profil yüksekliği
SCE	: Doygun referans elektrot
SDS	: Sodyum lauril sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
U	: Potansiyel
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
ΔG	: Serbest enerji



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. 2002-2014 Yılları Arası Dünya Magnezyum Üretim Miktarı (A.B.D. üretimi hariç)	6
Şekil 2.2. 2015 yılı için batı ülkelerinde magnezyum tüketim oranları (toplam 820 bin ton)	7
Şekil 2.3. Mg-H ₂ O Sisteminin Pourbaix Diyagramı	18
Şekil 2.4. Karışık potansiyelin belirlenmesi ve birikme akımında metalin katalitik aktivitesinin etkisi	45
Şekil 2.5. Ni-B ikili denge diyagramı	55
Şekil 3.1. Deneysel kullanımların şematik görünümü	61
Şekil 3.2. Al-Mg ikili denge diyagramı	62
Şekil 3.3. Ni-B ve Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplama işlemleri için uygulanan ön işlemlere ait banyolar	64
Şekil 3.4. Aşınma deneylerinde kullanılan ASTM G133-05'e uygun imal edilmiş ball-on-disc test cihazı	70
Şekil 3.5. Deneysel kullanımların yatay korozyon hücresi	72
Şekil 4.1. (a) Döküm halinde ve (b) çözeltiye alınmış ve (c) yaşlandırılmış AZ91D alaşımının kesit SEM görüntüsü	75
Şekil 4.2. (a) Alkali işlem uygulanmış ve (b) asidik işlem uygulanmış AZ91D alaşımının yüzey SEM görüntüsü	76
Şekil 4.3. Oda sıcaklığında 15 dakika süre ile flor aktivasyonu uygulanmış AZ91D alaşımının yüzey SEM görüntüsü	77
Şekil 4.4. Ni-P kaplanmış AZ91D alaşımının (a) düşük ve (b) yüksek büyütmede yüzey SEM görüntüsü	78
Şekil 4.5. 90 °C sıcaklıkta 1 saat süre Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımının (a) 1000 ve (b) 10000 büyütmede yüzey SEM görüntüleri.....	78

Şekil 4.6. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 20, 40, 60 ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait yüzey SEM görüntüleri ..	79
Şekil 4.7. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 20, 40, 60 ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait kesit SEM görüntüleri	81
Şekil 4.8. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/lit, (b) 1,0 gr/lit, (c) 1,5 gr/lit ve (d) 2,0 gr/lit oranlarında NaBH ₄ ilavesiye elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri	83
Şekil 4.9. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/lit, (b) 1,0 gr/lit, (c) 1,5 gr/lit ve (d) 2,0 gr/lit oranlarında NaBH ₄ ilavesiye elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri	84
Şekil 4.10. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/lit, (b) 1,0 gr/lit, (c) 1,5 gr/lit ve (d) 2,0 gr/lit oranlarında NaBH ₄ ilavesiye elde edilen kristalin haldeki Ni-B kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri	85
Şekil 4.11. Kaplama banyosuna (a) katkısız, (b) 1,0 gr/lit, (c) 2,0 gr/lit, (d) 5,0 gr/lit ve (e) 10,0 gr/lit oranlarında nano Al ₂ O ₃ ilavesiye elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri	87
Şekil 4.12. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 NaBH ₄ ilave edilmiş Ni-B kaplama için (a) SEM yüzey görüntüsü ve (b) aynı yüzeyden alınan EDS analizi	88
Şekil 4.13. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 NaBH ₄ ilave edilmiş Ni-B kaplama için (a) SEM görüntüsü, (b-f) sırasıyla Ni, P, Mg ve Al elementlerinin dağılımları	88
Şekil 4.14. Ağırlıkça % 5 nano Al ₂ O ₃ ilave edilmiş Ni- B-Al ₂ O ₃ kaplama için (a) kesit görüntüsü, (b-d) EDS analizleri	89
Şekil 4.15. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 Al ₂ O ₃ ilave edilmiş Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplama için (a) SEM görüntüsü, (b-f) sırasıyla Ni, P, F, Mg ve Al elementlerinin dağılımları	90
Şekil 4.16. Artan NaBH ₄ miktarına göre kaplanmış haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R _a değerlerinin değişimi	92
Şekil 4.17. Artan NaBH ₄ miktarına göre kristalin haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R _a değerlerinin değişimi	92

Şekil 4.18. Artan nano Al_2O_3 miktarına göre Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların ortalama R_a değerlerinin değişimi	93
Şekil 4.19. Farklı bor ve Al_2O_3 kompozisyonlarına sahip Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların su damlası temas açısı ölçüm görüntüleri	95
Şekil 4.20. (a) Isıl işlemsiz ve (b) kristalizasyon yapılmış Ni-B kaplamaların kaplama ortamına ilave edilen $NaBH_4$ ve (c) Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların kaplama ortamına ilave edilen nano Al_2O_3 miktarına göre temas açısının değişimi	96
Şekil 4.21. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda ve 20, 40, 60 ve 80 dakika sürelerle Ni-B kaplanan numunelerde kaplama tabasının kalınlığının değişimi ...	97
Şekil 4.22. Kaplama banyosuna ağırlıkça % 0, 1,0, 2,0, 5,0, ve 10,0 oranında nano Al_2O_3 ilave edilmiş Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için Al_2O_3 miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığı değişimi	98
Şekil 4.23. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda $NaBH_4$ ilavesiyle elde edilen ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamaların XRD parternerleri	99
Şekil 4.24. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda $NaBH_4$ ilavesiyle elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların XRD parternerleri	101
Şekil 4.25. (a) Ni-B kaplama ortamının içerdiği $NaBH_4$ miktarına göre kristalit boyutunun değişimi	102
Şekil 4.26. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda nano Al_2O_3 ilavesiyle elde edilen ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamaların XRD parternerleri	103
Şekil 4.27. (a) Ni-B kaplamala ortamının içerdiği $NaBH_4$ ve (b) Ni-B- Al_2O_3 kaplama ortamının içerdiği nano Al_2O_3 miktarına göre kristalit boyutunun değişimi	104
Şekil 4.28. (a) Ni-B kaplamalarda artan bor oranına ve (b) Ni-B- Al_2O_3 kaplamalarda artan Al_2O_3 oranına bağlı olarak kafes parametresi değerinin değişimi	105
Şekil 4.29. AZ91D alaşımı için döküm halinde, çözeltiliye alınmış halde ve yaşlandırılmış halde sertlik ölçüm değerleri	106
Şekil 4.30. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda $NaBH_4$ ilavesiyle elde edilen ısılsız işlemsiz ve kristalin kaplamaların sertlik değerleri	107

Şekil 4.31. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda nano Al_2O_3 ilave edilen ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamaların sertlik değerlerinin ilave miktarına göre değişimi	108
Şekil 4.32. AZ91D alaşımı için; (a) döküm, (b) çözeltiliye alınmış ve (c) yaşlandırılmış haller için, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında, 250 m mesafede ve 0,1 m/s hız için sürtünme katsayısı-yol grafikleri ..	110
Şekil 4.33. AZ91D alaşımı için; döküm, çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış haller için uygulanan 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yüklere bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi	110
Şekil 4.34. Ağırlıkça (a) 0,5 gr/lt, (b) 1,0 gr/lt, (c) 1,5 gr/lt ve (d) 2,0 gr/lt $NaBH_4$ ilave edilmiş ortamda kaplanan ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri	112
Şekil 4.35. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda $NaBH_4$ ilavesiyle elde edilen ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği	113
Şekil 4.36. Ağırlıkça (a) 0,5 gr/lt, (b) 1,0 gr/lt, (c) 1,5 gr/lt ve (d) 2,0 gr/lt $NaBH_4$ ilave edilmiş ortamda kaplanan kristalin Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri	114
Şekil 4.37. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda $NaBH_4$ ilavesiyle elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği	115
Şekil 4.38. Ağırlıkça (a) 1,0 gr/lt, (b) 2,0 gr/lt, (c) 5,0 gr/lt ve (d) 10,0 gr/lt Al_2O_3 ilave edilmiş ortamda kaplanan ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri	117
Şekil 4.39. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda Al_2O_3 ilavesiyle elde edilen ısılsız işlemsiz Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği	118

Şekil 4.40. Döküm halinde, çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımının 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler uygulanarak yapılan aşınma deneyleri sonucunda oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri	120
Şekil 4.41. 7,5 N yük altında, 250 m mesafede ve 0,1 m/s hızda aşınma deneyine tabi tutulan çözeltiye alınmış AZ91D alaşımının (a) SEM yüzey görüntüsü, (b-d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri	121
Şekil 4.42. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 NaBH ₄ içeren ortamlarda elde edilen ısıl işlemsiz Ni-B kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri	123
Şekil 4.43. Ağırlıkça % 1,0 NaBH ₄ içeren ortamda kaplanan ve 5,0 N yük altında aşınma deneyine tabi tutulan ısıl işlemsiz Ni-B kaplamanın (a) aşınan bölgeden alınan yüzey SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri	124
Şekil 4.44. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 NaBH ₄ içeren ortamlarda elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri	126
Şekil 4.45. Ağırlıkça % 1,0 NaBH ₄ içeren ortamda kaplanan ve 5,0 N yük altında aşınma deneyine tabi tutulan kristalin Ni-B kaplamanın (a) aşınan bölgeden alınan yüzey SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri	127
Şekil 4.46. Sırasıyla ağırlıkça % 1,0 gr/lt, %2,0 gr/lt, %5,0 gr/lt ve %10,0 gr/lt nano Al ₂ O ₃ içeren ortamlarda elde edilen Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri	128
Şekil 4.47. Ağırlıkça % 2,0 Al ₂ O ₃ içeren ortamda üretilen Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplama için 7,5 N yük uygulanarak elde edilen (a) SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri	129
Şekil 4.48. Döküm, çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış haldeki AZ91D alaşımları için aşınma oranının uygulanan yüke göre değişimi	130

Şekil 4.49. (a) ısı işlemsiz ve (b) kristalin Ni-B kaplamalar için uygulanan yüke ve kaplama ortamındaki bor oranına bağlı olarak aşınma oranındaki değişim	132
Şekil 4.50. Kaplama ortamına ağırlıkça 0 gr/lt, 1,0 gr/lt, 2,0 gr/lt, 5,0 gr/lt ve 10,0 gr/lt nano Al ₂ O ₃ ilave edilen Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamalar için 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yük değerlerinde aşınma oranları	133
Şekil 4.51. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5 gr/lt, %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH ₄ içeren, kaplanmış haldeki Ni-B kaplamaların ve AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamındaki tafel eğrileri	135
Şekil 4.52. Ağırlıkça % 0,5 gr/lt, %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH ₄ içeren banyolarda Ni-B kaplanan AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları	136
Şekil 4.53. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lt, %2,0 gr/lt ve %5,0 gr/lt nano Al ₂ O ₃ içeren banyolarda elde edilen Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamaların ve AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamındaki tafel eğrileri	137
Şekil 4.54. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lt ve %2,0 gr/lt nano Al ₂ O ₃ içeren banyolarda elde edilen Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamaların Nyquist eğrileri	138
Şekil 4.55. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında (a) Ni-B ve (b) Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamalar için uygulanan elektriksel eşdeğer devre modelleri	139

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Saf magnezyuma ait fiziksel özellikler	4
Tablo 2.2. Magnezyum üretiminde kullanılan hammaddeler ve kimyasal formülleri	8
Tablo 2.3. Magnezyum alaşımlarının gösterimine ait kod harfleri	10
Tablo 2.4. Magnezyum alaşımları için ısıtım işlem gösterimi	12
Tablo 2.5. Çeşitli malzemelerin çeliklerle aynı eğme dayanımı ve mukavemet değerlerini elde edebilmek için kalınlık ve kütle oranları	23
Tablo 2.6. Tasarım parametreleri ve üretim karakteristiklerinin magnezyum, alüminyum ve termoplastik esaslı malzemeler için kıyaslanması	23
Tablo 2.7. Bazı magnezyum alaşımlarının mekanik davranışları, biyo uyumlulukları ve potansiyel biyomalzeme uygulamaları	25
Tablo 2.8. Akımsız nikel bor kaplama işleminde kullanılan bazı alkali temizleme banyoları	35
Tablo 2.9. Magnezyumun akımsız nikel bor kaplanmasında kullanılan bazı asidik temizleyiciler	36
Tablo 2.10. Akımsız nikel kaplama banyoları için kullanılan bileşenler, işlem koşulları ve uygulamaları	46
Tablo 2.11. Ni-B kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri	52
Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan AZ91D alaşımının kimyasal bileşimi	60
Tablo 3.2. Ni-P kaplama banyosu bileşimi ve işlem koşulları	64
Tablo 3.3. Ni-B kaplama banyosu bileşimi ve işlem parametreleri	65
Tablo 3.4. Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplama banyosu bileşimi ve işlem parametreleri	65
Tablo 3.5. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar	71
Tablo 4.1. Döküm halindeki AZ91D alaşımının mekanik özellikleri	75

Tablo 4.2. Ağırlıkça farklı oranlarda NaBH ₄ içeren ısıtıl işlem uygulanmamış Ni-B kaplamaların ortalama R _a değeri ve standart sapması	91
Tablo 4.3. Ağırlıkça farklı oranlarda NaBH ₄ içeren kristalin haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R _a değeri ve standart sapması	92
Tablo 4.4. Ağırlıkça % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında nano Al ₂ O ₃ parçacık ilave edilen Ni- B-Al ₂ O ₃ kaplamaların yüzey pürüzlülükleri	93
Tablo 4.5. NaCl çözeltisi ortamında ağırlıkça % 0,5 gr/lit, %1,0 gr/lit, %1,5 gr/lit ve %2,0 gr/lit NaBH ₄ içeren banyolarda elde edilen Ni-B kaplamalar için potansiyodinamik polarizasyon sonuçları	134
Tablo 4.6. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lit, %2,0 gr/lit ve %5,0 gr/lit nano Al ₂ O ₃ içeren banyolarda elde edilen Ni-B kaplamalar için potansiyodinamik polarizasyon sonuçları	137
Tablo 4.7. 0,1 M NaCl ortamında Ni-B ve Ni-B-Al ₂ O ₃ kaplamalara uygulanan elektriksel eşdevre modelleriyle elde edilen empedans parametre değerleri	139

ÖZET

Anahtar kelimeler: AZ91D alaşımı, akımsız kaplamalar, nikel borür, aşınma, korozyon

Magnezyum ve alaşımları yer kabuğunda bol miktarda bulunan, düşük yoğunlukta, yüksek bağıl mukavemet olan ve geri dönüştürülebilmesi kolay bir malzemedir. Düşük korozon, aşınma dayanımı ve sertliği magnezyum alaşımlarının kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerdir. Malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesinde yüzeylerin kaplanması sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Yaklaşık 70 yıl önce geliştirilen akımsız kaplama prosesi ile birçok farklı malzeme yüzeyinde yoğun ve homojen kaplamaların elde edilmesi sağlanmaktadır. Nikel borür (Ni-B) kaplamaların tercih edilmesinde en önemli iki neden sahip olduğu yüksek sertlik ve aşınma dayanımıdır. Ayrıca iyi korozyon dayanımı, yağlayıcılık özelliği, lehimlenebilirlik, manyetik kalkanlama Ni-B kaplamaların diğer dikkat çekici özellikleridir. Bahsedilen tüm özellikleri Ni-B kaplamaları son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan bir kaplama türü yapmaktadır.

Bu çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı yüzeyinde akımsız kaplama yöntemiyle Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar üretilerek ve özellikleri incelenmiştir. Kaplamaların üretilmesinden önce, magnezyumun dezavantajları göz önünde bulundurularak, uygun bir ön işlem tasarımı yapılmıştır. Uygun ön işlem tasarlandıktan sonra, ortam sıcaklığı ve sürenin; kaplama kalınlığı ve yüzey özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve istenilen kalınlıkta bir kaplama üretilmesi için gerekli süre ve sıcaklık parametreleri belirlenmiştir. Üretilen kaplamaların mikroyapı ve yüzey özellikleri 2 boyutlu profilometre, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop (OM) ile incelenmiştir. Değişen kaplama bileşimine bağlı olarak; kimyasal bileşimdeki değişiklikler enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS), oluşan fazlar, bileşikler, kristalit boyutları ve kafes parametreleri X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Sertlik ölçümleri Vickers mikro sertlik yöntemi ile yapılmıştır. Kaplanmış malzemelerin kuru sürtünme ve aşınma davranışı, alümina bilyeye karşı farklı yükler uygulanarak ball-on-disc aşınma testleri ile incelenmiştir. Korozyon deneyleri, 0,1 M NaCl ortamında potansiyostat/galvanostat cihazı ve 3 elektrot yatay hücre kullanılarak Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır.

PREPARATION AND PROPERTIES OF Ni-Ni_xB AND Ni-Ni_xB-Al₂O₃ COATINGS ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY BY ELECTROLITIC DIP METHOD

SUMMARY

Keywords: AZ91D alloy, electroless deposition, nickel boron, wear, corrosion

Magnesium and its alloys are abundant in the Earth's crust, low density, high relative strength and are easy to recycle. Low corrosion, wear resistance and hardness are the most important factors limiting the use of magnesium alloys. Coating of surfaces is a commonly used method for improving the properties of materials. With the electroless coating process developed about 70 years ago, dense and homogeneous coatings are obtained on many different material surfaces. High hardness and wear resistance are the two most important reasons for choosing nickel boride (Ni-B) coatings. In addition, good corrosion resistance, lubrication properties, solderability, magnetic shielding are other remarkable properties of Ni-B coatings. All of these properties make Ni-B coatings a type of coating that has been studied extensively in recent years.

In this study, Ni-B and Ni-B-Al₂O₃ coatings were obtained by electroless coating method on the surface of AZ91D magnesium alloy. Before the production of the coatings, a suitable pretreatment design was made considering the disadvantages of magnesium. After determining the appropriate pretreatments, the effects of ambient temperature and coating time on coating thickness and surface properties were investigated and appropriate parameters were determined. In another part of the studies; NaBH₄, which is a boron source for Ni-B coatings, and nano Al₂O₃, which is a reinforcing element for Ni-B-Al₂O₃ coatings was added in different proportions and its effect on coating properties was investigated. The microstructures and surface properties of the produced coatings were evaluated by 2 dimensional profilometer, scanning electron microscope (SEM) and optical microscope (OM). Depending on the changing coating composition; the changes in chemical composition were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis and formed phases, compounds, crystallite dimensions and lattice parameters by X-ray diffraction (XRD). Hardness measurements were made by Vickers micro hardness method. The dry friction and wear behavior of the coated materials were examined by ball-on-disc wear tests by applying different loads against alumina balls. Corrosion experiments were carried out by using Tafel extrapolation method and electrochemical impedance spectroscopy by using potentiostat / galvanostat device and 3 electrode horizontal cell in 0.1% M NaCl.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Doğada en yaygın olarak bulunan metallere birisi olan magnezyum yapısal metaller arasında en düşük yoğunluğa sahip olan metaldir [1,2]. Yüksek bağıl mukavemet, insan vücudunda biyo-çözünürük, talaşlı imalata uygunluk, geri dönüşüm kolaylığı gibi avantajları olan magnezyum otomotiv, havacılık, biyomalzeme, elektronik ve uzay endüstrisi gibi alanlar için kullanım potansiyeline sahiptir [3,4]. Avantajları olduğu kadar dezavantajları da olan magnezyum alaşımlarının özellikle zayıf aşınma ve korozyon dayanımı, kullanımını büyük oranda kısıtlamaktadır [5]. Günümüzde magnezyum alaşımlarının özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yaygın biçimde devam etmekte olup; sertlik, aşınma ve korozyon dayanımlarının artırılmasında alaşımlama ve kaplama olmak üzere iki ana fikir öne çıkmaktadır. Metallerin alaşımlanması çok eski devirlerden beri malzemelerin birçok özelliğinin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır [6]. Ancak, magnezyumun yapısı dolayısı ile bu yöntemle özelliklerinin geliştirilmesi sınırlı olmuştur. Malzeme yüzeylerinin kaplanması; uzun yıllardır araştırmacıların ilgi duyduğu ve alaşımlama yoluyla malzemenin kazanmasının imkânsız olduğu birçok özelliği malzemeye kazandıran bir yöntemdir. Bu yöntemde malzeme ile ortam arasında bariyer görevi gören bir kaplama tabakası elde edilmektedir. Yapılan kaplama işlemiyle yüksek aşınma ve korozyon dayanımı olan, farklı birçok fiziksel, kimyasal ve mekanik avantajlara sahip malzemeler ortaya çıkartılmaktadır [7,8].

Elektrolitik kaplamalar bulunuşu uzun yıllar öncesine dayanan, günümüzde de önemli bir uygulama alanına sahip olan ve üzerindeki çalışmaların yoğun olarak devam ettiği bir kaplama türüdür [9]. Elektrolitik kaplamalar içerisinde bulunuşu yaklaşık 70 yıl önceye dayanan akımsız kaplamalar, dış kaynaklı bir elektrik akımının uygulanmasına gerek olmaksızın banyo içerisine ilave edilen indirgeyici maddeler ile gerçekleştirilen bir yöntemdir. Birçok farklı element, alaşım ve kompozit esaslı kaplamanın yine

birçok farklı altlık malzemenin yüzeyine kaplanmasına olanak veren bu yöntemle farklı amaçlara yönelik kaplamalar elde edilebilmektedir [10]. Akımsız nikel kaplamalar arasında; en yüksek aşınma dayanımı ve sertlik değerine sahip olan nikel borür (Ni-B) kaplamalar son yıllarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Bahsedilen avantajlarının yanı sıra korozyon dayanımı, yağlayıcılık ve lehim edilebilirlik gibi önemli özelliklere sahip olan Ni-B kaplamalar birçok farklı altlık malzemeye başarı ile uygulanabilmektedir [11]. Magnezyum ve alaşımlarının kaplanmasında diğer malzemelere göre zorluklar bulunmaktadır. Magnezyum alaşımları arasında en yaygın olarak kullanılan AZ91D alaşımı ele alındığında, döküm halinde mikro yapısı Mg bir matris ve $Mg_{17}Al_{12}$ fazından oluşan intermetalik esaslı bir ikincil fazdan oluşmaktadır. Bahsedilen hali ile kaplama işlemi esnasında hem Mg'un aktifliği hem de fazlar arası elektronegatiflik farkı sebebi ile galvanik korozyon gerçekleşebilmekte ve oluşan korozyon ürünleri kaplama tabakasının yüzeye yapışmasını engelleyebilmektedir. Ayrıca farklı fazlar üzerinde seçili birikme de meydana gelebilmekte olup bu da homojen bir kaplama tabakasının oluşumunu engellemektedir. Bahsedilen dezavantajların elimine edilerek başarılı bir kaplama elde edilmesi bir takım ön işlemleri gerekli kılmıştır. Yapılacak ön işlemler Mg alaşımlarının yüzeyindeki iki fazlı yapıyı gidermekte, alaşımı kaplama banyoları içerisinde korozyona dayanıklı hale getirmekte ve kaplama işlemi esnasında çekirdeklenme sağlayarak homojen bir kaplama tabakası elde edilmesini mümkün kılmaktadır [12,13].

Bu çalışmada AZ91D alaşımının akımsız olarak Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplanarak özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarla, homojen, fazla boşluk içermeyen, istenilen kalınlığa sahip ve iyi yapışabilirliğe sahip kaplama tabakası elde edilmiştir. İncelemeler; değişen kaplama ortamı sıcaklığı, süresi, Ni-B kaplamalar için bor ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için nano Al_2O_3 miktarına bağlı olarak yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde genel olarak işlemsiz AZ91D alaşımına göre yüksek sertlikte olan, yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip kaplamalar elde edilmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Magnezyum ve Alaşimleri

Magnezyum ilk keşfedildiği günden bu yana üzerinde önemli çalışmalar yapılan ve her gün kullanım alanı genişleyen bir metal olmuştur. Magnezyum üzerindeki bu ilgi ve çalışmanın sadece tek bir nedene bağlanması doğru bir yaklaşım değildir. Doğada bol miktarda bulunabilmesi, sahip olduğu fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler, doğayı ve çevreyi korumaya yönelik yönetmelikler, enerji, iş gücü, ekonomi gibi birçok farklı konu bu metali ilgi çekici kılmıştır. Ancak, birçok bakımdan avantaj sunmasına rağmen magnezyum önemli dezavantajlara da sahiptir ve bunların giderilmesi belki de en önemli çalışma alanını oluşturmaktadır. Yapılan bu doktora çalışması kapsamında magnezyumun özelliklerinin detaylı bir şekilde bilinmesi ortaya çıkartılan üründe daha yüksek başarı getirecektir. Bu nedenle öncelikle magnezyum hakkında detaylı bir inceleme yapılacak, verilecek genel bilgiler ile dünyada magnezyumun durumu ortaya konulmaya çalışılacak, sonrasında ise dünyadaki trendler incelenecektir. Sonraki kısımlarda ise kaplama yapılması planlanan alaşımlar ile ilgili bilgiler verilerek, magnezyum alaşımlarının kaplanabilirliği araştırılacaktır.

Magnezyum ve alaşımlarının günümüzde tercih edilmesinde ve yeni alanlarda kullanımı üzerinde yapılan çalışmalarda sahip olduğu fiziksel özelliklerin avantajı öne çıkmaktadır. Bir toprak alkali metal olan magnezyum, periyodik tabloda 3. grupta bulunmaktadır. Saf magnezyuma ait fiziksel özellikler aşağıdaki Tablo 2.1.'de verilmiştir:

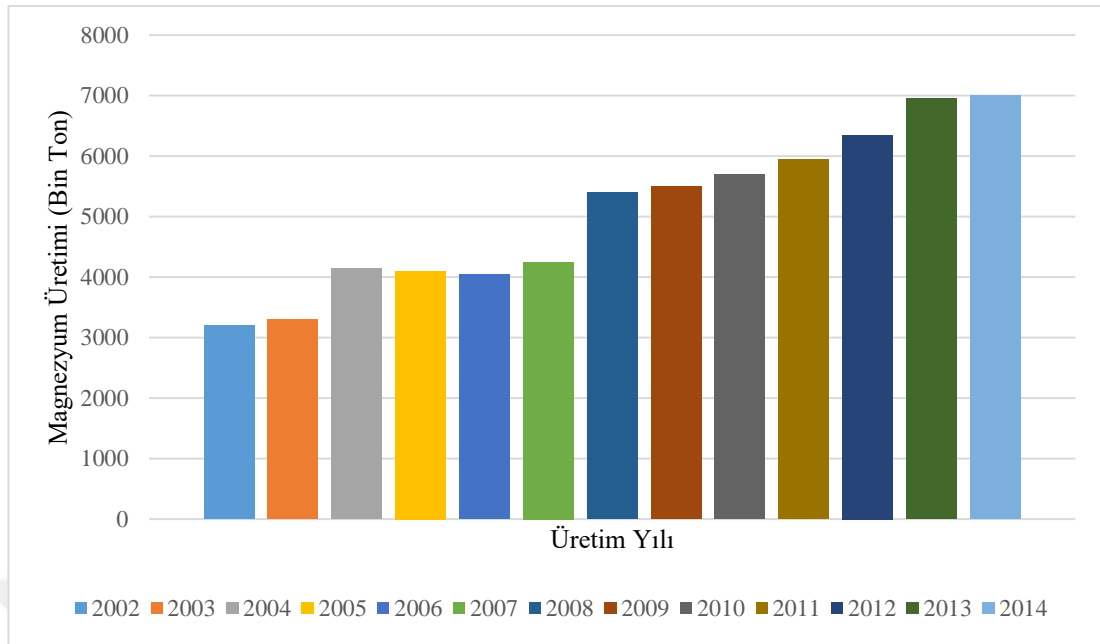
Tablo 2.1. Saf magnezyuma ait fiziksel özellikler [14–16].

Özellik	Değer
Kimyasal simge	Mg
Atom Numarası	24,3050
Ergime Noktası	650 °C
Kaynama Noktası	1090 °C
Kafes Yapısı	Hegzagonal sıkı paket
Kafes parametreleri	a=0,32092 nm ve c=0,52105 nm
Görünüş	Gümüş Beyazı
Atom Çapı	0,320 nm
Atom Hacmi	14,0 cm ³ /mol
Atomik İzotopları ve doğada bulunma oranları	%78,99 ²⁴ Mg, % 10,0 ²⁵ Mg, % 11,01 ²⁶ Mg
Elektron Dağılımı	1s ^s , 2s ^s , 2p ⁶ , 3s ²
Valans Değeri	2
Yoğunluk	1,738 g/cm ³ (oda sıcaklığında), 1,65 g/cm ³ (ergime esnasında) ve 1,584 g/cm ³ (sıvı halde)
Elektrik Direnci	4,3,9 nΩ·m (20 °C için)
Isıl İletkenlik	156 W/(m·K)
Isıl genleşme	24,8 μm/(m·K) (25°C'de)
Brinell sertliği	260 MPa

Magnezyumun doğada bulunma miktarı incelendiğinde; okyanustaki yapısal metaller arasında en fazla iyonu bulunan ve hidrosferde ise 3×10^{15} ton ile en fazla bulunan beşinci elementtir. Yer kabuğu (litosfer) için magnezyum en çok bulunan sekizinci elementtir. 3,8 km'lik en üst tabaka için en fazla bulunan üçüncü metalik yapısal elementtir. Okyanusların ortalama derinliği olan 3,8 km dikkate alındığında ise (hidrosfer) magnezyum üretimi yapılabilen tek yapısal metaldir. Bu özellikleri magnezyumu hem litosferde hem de hidrosferde üretimi yapılabilen tek metal yapmaktadır. Alüminyum okyanuslarda düşük oranda bulunmasına rağmen, üretimi sadece litosferden yapılmaktadır [17].

Ticari olarak magnezyum üretimi, ısıtılan kapalı bir kutu içerisinde magnezyum klorürün potasyum kullanılarak indirgendiği Deville-Caron prosesi kullanılarak 19. yüzyılın ortalarında Paris yakınlarında başlamıştır. Ticari olarak üretimin başlamasından sonra ilk olarak magnezyum ürünleri tel veya toz şeklinde fotoğrafçılık uygulamalarında kullanılmıştır. Fransa'dan sonra magnezyumun üretildiği ikinci ülke İngiltere olmuştur. 1860 yılı civarında Manchester'da bulunan Johnson Matthey & Co. Firması aynı yöntemi kullanarak üretim yapmaya başlamıştır. 1852 yılında Alman Robert Bunsen ergimiş klorürün elektrolizini sağlayacak küçük bir laboratuvar hücresi

yapmıştır. Almanya’da 1886 yılında Bunsen’in yaptığı hücrenin modifiye edilmiş hali kullanılarak magnezyum üretimine başlanmıştır. 1896 yılında Chemische-Fabrik Griesheim-Elektron and Aluminum und Magnesium Fabrik Bunsen’in geliştirdiği yöntemi kullanmaya başlamış ve 1914-1915 yıllarında devam eden 1. Dünya savaşı esnasında en önemli magnezyum üreticisi olarak öne çıkmıştır. 1900 yılından sonra dünyada yıllık magnezyum üretimi sadece 10 ton olmuş, 1915 yılından sonrasında 350 tona yükselmiştir. 1. Dünya Savaşı’nın son yılında, A.B.D.’nin de içinde bulunduğu diğer ülkelerde de magnezyum üretimi başlamış olup dünya çapında magnezyum üretimi 3000 tonu geçmiştir. 1939 yılında 2. Dünya Savaşı’nda nükleer endüstrisi, metal ve askeri havacılık alanlarında duyulan ihtiyaç nedeni ile magnezyum üretimi yaklaşık 10 misline çıkarak 32000 ton olarak gerçekleşmiştir. 1940 yılının sonlarına doğru üretimde azalma tekrar başlamıştır. Bu azalmada Volkswagen Beetle araçlarda magnezyum kullanımının daha yüksek performans gereksinimi nedeni ile terk edilmesi önemli olmuştur. Yıllık 10.000 ton mertebesine düşen magnezyum üretimi, 1990’lı yıllarda araç emisyon değerlerinde kısıtlama öngören mevzuatın kabulüyle araçlarda hafiflik sağlanmasına yönelik gelişmeler sonucunda tekrar artarak 360000 ton olmuştur. 1900’lı yılların ortasından itibaren A.B.D ve Kanada’nın üretiminde lider olduğu pazarda Çin’in yükselişi başlamıştır. Önceleri küçük imalathanelerde düşük oranlarda yapılan üretim ülkedeki enerji ve iş gücü gibi avantajlar sayesinde hızla artmıştır. 2008 ekonomik krizi nedeniyle üretimde bir miktar düşüş olsa da günümüzde artmaya devam etmektedir [14,18,19]. 2002 yılından 2014 yılına kadar A.B.D. hariç dünya magnezyum üretim oranları Şekil 2.1.’de verilmiştir.

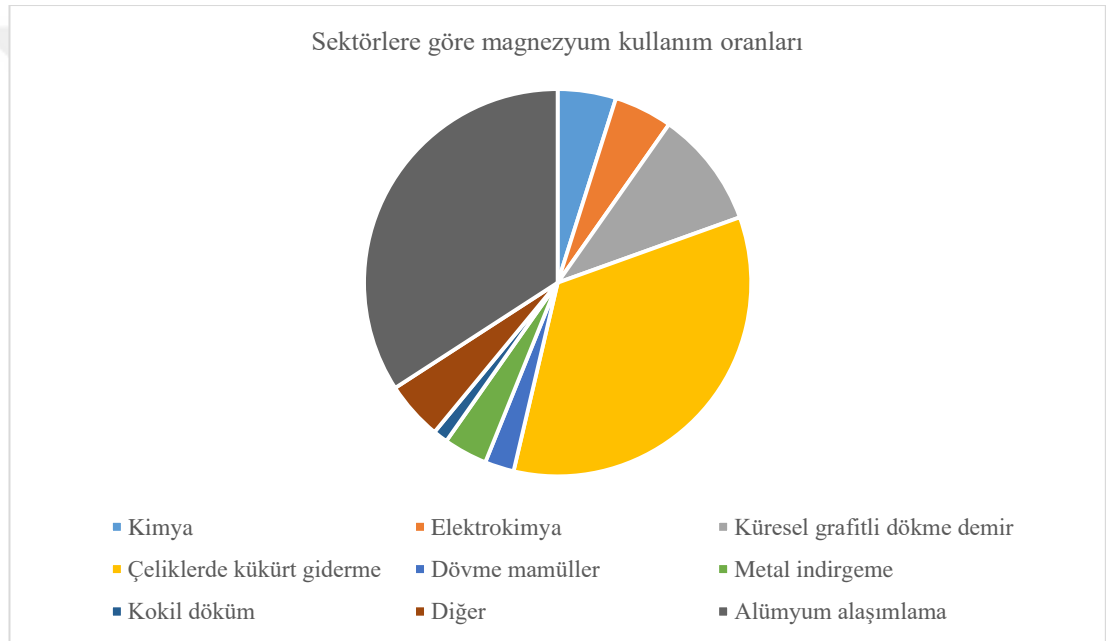


Şekil 2.1. 2002-2014 Yılları Arası Dünya Magnezyum Üretim Miktarı (A.B.D. üretimi hariç) [20].

Magnezyumun kullanımı yapısal ve yapısal olmayan alanlar için iki ayrı bölümde incelenebilir. Yapısal alanda kullanımına örnek olarak otomotiv, endüstri, malzeme taşıma, ticari ve havacılık alanları verilebilir. Otomotiv alanında; konsol, fren pedalı destek kolu, direksiyon kilidi gövdesi, manuel transmisyon gövdesi, endüstriyel cihazlardan tekstil makineleri ve matbaa makinelerinde magnezyum alaşımları gerek duyulan yüksek hızda kullanımlarına bağlı olarak atalet momentini en aza indirmek amaçlı kullanılmaktadır. Malzeme taşıma alanında magnezyum alaşımları çamur taşıma paleti, tahıl küreği ve deşansörlerinde kullanılmaktadır. Ticari alanlarda; el aletleri, bagajlar, bilgisayar gövdeleri ve merdivenler kullanımlarına örnektir. Havacılık alanında ise tokluk ve mukavemeti ile oda sıcaklığı ve belirli yüksek sıcaklıklara kadar kullanımları mümkündür [21,22].

Magnezyumun bu alanlar dışında yapısal olmayan alanlar için de kullanımı mevcuttur. Alüminyum, çinko, kurşun ve diğer demir dışı metallere alaşım elementi olarak ilave edilmektedir. Nikel ve bakır alaşımlarında oksijen tutucu ve kükürt giderici, demir çelik sektöründe kükürt giderici, berilyum, titanyum, zirkonyum, tantal ve uranyum üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Diğer yapısal olmayan kullanım alanı organik kimyada Grignard reaksiyonudur. Piroteknik alanında yüksek saflıkta veya

%30'dan daha fazla alüminyum içeren magnezyum alaşımları küçük parçalar halinde kullanılmaktadır. Magnezyum EMF serisindeki yeri nedeni ile kuru-hücre, deniz atmosferi ve enerji depolama bataryalarında ve diğer metallerin katodik korumasında da kullanılmaktadır. Dökümhaneler; magnezyum ve magnezyum içeren alaşımları döküm işlemi öncesinde küresel grafitli dökme demirin elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Magnezyum, grafit tanelerini küresel hale getirerek tokluk ve sünekliği büyük oranda arttırmaktadır. Dağlanması hızlı ve kontrol edilebilir olması ve hafifliği magnezyumun fotogravül olarak da kullanılmasını sağlar [23,24]. Şekil 2.2.'de Avrupa ülkeleri için kullanım alanları ve yüzdesel oranları verilmiştir.



Şekil 2.2. 2015 yılı için batı ülkelerinde magnezyum tüketim oranları (toplam 820 bin ton) [21,25].

Magnezyum alaşımları üzerine yıllardır çalışmalar devam etmesine rağmen, halen potansiyel kullanımları hakkında önemli miktarda bir bilgi eksikliği vardır. Örneğin, magnezyumun batarya anotlarında kullanımı enerji sektörü için yeni bir uygulama alanı olarak ortaya çıkmıştır. Bu konu yeni magnezyum alaşımlarının geliştirilmesi, üretim yöntemlerinin yeniden ele alınması ve magnezyum alaşımlarının çeşitli alanlarda kullanımının zorluklarının üzerindeki incelemeleri arttırmıştır. Magnezyum üzerinde yapılan bir diğer önemli konu da alev alabilirliğinin özel alaşım elementleri ile azaltılmasıdır. Ergitme ve döküm işlemleri için yaygın olarak kullanılan SF6 gazı kullanımı Avrupa Birliği tarafından yasaklanmakta ve alternatif gazların

geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Döküm alaşımlarına göre daha düşük kullanıma sahip dövme alaşımlarının ve magnezyum levhaların daha ucuz bir şekilde üretimi de üzerinde yaygın çalışılan bir konudur. Bu levhaların haddeme ve derin çekme işlemleri esnasındaki deformasyon davranışlarının iyileştirilmesi için detaylı çalışmalar gerekmektedir. Magnezyum sacların otomotiv sektöründeki uygulamaları da dövme alaşımları üzerine yapılan diğer bir çalışma konusudur. Birçok magnezyum alaşımı için korozyon dayanımlarının artırılması ve kaplanması da çalışılan diğer önemli bir konudur. Aynı şekilde magnezyum esaslı nanokompozitlerin uygulama alanlarında kullanımı son zamanlarda ilgi çekici konular arasında olmuştur. Otomotiv sektörü haricinde, cerrahi uygulamalar için değişik ortamlar için çözünebilir implant alaşımların geliştirilmesi de önemli bir konudur. Benzer şekilde düşük ağırlığı ve çok iyi enerji yoğunluğuna sahip magnezyum bataryalar giderek önem kazanmaktadır [26].

2.1.1. Magnezyum üretimi

Magnezyum üretimi için manyezit, dolomit, bişofit, karnalit, serpantin ve deniz suyu olmak üzere 6 hammadde kullanılmaktadır. Bu hammaddeler magnezyum içeriği, üretim yöntemi ve hammadde türü bakımından farklılık göstermektedir. Hammaddeler; madencilik, açık madencilik ve çeşitli işlemlerle deniz suyu, tuz gölleri ve asbest üretiminde çıkan atıklardan üretilmektedir. Bütün hammaddeler doğada saf halde bulunmamakta, başka maddelerle bileşik halinde olabilmektedir [23]. Tablo 2.2.'de hammaddelerin saf hallerinin kimyasal formülleri verilmiştir.

Tablo 2.2.Magnezyum üretiminde kullanılan hammaddeler ve kimyasal formülleri [23].

Hammadde	Kimyasal Formül
Manyezit	$MgCO_3$
Dolomit	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Bişofit	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Karnalit	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$
Serpantin	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Deniz Suyu	$Mg^{2+}_{(aq)}$

Magnezyum endüstrisinin özelliklerinden birisi de çok fazla üretim yöntemine sahip olmasıdır. İlk keşfedildiği günden bu yana magnezyum üretim yöntemleri iki dünya

savaşı, soğuk savaş ve 1990'lı yıllardaki ekonomik sebepler gibi gelişmelere göre farklılaşmıştır. Günümüzde 10'dan fazla endüstriyel magnezyum üretim teknolojisi kullanılmaktadır. Bunları elektrokimyasal üretim yöntemleri ve ısıl üretim yöntemleri olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür.

- Elektrokimyasal üretim yöntemleri:
 - a. DSM ve Rus yöntemi
 - b. Dow Yöntemi
 - c. MagCorp (US Mag) yöntemi
 - d. Hidro magnezyum yöntemi
 - e. Magnola yöntemi
 - f. AMC yöntemi

- Isıl indirgeme yöntemleri
 - a. Silikotermik yöntem
 - b. Pidgeon yöntemi
 - c. Magnetherm yöntemi
 - d. Balzano yöntemi
 - e. Alüminotermik yöntem
 - f. Karbotermik yöntemdir [23].

Magnezyum üretiminde, diğer metal üretim teknolojileri gibi ağırlıklı tercih edilen bir yöntemin bulunmamaktadır. Bahsedilen magnezyum üretim yöntemleri arasındaki farklılık üretim yöntemindeki temel parametrelerdeki fark nedeni ile olmaktadır [14]. Bu yöntemleri ergimiş magnezyum klorürün elektrolizi ve magnezyum oksidin ısıl indirgenmesi olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür [27]. Bütün yöntemlerin ortak noktası ise 6 temel işlem adımından oluşmasıdır. Bunlar;

- Cevher zenginleştirme,
- İstenmeyen emrütelerin giderilmesi,
- Nihai üründeki istenmeyen emrütelerin giderilmesi,

- Saflaştırılan hammaddenin metale dönüştürülmesi ve diğer ürünlerin ayrılması (beraber bir işlemle ve/veya diğer hammaddelerin tekrar kullanılması ile),
- Metal veya alaşımların ergitilmesi, saflaştırılması ve dökümü ve
- Toz magnezyum ve alaşımlarının üretilmesi [17].

2.1.2. Magnezyum ve alaşımlarının standardizasyonu

Magnezyum alaşımları için uluslararası bir gösterim sistemi mevcut değildir, ancak magnezyum alaşımları için ASTM'ye ait kodlama yaygın olarak kabul görmektedir. Bu sistem üç bölümlü harf-numara-harf şeklindedir. İlk bölümde azalan alaşım elementi oranına bağlı olarak içerdiği esas iki alaşım elementinin kod harfleri yer almaktadır. Elementlere göre kodlar Tablo 2.3.'de verilmiştir. İkinci bölümde, yakın tam sayıya yuvarlanmış halde iki elementin ağırlık yüzdeleri gösterilmektedir (bazı alaşımlar için sadece bir adet esas alaşım elementi olduğuna dikkat edilmelidir). Üçüncü bölüm, A ile başlamaktadır ve aynı nominal kompozisyona sahip olan alaşımları ayırmak için kullanılan, ayrılmış bir harfi içermektedir veya "X" harfi alaşımın halen deneysel çalışma aşamasında olduğunu göstermektedir. Örneğin, AZ91C yaklaşık %9 alüminyum ve %1 çinko içerdiğini ve kayıtlı üçüncü nominal kompozisyon olduğunu belirtmektedir [19].

Tablo 2.3. Magnezyum alaşımlarının gösterimine ait kod harfleri [19].

Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum
C	Bakır
E	Nadir toprak elementleri
H	Toryum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Manganez
Q	Gümüş
S	Silisyum
W	İtriyum
Z	Çinko

ASTM ayrıca magnezyum ve diğer alaşımlar için bir ısıtma işlem kodlama sistemine sahiptir. Bu gösterim bir harf ve bir numaradan oluşmaktadır (Tablo 2.3.). Isıtma işlem gösterimi alaşım gösteriminden sonra gelmektedir ve bir tire işareti ile ayrılmaktadır.

Örneğin, AZ91C-F bir parçanın Mg-9Al-1Zn alaşımına ait “C” versiyonundan üretildiğini ve üretim (döküm) haline sahip olduğunu göstermektedir.

2.1.3. Ürün şekilleri

Daha önce de belirtildiği gibi, magnezyum alaşımlarının en fazla bulunduğu ürün şekli üretimin % 28,5'ine karşılık gelen basınçlı döküm mamullerdir. Aynı zamanda magnezyum alaşımları; kum kalıba döküm, metal kalıba döküm, hassas döküm ve tiksotropik (yarı katı enjeksiyon) döküm yöntemleri için de kullanılabilir. Dövme mamulleri; dövme ve ekstrüzyonla elde edilmiş çubuk, levha ve plaka halinde üretilen magnezyumun sadece % 1'ine tekabül etmektedir [19]. Magnezyum ve alaşımlarının gösteriminde görmüş olduğu ısıl işleme göre ilave edilen harf ve rakamlar Tablo 2.4.'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Magnezyum alaşımları için ısıtım işlem gösterimi [19].

Genel Ayrım	
F	Üretim haliyle (döküm)
O	Tavlanmış, yeniden kristalleşme tavlama uygulanmış (sadece dövme mamuller için)
H	Sertleştirilmiş
T	F, O ve H serilerine göre daha kararlı ürünler için ısıtım işlem uygulanmış
W	Çözeltiye alma işlemi uygulanmış
H serisi alt grupları	
H1 ve bir veya daha fazla numara	Sadece sertleştirilmiş
H2 ve bir veya daha fazla numara	Sertleştirilmiş ve kısmen tavlanmış
H3 ve bir veya daha fazla numara	Sertleştirilmiş ve kararlı hale getirilmiş
T serisi alt grupları	
T1	Soğutulmuş ve doğal yaşlandırılmış
T2	Tavlanmış (sadece döküm mamuller için)
T3	Çökelti sertleşmesi uygulanmış ve soğuk deformasyona tabii tutulmuş
T4	Çökelti sertleşmesi uygulanmış
T5	Soğutulmuş ve yapay yaşlandırılmış
T6	Çökelti sertleşmesi uygulanmış ve yapay yaşlandırılmış
T7	Çökelti sertleşmesi uygulanmış ve kararlı hale getirilmiş
T8	Çökelti sertleşmesi uygulanmış, soğuk deformasyon uygulanmış ve yapay yaşlandırılmış
T9	Çökelti sertleşmesi uygulanmış, yapay yaşlandırılmış ve soğuk deformasyon uygulanmış
T10	Soğutulmuş, yapay yaşlandırılmış ve soğuk deformasyon uygulanmış

2.1.4. Ticari alaşım sistemleri

Magnezyum, diğer metallerle alaşımlanmamış halde mühendislik uygulamaları için nadiren kullanılır. Mukavemet ve hafiflik istenilen yapısal uygulamalarda kullanılmak üzere günümüzde en yaygın olarak alüminyum, manganez, çinko, zirkonyum, nadir toprak elementleri, lityum ile alaşımlandırılmış ticari alaşımlar tercih edilmektedir. Magnezyum alaşım sistemleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- Magnezyum-manganez
- Magnezyum-alüminyum-manganez
- Magnezyum-alüminyum-çinko-manganez
- Magnezyum-zirkonyum
- Magnezyum-çinko-zirkonyum
- Magnezyum-nadir toprak elementleri-zirkonyum
- Magnezyum-gümüş-nadir toprak elementleri-zirkonyum
- Magnezyum-itriyum-nadir toprak elementleri-zirkonyum

Yukarıdaki sistemlere göre daha yeni olarak, toryum içeren magnezyum sistemleri de mevcuttur. Bunlar;

- Magnezyum-toryum-çinko
- Magnezyum-toryum-çinko-zirkonyum
- Magnezyum-gümüş-toryum-nadir toprak elementleri-zirkonyum

Yukarıda listelenen alaşım sistemleri alaşım elementi olarak alüminyum içerip içermemesine göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Çünkü alüminyum içermeyen alaşımlara tane inceltici olarak zirkonyum katılmaktadır (magnezyum-manganez alaşımı hariç). Bu sebeple magnezyum alaşımları zirkonyum içeren ve içermeyen şeklinde de gruplandırılabilir. Ayrıca ürün türüne göre döküm, dövme ve ilave metal olarak da sınıflandırma yapılabilir [17,19,28].

2.1.5. Alaşım elementi ilavesinin etkileri ve uygulaması

Alüminyum, magnezyuma ilave edilen alaşım elementleri arasında en fazla kullanılandır. Mukavemet ve sertliği artırır, katılma aralığını genişletir ve dökümü kolaylaştırır. % 6'dan daha fazla ilave edilmesi ısıl işlem yapılmasına olanak sağlar, ancak ticari alaşımlar nadiren % 10'dan daha fazla Al içerir. Süneklik ve mukavemet açısından % 6 en ideal ilave edilebilen orandır [29].

Çinko, alüminyumdan sonra magnezyum alaşımları için en etkili alaşım elementidir. Alüminyum ile beraber ilave edilmesi durumunda oda sıcaklığında mukavemet artışı sağlar, ancak ağırlıkça % 7 ile % 10 arasında alüminyum içeren alaşımlara ağırlıkça % 1'den fazla ilavesi sıcak gevrekliğe neden olur. Çinko aynı zamanda zirkonyum, nadir toprak elementleri veya toryum ile beraber kullanıldığında çökeltme sertleşmesine olanak tanıyarak magnezyum alaşımlarının yüksek mukavemete ulaşmasını sağlar. Ayrıca çinko; demir ve nikel emprütelerinin sebep olduğu düşük korozyon dayanımını da engeller [30,31].

Zirkonyum, magnezyum alaşımları için etkili bir tane incelticidir. Bu durumda zirkonyumun kafes parametresinin ($a=0,323$ nm, $c=0,54$ nm) magnezyumun kafes parametresine ($a=0,320$ nm, $c=0,520$ nm) oldukça yakın olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Zirkonyumca zengin katı parçacıkların katılaştırmanın hemen başında oluşması ile beraber magnezyum tanelerinin heterojen çekirdeklenmesini sağlar. Zirkonyum; çinko, nadir toprak elementleri, toryum veya bu elementlerin bileşimini içeren alaşımlara ilave edilerek tane incelmeye yardımcı olur (katı çözünebilirlik limitini yükselterek). Ancak alüminyum ve manganez içeren alaşımlarla katı çözültü oluşümünü engelleyen bileşikler oluşturduğu için kullanılamamaktadır. Sıvı metal içerisinde demir, silisyum, karbon, azot, oksijen ve en fazla da hidrojenle bileşikler oluşturabilmektedir. Katı çözültü içerisinde zirkonyum belli bir miktara kadar çözünebilmekte ve tane inceltici olmaktadır. Bu sebeple katılan toplam zirkonyuma göre çözünen miktarın göz önüne alınması daha önemlidir [32].

Berilyum, magnezyum içerisinde çok az çözünebilmesine rağmen yaklaşık % 0,001 oranında ilavesi ergitme, döküm ve kaynak işlemleri esnasında ergimiş metalin oksitlenmesini azaltır. Döküm ve dövme alaşımlara başarılı bir şekilde ilave edilebilmektedir, ancak kum kalıba dökümlerde tane irileşmesine neden olduğundan dikkatli bir şekilde ilave edilmelidir [33,34].

Kalsiyum, metalurjik kontrol amacıyla üreticiler tarafından çok düşük miktarlarda ilave edilen özel bir bileşendir. İki amaç için ilavesi yapılır: dökümden hemen önce ilave edilmesi ergimiş halde ve döküm sonrası ısıl işlemler esnasında oksidasyonu

azaltır ve magnezyum levhaların haddelenebilirliğini artırır. Kalsiyum ilavesinin kaynak işlemi esnasında çatlak oluşumuna neden olmaması için ağırlıkça % 0,3'ü geçmemesi tavsiye edilir [35].

Bakır, ağırlıkça % 0,05'ten fazla bulunması durumunda magnezyum alaşımlarının korozyon dayanımını olumsuz şekilde etkiler. Ancak yüksek sıcaklık mukavemetini artırır [36].

Demir, düşük miktarlarda bulunması durumunda korozyon dayanımını büyük miktarda düşüren bir emprütedir. Ticari alaşımlar için ağırlıkça % 0,01 ile % 0,03 arasında bulunur. Maksimum korozyon dayanımı için ağırlıkça % 0,005 en fazla bulunması gereken demir miktarıdır [37].

Lityum, magnezyum içerisinde katı çözünürlüğü oldukça yüksektir (ağırlıkça % 5,5 ve atomik olarak % 17) ve 0,54 olan düşük bağıl yoğunluğu sebebi ile alaşımsız magnezyuma göre daha düşük yoğunluk sağladığı için ilgi çekmektedir. Ayrıca ağırlıkça % 11 lityum ilavesi kübik yüzey merkezli kafes yapısına sahip olan β fazı oluşumu için yeterlidir (hekzagonal sıkı kafes yapısına göre), bu sayede dövme mamullerde şekil alabilirlik artış göstermektedir. Lityum ilavesi mukavemeti düşürürken sünekliği arttırmaktadır. Mg-Li alaşımları ayrıca yaşlandırma ısı işlemine de müsaittir, ancak düşük sıcaklıklar için (örneğin 60 °C) aşırı yaşlanma meydana gelir. Bu sebepten kullanımları sınırlıdır [38].

Nikel, magnezyum alaşımları için demir gibi bir diğer zararlı emprütedir. Düşük oranlarda dahi bulunması korozyon dayanımını oldukça fazla oranda düşürür. Ticari alaşımlar için ağırlıkça % 0,01 ile % 0,03 arasında bulunur. Maksimum korozyon dayanımı için ağırlıkça % 0,005 en fazla bulunması gereken nikel miktarıdır [19].

Nadir toprak elementleri, magnezyuma mishmetal veya didmiyum olarak ilave edilir. Mishmetal nadir toprak elementlerinin doğal bir karışımıdır ve ağırlıkça yaklaşık % 50 seryum ve beraberinde ağırlıklı olarak lantan ve neodyum içerir; didmiyum ise ağırlıkça % 85 neodmiyum ve % 15 praseodmiyumun karışımıdır. Nadir toprak

elementi ilavesi belirli bir sıcaklığa kadar mukavemet artışı sağlar. Döküm parçalar için katılma aralıkları alaşımlara yakın olduğu için kaynak çatlaklarını ve poroziteyi azaltır [39,40].

Magnezyum alaşımlarına silisyum ilavesi sıvı metal akışkanlığını artırır. Eğer alaşımda demir mevcutsa korozyon dayanımını düşürür. Gümüş, çökeltme sertleşmesi sağladığı için mekanik özellikleri iyileştirir [41].

Toryum, 370°C sıcaklığa kadar sürünme dayanımını artırır. En yaygın olarak kullanılan toryumlu alaşımlar; çinko, zirkonyum ve manganez ile beraber ağırlıkça %2 ile %3 arasında toryum içerenlerdir [42].

Kalay, alüminyum ile beraber düşük oranlarda ilave edildiğinde olumlu etkiye bulunur. Kalay alaşımının sünekliğini artırarak sıcak deformasyon esnasında çatlak oluşumuna engel olur ve bu sayede dövülebilirlikte iyileşme sağlar [43].

İtriyum, magnezyum içerisinde yüksek bir çözünürlüğe (ağırlıkça %12,4) sahiptir ve diğer nadir toprak elementlerine göre sürünme dayanımını 300 °C sıcaklığa kadar iyileştirir. 250 °C sıcaklığa kadar iyi mekanik özelliklere sahip olan WE54 ve WE43 alaşımlarına ağırlıkça % 4 ile % 5 itriyum ilavesi yapılır [44].

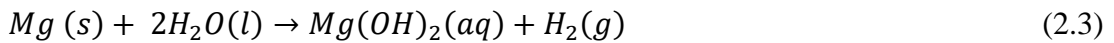
2.1.6. Magnezyum alaşımlarının temel dezavantajları

Magnezyum alaşımlarının bahsedilen avantajları önemli bir kullanım alanı potansiyeli sunsa da önemli dezavantajları mevcuttur. Bunlar, maddeler halinde sıralanmak yerine aşağıda alt konular halinde açıklanmıştır. Magnezyumun dezavantajlarının giderilmesi günümüzde malzeme biliminin en önemli çalışma konularından bir tanesini oluşturmaktadır ve her bir ilerleme bu alaşımlarda kullanım alanlarının potansiyelini biraz daha arttırmaktadır.

Magnezyum ve alaşımları açısından en önemli dezavantajların başında korozyon dayanımı gelmektedir. Magnezyumun sulu ortam korozyonu; tuzlu su, nem ve asidik sıvılar gibi ortamlara maruz kalınması durumunda bölgesel olarak gerçekleşmeye

eğilimli ve hidrojen (H₂) gazı açığa çıkacak şekilde gerçekleşir. Magnezyumun negatif indirgeme potansiyeli magnezyumu farklı türde metallerle teması halinde veya alaşımlarının ikincil fazlar/emprüteler içermesi durumunda galvanik korozyona eğilimli hale getirir.

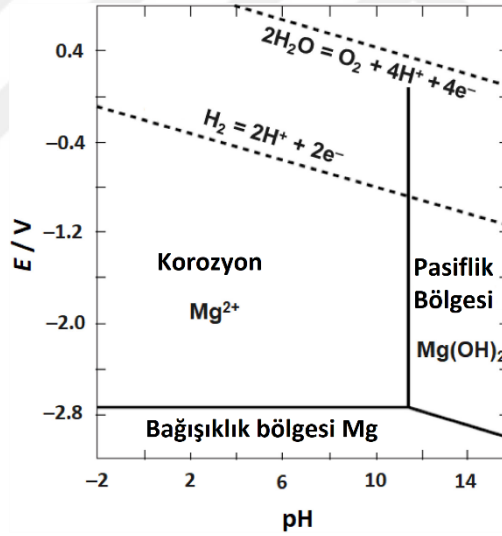
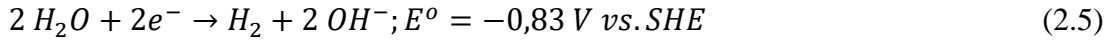
Yapılan çalışmalara göre magnezyumun yüzeyinde çift katmanlı bir oksit/hidroksit tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın iç kısmında Mg-O dış kısmında ise gözenekli Mg(OH)₂ tabakası bulunmaktadır. Atmosferik ortam için saf magnezyumun yüzeyinde oluşan oksitler (Eşitlik 2.1) ile hava ile temastan koruma gerçekleşmekte ve böylece iyi bir atmosferik korozyon direnci sağlamış olmaktadır. Eğer ortamda su bulunursa oluşan oksitler yarı kararlı hidroksite dönüşmekte (Eşitlik 2.2) ve bu oluşan tabaka alüminyum yüzeyinde oluşan pasif tabakaya göre daha zayıf korozyon direncine sahip olarak düşük sulu korozyon dayanımı sağlamaktadır. Mg'un sulu alkalilerle temasında ise önemli derecede bir reaksiyon gözlemlenmemektedir ancak, halojen ve asitlere karşı oldukça duyarlıdır (Şekil 2.3.). Eşitlik 2.3 magnezyumun bütün korozyon reaksiyonlarını göstermektedir. Açığa çıkan hidrojen gazı meydana gelen parçalanmayı ortaya koymada oldukça yararlıdır [45,46].



Hem MgO hem de Mg(OH)₂ nötr ve asidik pH değerlerinde suda çözünme göstermekte ve klor gibi saldırgan iyonların bulunduğu ortamlar için uzun süreli bir dayanım sağlamamaktadır. Mg, Şekil 2.3.'teki Pourbaix diyagramına göre yüksek pH değerleri için korozyon dayanımı göstererek kararlı bir pasif yüzey hidroksit tabakası oluşmaktadır [47,48].

Eşitlik 2.3'e göre Mg elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonlarına uyan şekilde nötr ve düşük pH değerlerine sahip ortamlar için çözünme göstermektedir (Eşitlik 2.4-2.6).

Yapılan çalışmalara göre doğrudan Mg^{2+} oluşumu imkânsızdır ve bunun yerine oldukça reaktif ve kısa ömürlü geçiş Mg^+ oluşumu meydana gelir. Kütle spektroskopisi çalışmalarına göre su molekülü ile Mg^+ arasında gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.7'de verilmiştir [45] :



Şekil 2.3. Mg-H₂O Sisteminin Pourbaix Diyagramı [49].

Magnezyumun korozyonu üzerinde yapılan çalışmalarda açık şekilde ortaya konmuş problemlerden birisi olan negatif fark etkisi (NDE); anormal hidrojen oluşumu (HE) davranışı yüksek potansiyel veya akım yoğunluğu için gözlemlenmiştir. Çeşitli mekanizmalar NDE'nin ifade edilmesi için ortaya konulmuş olup, bunlar anodik çözülme esnasında yarı koruyucu filmin parçalandığını ifade etmektedir. Elektrokimyasal olarak oluşan geçici Mg^+ iyonlarının magnezyum alaşımlarında

bulunan ikincil fazları zayıflatarak ve yok ederek MgH_2 tabakasını oluşturmakta ve NDE polarizasyon ve Tafel eğrilerini tutarsız bir hale getirmektedir [50,51].

Magnezyum ve alaşımlarında korozyon kontrolü ve korunma için birçok farklı yaklaşım ele alınmıştır. Bunlar; alaşım kompozisyon/mikro yapısının modifikasyonu (yüksek saflıkta alaşım üretimi, mikro yapının iyileştirilmesi vs.), tasarım uygulamaları (galvanik çift oluşumundan kaçınma) ve yüzey modifikasyonu (iyon aşılama, lazerle sertleştirme) ve koruyucu film ve kaplamalar (elektrolitik kaplamalar, kimyasal dönüşüm kaplamaları, elektrokimyasal dönüşüm kaplamaları, polimer kaplamalar gibi) yöntemlerdir [52].

Magnezyum ve alaşımlarının aşınmaya dayanıklı bir malzeme olarak yataklar, salmastra veya dişli gibi parçalar için kullanımı yoktur. Literatürde aşınma dayanımını arttırmaya yönelik olarak alaşımlama, seramik partikül takviyeli kompozit malzemeler veya kaplanmış malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Chen ve Alpas [53] tarafından yapılan bir çalışmada pin-on-disc aşınma cihazı kullanılarak çelikler karşısında AZ91 alaşımının kuru sürtünmeli aşınma özellikleri incelenmiştir. Testler 1-350 N arası yükler altında ve 0,1-2,0 m/s hızlar kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmaya göre değişen parametrelere göre yüzeydeki sıcaklık değiştiği belirlenmiş ve artan sıcaklığa bağlı olarak orta seviyeden şiddetli aşınmaya bir geçişin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aşınma haritaları çıkartılarak orta seviye aşınma için oksitleyici ve delaminasyon aşınmasının gerçekleştiği, şiddetli aşınma rejimi için ise şiddetli plastik deformasyon ve şiddetli aşınma rejimlerinin gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Magnezyum ve alaşımları oda sıcaklığında kötü olarak kabul edilecek plastik şekil alabilirliğe sahiptir. Bunun yanı sıra yüksek derecedeki sıcaklıklar ve orta derecede gerilme oranları için oldukça sünek ve yüksek şekil alabilirliğe sahiptir. Bu durumun temelinde magnezyumun sahip olduğu kafes yapısı ve içerdiği fazlar vardır. Magnezyum alaşımları hegzagonal sıkı paket (HSP) kafes yapısına sahiptir ve c/a oranı da 1.624'tür. Bu alaşımlarda görülen en genel deformasyon türleri; bazal $\langle a \rangle$ kayma, prizmatik $\langle a \rangle$ kayma, piramitsel $\langle c+a \rangle$ kayma ve mekanik ikizlenmedir. düzlemsel $\langle a \rangle$ kayma kolay bir şekilde aktif hale getirilebilmesine rağmen yalnızca

iki bağımsız kayma sistemine sahiptir ve c eksenini boyunca gerilmeye uyum sağlayamamaktadır. Bazal olmayan $\langle c+a \rangle$ ve ikizlenmeler ise Taylor kriterlerinin sağlanması ile c eksenini boyunca gerilmeye uyum sağlayabilmektedir. Bununla beraber bazal olmayan kayma yüksek kritik çözülme kayma gerilmesi nedeni ile aktif hale getirmek zordur. Oda sıcaklığında mümkün olan ikizlenme sistemleri içerisinde mekanik ikizlenmesi düşük kritik çözülme kayma gerilmesi sebebi ile en sık aktif olanıdır [54,55].

Magnezyum düşük sıcaklıklarda gerilme-toparlanma mekanizması ile sürünmeye maruz kalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen sürünmenin mekanizması bazal kayma ile tane ve alt tane oluşumu iken yüksek sıcaklıklarda difüzyona bağlı mekanizma etkin olmaktadır. Magnezyum alaşımları içerisinde Mg-Al en önemli gruplardan birisidir. Bu alaşımlarda mukavemet değeri oluşan katı çözelti ile beraber artış göstermektedir. Mikro yapı ele alındığında, tanelerin Mg ve tane sınırlarının $Mg_{17}Al_{12}$ fazından ibaret olduğu söylenebilir. Eğer Mg-Al alaşımları $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de uzun süre tutulursa aşırı doymuş Mg katı çözeltisi, Mg matris ve kaba boyutta Al çözeltilerini içerecek bir yapıya sahip olmakta ve tane sınırı taşınımı ve sürünme hasarına neden olmaktadır. Ayrıca Al yaşlanmaya eğilimli ve zayıf metalurjik kararlılığa sahip olması nedeni ile yüksek sıcaklıklarda düşük uygulama alanına sahiptir [21].

2.1.7. Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları

Tablo 2.1.'de verilen özellikleriyle magnezyumun farklı alanlar için malzeme seçiminde diğer malzemelerle kıyaslanması yapılabilir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere günümüzde magnezyum alaşımlarının kullanıldığı veya kullanılabilirliğinin incelendiği alanlar otomotiv, biyomedikal, havacılık, uzay endüstrisi, elektronik, enerji ve spor malzemelerdir.

Otomotiv endüstrisi ele alındığında; aslında magnezyum alaşımlarının kullanımının 2. Dünya savaşı yıllarından itibaren başladığı söylenebilir, ancak bahsedilen yıllarda taşıtlardaki en önemli beklentinin performans olması yaklaşık 50 yıl magnezyum

kullanımını rafa kaldırmıştır. 1990'lı yıllardan itibaren çevreci anlayışın öne çıkması otomotiv sektöründeki malzeme tercihlerinin yeniden ele alınmasına neden olmuştur. Doğaya CO₂ salınımını düşürmenin en önemli yöntemlerinden birisi yakıt sarfiyatının düşürülmesidir. Bunu sağlamada ise ya araçlarda motor verimliğinde artış sağlanmalı ya da hafiflik sağlanmalıdır. Araçlarda hafifliğin sağlanmasının diğer yöntemlere göre günümüzde öne çıktığı söylenebilir. Otomobillerde en yaygın olarak çelikler, dökme demirler, alüminyum alaşımları veya polimer malzemelerden üretilen parçalar kullanılmaktadır [16,56,56]. Magnezyum ise Tablo 2.1.'de verildiği üzere 1,738 g/cm³ yoğunluğa sahiptir ve yoğunluk değeri ile sırasıyla alüminyum, titanyum ve çelikle kıyaslandığında yaklaşık % 33, % 60 ve % 75 oranında ağırlık tasarrufu sağlamaktadır. Ahdion ve arkadaşlarına göre [56] motor bloğu, 4 adet jant, vites kutusu yuvası, motor kızıağı ve yağ haznesinde çelik ve alüminyum yerine 72 kg magnezyum kullanıldığında 48,5 kg veya sadece alüminyum yerine magnezyum kullanıldığında 19,5 kg ağırlık tasarrufu sağlanmaktadır. Bu haliyle de çelik ve alüminyum yerine kullanıldığında 100 km'de 0,25 litre ve alüminyum yerine kullanıldığında 100 km'de 0,1 lt yakıt tasarrufu sağlanmaktadır.

Mekanik özellikler bakımından magnezyum alaşımları; kendisine rakip olabilecek alüminyum alaşımları, çelik ve dökme demir gibi malzemelere göre önemli avantajlar ortaya koymaktadır. Örneğin Luo yaptığı bir çalışmada [57] çeşitli magnezyum alaşımlarını bahsedilen diğer alaşımlar ile kıyaslamıştır. Buna göre AZ91 magnezyum alaşımı A380 alüminyum alaşımına yakın akma mukavemeti ve süneklik değerlerine sahiptir. AZ91 alaşımının daha düşük yorulma dayanımı olmasına rağmen şase, koruyucu, kasa ve yatak gibi otomobil parçalarında aynı işlevsellikte ancak ağırlık tasarrufu sağlayacak şekilde kullanılabilir. Çarpışma dayanımının önemli olduğu gösterge paneli, direksiyon sistemi, koltuk iskeleti gibi parçalarda AM50 veya AM60 magnezyum döküm alaşımlarının A380 alüminyum basınçlı döküm alaşımı yerine kullanılması yüksek süneklik (% 10 ile % 15 uzama) ve darbe dayanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Bahsedilen miktarda yüksek süneklikte bir alüminyum alaşımının kullanılabilmesi için ısıtılmış A356 alaşımı seçilip, bu alaşımdan parça üretimi için kokil döküm, düşük basınçlı döküm, sıkıştırılmalı döküm veya yarı katı döküm gibi pahalı yöntemler tercih edilmelidir. Ayrıca yeni geliştirilen düşük

demirli sünek alüminyum alaşımlarının da dökülebilirliği magnezyum alaşımları kadar iyi değildir.

Magnezyum alaşımları ve diğer ağırlık tasarrufu sağlayan malzemelerin gösterge panelleri veya gövde panelleri gibi birçok yapısal uygulamada tercihinde yüklemenin türü ve bunlar arasında özellikle eğme mukavemeti önemlidir. Eğme direnci ve eğme mukavemeti bu parçaların tasarımında sınırlayıcı faktörlerdir. Eğme yüklemesinin altında düz bir kiriş veya panel için minimum kalınlık (t) ve kütle (m)'den yararlanılarak "malzeme performans endeksi" hesaplanabilir. Çelik ve magnezyum özelliklerinin belirtilmesinde sırasıyla S ve Mg alt indis olarak kullanıldığında, kullanılan parçaların kalınlık ve kütleleri için direnç tasarım eşitlikleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$t_{Mg}/t_S = \sqrt[3]{\frac{E_S}{E_{Mg}}} \quad (2.8)$$

$$m_{Mg}/m_S = (d_{Mg}/d_S)^3 \sqrt[3]{E_S/E_{Mg}} \quad (2.9)$$

Burada E ve d sırasıyla malzemelerin elastik modülü ve yoğunluğudur. Tablo 2.1.'de verilen bilgilerden yararlanılarak magnezyum (AZ91 alaşımı) ve çelik için kirişlerin kalınlık ve ağırlık oranları hesaplanabilir:

$$t_{Mg}/t_S = 1,67 \quad (2.10)$$

$$m_{Mg}/m_S = 0,39 \quad (2.11)$$

Yukarıdaki değerlere göre aynı eğme dayanımını elde edebilmek için bir magnezyum kiriş veya panel, çelikten yapılanaya göre 1,67 kat daha kalın olmalıdır, ancak kütle (ağırlık) tasarrufu ise % 61 oranında gerçekleşmektedir. Eğme mukavemeti sınırlayıcı tasarımlar için (minimum kütlede aynı eğme mukavemetine sahip) AZ91 ile çelik arasındaki oran denklem 2.12 ve 2.13'deki şekildedir.

$$t_{Ng}/t_s = \sqrt[2]{Y_{S_S}/Y_{S_{Mg}}} = 1.12 \quad (2.12)$$

$$m_{Mg}/m_s = (d_{Mg}/d_s)\sqrt{Y_{S_S}/Y_{S_{Mg}}} = 0,26 \quad (2.13)$$

Burada YS malzemelerin akma mukavemetidir. Tablo 2.5. kalınlık ve ağırlık oranlarına göre çeşitli ağırlık tasarrufu sağlayan malzemelerin eğme dayanımı ve mukavemeti bakımından çeliklerle olan kıyaslamalarını vermektedir. Tablo 2.6., parçalarda çelik yerine bahsedilen alaşımlar kullanılması ile kalınlık oranı ve ağırlık tasarrufunu göstermektedir. Bu tablolara göre çeliklerin yerine alüminyum ve plastiğin yerine magnezyumun kullanılmasının en fazla ağırlık tasarrufu sağlama potansiyeli olduğu ortaya çıkmaktadır. Plastiklerin sahip olduğu düşük elastite modülü ele alındığında istenilen eğme dayanımı için bir plastik parçanın çelik bir parça yerine 4,5 kat daha kalın olması gerekmektedir [57].

Tablo 2.5. Çeşitli malzemelerin çeliklerle aynı eğme dayanımı ve mukavemet değerlerini elde edebilmek için kalınlık ve kütle oranları.

Malzeme	Eşit Eğme Dayanımı		Eşit Eğme Mukavemeti	
	Kalınlık Oranı	Kütle Oranı	Kalınlık Oranı	Kütle Oranı
Mg (AZ91)	1,67	0,39	1,12	0,26
Mg (AM50)	1,67	0,38	1,26	0,29
Mg (AZ80-T5)	1,67	0,38	0,85	0,20
Mg (AZ31-H24)	1,67	0,38	0,95	0,22
Al (A380)	1,43	0,49	1,12	0,38
Al (A356 - T6)	1,43	0,50	1,04	0,37
Al (6061 - T6)	1,43	0,50	0,85	0,30
Al (5182 - H24)	1,43	0,50	0,92	0,32
Plastikler (Pulse 2000)	4,50	0,65	1,94	0,28

Tablo 2.6. Tasarım parametreleri ve üretim karakteristiklerinin magnezyum, alüminyum ve termoplastik esaslı malzemeler için kıyaslanması.

Malzeme	Mg	Al	Termoplastikler
Boyutsal tolerans (mm/mm)	±0,001	±0,002	±0,002
Koniklik açısı (°)	0 1,5	2-3	2-3
Minimum et kalınlığı (mm)	0-1,5	2 2,5	2-3
Döküm/kalıplanma sayısı (adet)	1,4-1,6	1,1-1,4	1
Özgün kalıp ömrü (X1000 darbe)	250-300	100-150	500
Düzeltilme döngü zamanı (adet)	1	1	2-4
Talaşlı işlenebilirlik	Çok iyi	İyi	Kötü
Kaynak edilebilirlik	Orta	İyi	Kötü
Yüzey bitirme	İyi	Çok iyi	Orta
Geri dönüşüm	İyi	İyi	Kötü

Magnezyum ve alaşımlarının kullanım potansiyeline sahip olduğu alanlardan birisi de biyomedikal malzemelerdir. Günümüzde dört ana malzeme grubu da (metal, seramik, polimer ve kompozit malzemeler) biyomalzeme alanında kullanılmaktadır. 19. yüzyılda ve 20. yüzyılın başlarında magnezyum alaşımlarının insanlar ve hayvanlar üzerinde kullanımına yönelik çalışmalar yapılmışsa da magnezyumun düşük korozyon dayanımı ve kırılabilirliği gibi nedenlerle son yıllara kadar biyomalzeme alanında magnezyum alaşımlarının uygulaması olmamıştır [58,59].

Ortopedi alanında kırıklar için biyo-uyumluluğu sebebi ile en yaygın kullanılan malzemeler titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımlarıdır. Bu alaşımların biyo-parçalanabilirliğe sahip olmamaları önemli bir dezavantajdır. Birçok uygulama için dokularda meydana gelen iyileşme sonrasında ikinci bir cerrahi operasyonla vücuttan bu implantların çıkartılması gerekmektedir. Çünkü dokularda meydana gelen iyileşme sonrasında vücutta bulunan implantlar fizyolojik ortamda korozyona uğrayarak enfeksiyona neden olmaktadır. Magnezyumun bu alanda yeniden ilgi çekici olmasında biyo-parçalanma özelliğinin ortaya çıkması oldukça önemli olmuştur. Biyo-çözünürlük; doku yenilenmesini desteklemekte, belirli yaraları iyileştirilmekte ve en sonunda da biyolojik ortamda parçalanarak kaybolmaktadır. Çözülmenin sonunda ise zehirli olmayan bir yapıda, zararsız şekilde üre içerisinde vücuttan atılmaktadır. Ortopedi alanında biyo-çözünürlüğe sahip implantlardan yeterli kararlılık, makul ve homojen bir parçalanma, 12-15 ay arasında kemiklerde tam iyileşme ve biyo-uyumluluk gibi özellikler beklenmektedir. Magnezyum ve alaşımları bu özellikleri sağlamaya aday olmasının yanı sıra iltihap önleyicilik, anti-tümör özellik, antibakteriyellik, osteogenez endüktifliği ve diğer bazı biyo fonksiyonel özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bahsedilen avantajlarına rağmen saf magnezyumun implant olarak kullanımını oldukça zordur. Çünkü magnezyum fizyolojik ortamda hızla çözünme gösteren bir elementtir. Kemiklerde kullanılan bir implant ele alındığında; bu hızlı çözünme implanttan beklenen mekanik yeterliliğin iyileşme için gerekli zamandan daha kısa bir süre içerisinde istenenin altına inmesine neden olmakta ve ayrıca hızla meydana gelen parçalanma esnasında açığa çıkan hidrojen gazı da iyileşmede gecikmeye neden olmaktadır [60–62].

Biyomalzeme alanında Mg-Al ve Mg-nadir toprak elementleri alaşımları zehirli olmaları nedeni ile kullanılamamaktadır. Alüminyum ayrıca nörotoksit bir element olarak bilinmektedir. Alüminyumun vücutta birikimi çeşitli sinirsel hastalıklara neden olabilmektedir. Nadir toprak elementleri olan seryum, praseodimyum ve itriyum da şiddetli hepatoksiteye neden olmaktadır. Bu nedenlerle araştırmacılar biyo çözünürlüğe sahip alaşım tasarımında güvenlik açısından zehirli olmayan veya düşük zehirlilikte elementlere yönelmektedirler[63]. Biyomalzeme alanında kullanılan magnezyum alaşım sistemleri genel olarak Mg-Sr, Mg -Ca, Mg- Zn, Mg- Si ve Mg-Zr'dir. Bu alaşımlar zehirli olmayıp, fizyolojik ortamla uyumludur. Bu alaşımlara ait biyo uyumluluk ve potansiyel biyomalzeme uygulamaları Tablo 2.7.'de verilmiştir [60,63].

Tablo 2.7. Bazı magnezyum alaşımlarının mekanik davranışları, biyo uyumlulukları ve potansiyel biyomalzeme uygulamaları [60].

Alaşım	Mekanik özelliklerin etkisi	Biyouyumululuk	Potansiyel Uygulaması
Mg-Ca Alaşımı	Mukavemet ve uzama oranını artırır; yüksek miktarda Ca korozyon direncini düşürür. Ca miktarı % 1'in altında olmalıdır.	İnsan vücudu için gerekli bir elementtir. Kemik iyileşme işlemini teşvik eder.	Ortopedik uygulamalar; vida
Mg-Zn Alaşımı	Çekme mukavemetini artırır; katı çözültü sertleşmesi ve yaşlanma sertleşmesi sağlar; %5'den daha fazla çinko uzama oranını düşürür.	İnsan vücudunda az bulunan bir elementtir ve kemik ve kıkırdakta belirli enzimler için kofaktördür.	Ortopedik uygulamalar; Dikiş malzemesi, bağırsak sistemi ve safra tedavisi
Mg-Si Alaşımı	Mg-Si alaşımı içerdiği kaba Mg ₂ Si fazı nedeni ile düşük süneklik gösterir, ilave edilen %1,6 Zn çekme dayanımı, uzama ve biyo korozyon özelliklerinde iyileşme sağlar.	Bağırsıklık sisteminin düzenlenmesinde katkı yapar; kemiklerin ve bağ dokusunun büyümesi ve gelişmesine katkı yapar	Ortopedik uygulamalar; kemiklerin iyileşmesine faydalıdır
Mg-Sr Alaşımı	%2 Sr değerinin altında mukavemet ve korozyon dayanımını artırır; daha fazlası mekanik özellikleri düşürür	Osteoblast olgunlaşmasına yardımcı olur; kemik oluşumunda faydalıdır	Ortopedik uygulamalar; iskelet uygulamaları

Otomotiv ve biyo malzemeler gibi magnezyum alaşımlarının ilgi gördüğü bir alan da havacılık sektörüdür. Çelik ve alüminyum alaşımlarına göre sırasıyla % 70 ve % 30 hafiflik sağlaması ve daha önce de belirtilen avantajları magnezyum için burada da dikkat çekici olmasına neden olmuştur. Havacılık endüstrisinde magnezyum alaşımlarının ilk kullanımı Almanlar tarafından 1. Dünya Savaşı'nda olmuş, 2. Dünya Savaşı'nda ise kullanımı artarak devam etmiştir. A.B.D. hava kuvvetleri de uzun menzilli bombardıman uçakları olan B-36 ve B-52'de fazla bir oranda magnezyum kullanmıştır. Sovyetler birliğinde ait uçaklardan TU-95'te 1550 kg ve TU-134'de ise 780 kg magnezyum çeşitli parçalarda kullanılmıştır. Günümüz havacılığında ise magnezyum kullanımı alev alma riski gibi tehlikeler nedeni ile çok büyük oranda azalmıştır [64].

Biyomalzeme alanındakine benzer olarak magnezyum alaşımlarının çeşitli alaşım elementleri ile korozyon dayanımının artırılması havacılık endüstrisi tarafından olan ilgiyi arttırmıştır. Günümüzde Airbus, Boeing ve Embraer gibi büyük uçak üreticileri yapısal uygulamalarda magnezyum alaşımlarını tercih etmemektedirler. Ancak helikopter sanayinde dişli kutuları, braketler ve diğer bazı yapısal olmayan uygulamalarda magnezyum alaşımları tercih edilebilmektedir [65].

Havacılık endüstrisinde olduğu gibi, sahip olduğu üstün hafiflik ve bağıl mukavemet dayanımı özellikleri uzay endüstrisi açısından da magnezyum ve alaşımlarını ilgi çekici kılmıştır. Ancak bu alan için da kolay alev alabilirliği ve düşük korozyon dayanımı en önemli dezavantajlar olarak ortaya çıkmıştır. Günümüze kadar bahsedilen zayıflıklar herhangi bir kazanın nedeni olmasa da insan güvenliği açısından magnezyum kullanımı neredeyse yoktur. Son yıllarda magnezyum alaşımlarının korozyon dayanımını artırılmasına yönelik çalışmalarla beraber uzay endüstrisi de bu alana ilgi duymaya başlamıştır. Uzay endüstrisinde magnezyum alaşımları kullanımına yönelik çalışmaların temelini bu alaşımların oksidasyon dayanımlarının artırılması oluşturmaktadır. İki ana koldan yürütülen çalışmaların ilkinin yüzeylerde elde edilecek uygun bir kaplama yöntemi ile magnezyumun hava ile temasının kesilmesi, ikincisinde ise hava ile ilgisi magnezyumdan daha fazla olan elementlerin (nadir toprak elementleri) ilave edilmesi araştırılmaktadır [21]-[23]. Kumar ve

arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada AZ31 alaşımı yüzeyinde plazma ark oksidasyon yöntemiyle MgO-MgSiO₄/Mg₃(PO₄)₂ çift katmanlı kaplama tabakası üretilmiştir. Elde edilen kaplamanın homojen bir yapıda olduğu, çatlak içermediği ve çok az oranda boşluk bulundurduğu, bu hali ile de yüksek korozyon direncine sahip olduğu ve uzay endüstrisinde kullanılabilmesi bildirilmiştir [69]. Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise nadir toprak elementleri düşük çözünürlüğe sahip ve yüksek çözünürlüğe sahip olanlar olarak iki gruba ayrılmış, artan çözünme oranının alev alma sıcaklığını arttırdığı bildirilmiştir [70].

3C terimi; iletişim, bilgisayar ve tüketici elektroniğini temsil eden bir terimdir. Daha önceki kısımlarda hafiflik ve bağıl mukavemet avantajları öne çıkarken 3C alanında; geri dönüşüm, iyi ısı yayma ve elektromanyetik dalgalara karşı koyma özellikleri magnezyumu ilgi çekici kılmıştır. Özellikle geri dönüşüm konusu 3C sektörü için son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Magnezyumun bu alan için de en önemli eksikliği korozyon dayanımıdır. Kullanım koşullarına göre magnezyum alaşımlarında meydana gelen bozulmaların önlenmesi bu alanın en önemli uğraşı alanını oluşturmaktadır. Bu sebeple uygun yüzey işlemleri ile korozyon dayanımının geliştirilmesi konusunda yaygın bir şekilde çalışmalar sürmektedir [71–73].

2.2. Magnezyum Alaşımlarının Kaplanması

Önceki bölümlerde magnezyum ve alaşımlarının avantaj ve dezavantajları hakkında bilgiler verilmiştir. Diğer metaller ve alaşımlarına göre sahip olduğu avantajlarına rağmen, magnezyum alaşımlarının kullanımını düşük korozyon ve aşınma dayanımı sınırlamaktadır. Her iki özelliğin iyileştirilmesine yönelik olarak alaşımlama, ısıl işlem ve plastik deformasyon gibi yöntemler kullanılarak bu özelliklerin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmakta ve önemli sonuçlar elde edilmektedir [29]-[31]. Bütün bir malzemede elde edilecek iyileştirmelere alternatif olarak, yüzeylerinin kaplanması, bahsedilen yöntemlere iyi bir alternatiftir. Yüzeylerde elde edilecek hatasız bir kaplama tabakası, altlık malzeme-ortam arasında bir bariyer tabakası oluşturarak korozyonu engellemekte ve malzemelerin daha uzun süreler kullanımını

sağlamaktadır. Ayrıca elde edilen kaplama tabakasının sahip olduğu sertlik ve aşınma dayanımı da kaplanan malzemenin kullanım potansiyelini arttırmaktadır.

Magnezyum ve alaşımlarının kaplanmasında birçok farklı yöntem denenmiş ve başarılı ürünler ortaya konulmuştur. Yapılan literatür incelemelerine göre en yaygın olarak denenilen yöntemler kimyasal dönüşüm, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, mikro-ark oksidasyon, difüzyonel, kladlama, plazma, organik/polimer, sol-jel, anodizasyon ve elektrolitik kaplamalardır [77]. Uygulanan kaplama yöntemleri, aynı amaca yönelik olabilmekle beraber, farklı özelliklerde kaplamaların elde edilmesine yönelik de olabilmektedir. Konunun daha anlaşılabilir olması için bahsedilen yöntemler aşağıda açıklanacaktır.

2.2.1. Kimyasal dönüşümlü kaplamalar

Kimyasal dönüşümlü kaplamalar veya diğer ismiyle dönüşümlü kaplamalar; metal altlık malzeme yüzeyinde, kimyasal veya elektrokimyasal işlemler vasıtasıyla, yüzeye kimyasal olarak bağlı kaplamaların elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin tercih edilmesinde korozyon dayanımının iyileştirilmesi ve iyi boya astarı özelliğine sahip kaplamalar elde edilmesi önemli rol oynamaktadır. Özellikle 3C sektöründe kullanılan magnezyum alaşımları için önemli bir yöntemdir. Dönüşümlü kaplamalar çevre ve altlık malzeme arasında düşük çözünürlük sağlayacak bir yapıdadır. Bu sayede altlık malzeme çevreden izolasyonu ile korozyondan korunma veya yavaşlatma sağlanır [12].

Diğer kaplama yöntemlerine göre dönüşüm kaplamaları düşük maliyet ve işlem basitliği özelliklerine sahiptir. Bu yöntem kullanılarak magnezyum ve alaşımlarının yüzeyinde kromat, fitik asit, fosfat-permanganat, fosfat-kalsiyum, stannat, vanadyum, stearik asit, davsonit, nadir toprak elementleri, florür, silan ve hidrotalsit esaslı kaplamalar elde edilebilmektedir. İşlemin en önemli dezavantajı ise işlem sonucunda çevreye zararlı ürünlerin ortaya çıkmasıdır [78].

2.2.2. Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme (PVD); vakum veya argon atmosferinin kullanıldığı ortamlarda, altlık malzeme yüzeyinde kaplama elde etmesine olanak veren kaplama yöntemidir. Bu işlemde buharlaşma veya sıçratmayla kaplanan malzeme hedef malzemeden temin edilir. Buharlaştırma işleminde öncelikle ısıtma, düşük basınç veya voltajın etkisi ile kaplama malzemesi buharlaştırılır ve sonrasında elde edilen iyonlar altlık malzeme yüzeyinde biriktirilir. Sıçratma işleminde ise bir hazne içerisinde öncelikle vakuma alma işlemi ile ortamdaki hava giderilir, Ar gazı verilerek altlık yüzeyinde bulunan kirlilikler temizlenir ve uygulanan yüksek voltajla malzemeler arası etkileşim sağlanır. Ar iyonlarının etkisi ile kaplama malzemesi hedef malzemeden temin edilir ve altlık malzeme yüzeyine kaplanır. Bu işlem iyon ışınlarının sıçratılmasını içerir. Benzer bir yöntem olan manyetik alanda sıçratma işleminde ise oluşturulan manyetik alan vasıtasıyla Ar iyonları şiddetli bir şekilde kaplama malzemesine çarpar. Oluşan yüksek hızlı iyonlar sonrasında altlık malzemeye çarparak yüksek adezyon mukavemetine sahip kaplamalar elde edilmesini sağlar. Manyetik alanda sıçratma işlemi buharlaştırma ve iyon ışınması işlemlerine göre daha düşük sıcaklıkta uygulanmakta olup, daha geniş alanların daha yüksek kalitede ve homojenlikte kaplanmasına olanak sağlar [79].

PVD yönteminin en önemli avantajı altlık malzeme yüzeyinde ilave bir reaksiyon veya atomlar arasında çarpışma olmaksızın yüksek saflıkta kaplama elde edilebilmesidir. Ayrıca gradyan bileşimde çok katmanlı kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen kaplamalar genellikle TiN, TiAlN ve CrN gibi yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan kaplamalardır. Kaplama tabakalarının sahip olduğu özellikler PVD yöntemini magnezyum ve alaşımları için ilgi çekici kılmıştır [80].

2.2.3. Difüzyonel kaplamalar

Difüzyonel kaplamalar özellikle çelik yüzeylerinin kaplanmasında uzun yıllardır bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Gaz, sıvı veya katı ortamda

gerçekleştirilen bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli avantajları; altlık malzeme ile kaplama arasında yüksek bir adezyona sahip metalurjik bağlara sahip olması ve basit ekipmanlarla gerçekleştirilebilmesidir. Ayrıca oluşan kaplamaların esasını oksit olmayan seramikler veya intermetalikler oluşturmaktadır. Bu haliyle de difüzyonel kaplamalar; yüksek korozyon ve aşınma direncine ve yüksek sertliğe sahip olmaktadır. Difüzyonel kaplamalarda ayrıca magnezyum ve alaşımlarının sahip olduğu iyi elektriksel iletkenlik, yüksek ısıl iletkenlik ve elektromanyetik koruyuculuk özellikleri de korunmaktadır [81].

Difüzyonel kaplama işlemi; uygun bir ortam ve sıcaklıkta, altlık malzeme ve kaplanmak istenilen metal veya alaşımını içeren kaynak madde ile beraber difüzyon işlemi için gerekli aktivatör, dolgu maddesi oksidan vs. ilave maddelerin bir araya getirilmesi ile gerçekleşir. Sıvı veya gaz formundaki kaplanmak istenilen metal veya alaşımı altlık malzeme yüzeyinde kimyasal bir değişim meydana getirerek veya yüzeyde ayrı bir tabaka olarak birikerek yüzey özelliklerini değiştirir. Oluşan kaplama tabakasını sıcaklık, süre, yüzey konsantrasyonu ve oluşan tabaka derinliği gibi parametreler kontrol eder. İşlem difüzyon temelli olduğu için keskin bir kaplama/altlık malzeme yerine altlık malzemedeki bir difüzyon gradyanı oluşur. Magnezyum ve alaşımları için bu yöntemle genellikle alüminyum kaplamalar yapılmaktadır. Ancak difüzyonel kaplamalar ele alındığında magnezyum yüzeylerinin kaplanmasına yönelik ileri çalışmalarla birçok farklı kaplamanın elde edilme potansiyeli bulunmaktadır [82,83].

2.2.4. Mikro ark oksidasyon

Mikro ark oksidasyon (MAO) veya plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi magnezyum ve alaşımlarının 3C ve biyomalzeme alanlarında kullanılmasına yönelik çalışmalarda önemli bir yer tutmaktadır. Bu yöntemle magnezyum ve alaşımlarının yüzeyinde 5 ile 200 μm arasında bir kalınlığa sahip aşınma ve korozyon dayanımı sağlayan MgO tabakası elde edilebilmektedir. Asidik veya bazik banyolarda gerçekleştirilen türleri olan bu kaplama işleminin bazik olanları özellikle çevre dostu olmasıyla dikkat çekmektedir. Bu işlemin esasını konvansiyonel olarak magnezyumun

anodizasyonu oluşturmaktadır. Uygulanan voltaj ve akım MAO yönteminin başlatılması ve metal yüzeyinin anot olarak davranarak oksitlenmesi için gerekli döngüyü başlatması açısından önemlidir. Akım yoğunluğu, voltaj, katot metali, iletkenlik, elektrolit pH'I, mikro yapı ve kimyasal kompozisyon gibi altlık malzeme özellikleri kaplama özelliklerini derinden etkilemektedir. Fosfat ve silikat elektrolitler uygun iletkenlik sağlamaları ve ayrı karakteristik özellikler sergilemeleri ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosfat elektrolitler deşarj işlemine uygun olması ve hızlı bir kaplama oluşumu sergilemesi nedeni ile geniş yüzey uygulamaları için avantaj sağlamaktadır [84].

MAO kaplamaların biyo malzeme alanında kullanımı; magnezyum alaşımlarının biyo aktiflik ve biyo bozunumunun iyileştirmesine yöneliktir. 3C alanında ise magnezyumun elektromanyetik koruma özelliğinden yararlanmanın yanında, bu yöntemin uygulanmasıyla hem korozyon ve aşınma dayanımını arttırmak hem de renklendirme ile görünümün iyileştirilmesi sebepleri vardır [85–87].

2.2.5. Elektrolitik kaplamalar

Elektrolitik kaplama tarihi uzun bir zaman önceye dayanan ve birçok farklı kaplama türünün farklı altlık malzemelere farklı amaçlar için kaplanmasına olanak veren bir yöntemdir. Dekoratif ürünler, otomobil parçaları, petrol taşıma hatları, havacılık, elektronik gibi birçok alanda uygulaması olan bu yöntem son yıllarda öne çıkan çevre mevzuatları ile daha da önem kazanmıştır. Krom altı kaplamalar üstün aşınma ve korozyon dayanımları sağlaması ve dekoratif görünümü ile dikkat çekmektedir. Ancak bu kaplamaların elde edilmesi çevreye önemli miktarda zarar vermektedir. Hem akımlı (electrodeposition) hem de akımsız (electroless) olarak kaplanabilen nikel kaplamalar, daha çevreci bir tür olarak beklenen özellikleri sağlamaktadır [9].

Akımsız kaplama işleminde, ilave bir elektrik akımına gerek olmaksızın, gerekli elektronlar elektrolit içerisinde bulunan bir indirgeyici madde yardımıyla metalik kationlar (Ni^{2+}) indirgenerek sağlanır. Elde edilen kaplamalar indirgeyici maddenin (fosfor ve bor gibi) kaplama tabakasına dâhil olmasıyla bir alaşım oluşmakta ve Ni

gibi saf metallerin özelliklerini geliştirmektedir. Günümüzde tüm akımsız kaplamalar içerisinde nikel ve nikel alaşımlı kaplamaların oranı % 95 civarındadır. Akımsız nikel kaplamalar sağladıkları iyi yüzeye yapışma, düşük işlem maliyeti, keskin köşeli ve düzensiz yüzeylere uygulanabilmesi ve çözücü içermeyen kaplama matrisi elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Elde edilen kaplamaların amorf karakterli olması ve tane sınırı içermemesi de daha üstün korozyon dayanımı elde edilmesinde önemli olmaktadır [88,89].

Akımlı kaplamalar akımsız kaplamalara göre daha eski tarihlerden beri bilinen bir yöntemdir. Akımsız kaplamalara göre daha basit elektrolitlere gereksinim duyulması, daha yüksek biriktirme oranına sahip olması ve uygulanan akım dalgasındaki değişimlere bağlı olarak kimyasal kompozisyon ve mikro yapının kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca akımsız kaplamaların elde edilmesi için yüksek sıcaklıkların (<85 °C) gerekmesi, küçük parçalar için üretim maliyetinin akımlı kaplamalara göre 5 ile 10 kat daha fazla olması gibi dezavantajları da vardır [90].

Akımlı kaplamalar hem direkt akım (DC) hem de pulsed akım (PC) ile gerçekleştirilebilmektedir. DC akım yönteminde sisteme sürekli bir akım uygulanmaktadır. Bu yöntem metal ve alaşımlarının kaplanmasında kullanılan geleneksel ve eski yöntemdir. Yöntem basit ve ekonomik olması ve hakkında yeterli bilgi bulunması gibi avantajlara sahiptir. PC yönteminde ise akım periyodik aralıklarla sıfıra düşmektedir. Bu durumda katot yüzeyinde negatif olarak yüklenmiş bir katman oluşmaktadır. Bu katmanın kalınlığı belirli bir miktara kadar artmakta sonrasında sabit kalmaktadır. Oluşan bu katman iyon difüzyonunu engellemektedir. PC akımlı kaplamalarda bu katmanın akım sıfır olduğu zaman içerisinde deşarj olması ile katot yüzeyine iyonların difüzyonuna olanak sağlanmaktadır. Sıcaklık, kompozisyon ve pH parametrelerine ilave olarak en yüksek akım yoğunluğu, pulse zamanı ve akım uygulanmayan zaman işlemdeki diğer parametrelerdir. Bu yöntem daha kompakt bir yapı elde edilmesine olanak sağlaması, kimyasal kompozisyon ve mikro yapının daha kontrol edilebilir olması, daha az gözenek ve çatlak bulundurması ve nano kompozit kaplamalarda daha fazla oranda seramik takviye parçacığına olanak sağlaması bakımından avantajları olan bir yöntemdir [90,91]. Bir sonraki bölümde elektrolitik

kaplamalar magnezyumun kaplanmasına yönelik olarak daha detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

2.3. Magnezyum ve Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Kaplanması

Bir önceki bölümde magnezyum ve alaşımları hakkında detaylı bir şekilde bilgiler verilerek, bu malzemenin günümüz teknolojisi açısından önemi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Özellikle korozyon ve aşınma dayanımı olarak zayıf olması magnezyum alaşımlarının önündeki en büyük dezavantaj olarak kullanımını sınırlamaktadır. Bu zayıflıkların giderilmesinde alaşımlama ve ısıl işlemlerle özelliklerinin geliştirilmesi, tasarımsal çalışmalar ile bu özelliklerin etkilerinin azaltılması çalışmaları yapılsa da korozyon ve aşınma dayanımlarının artırılmasında yüzeylerin kaplanması kadar etkili olmamaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının yüzeylerinin kaplanmasında mevcut olan yöntemler kısaca önceki bölümde ele alınmıştır. Bahsedilen yöntemler içerisinde özelliklerin geliştirilmesi yönünden elektrolitik kaplamaların ayrı bir yeri vardır. Bu bölümde elektrolitik kaplamalar magnezyum ve alaşımlarının yüzeylerinin kaplanması özelinde incelenecek, işlemlerde dikkat edilecek hususlar, zorluklar gibi konular ele alınarak uygun bir yöntem için koşullar ortaya konulacaktır.

2.3.1. Elektrolitik kaplama işlemi

Elektrolitik kaplamalar bulunuşu ve kullanımı uzun zaman önceye dayanan, sadece metal ve alaşımlarının değil aynı zamanda plastik malzemelerin de yüzeylerinin kaplanmasında kullanılan ve farklı birçok kaplama türünün elde edilebildiği bir yöntemdir. Günümüzde endüstriyel olarak önemli bir kullanım alanına da sahip olan bu yöntem dekoratif görünüme sahip, aşınma ve korozyon dayanımı yüksek olan kaplamaların elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Elektrolitik kaplamalar akımlı ve akımsız olmak üzere iki ana grup altında incelenmektedir. İki yöntemin de ortak noktası kaplama yapılan parçanın yüzeyinde metalik tuz çözeltilerinin metal şeklinde indirgenmesinin gerçekleşmesidir. Akımlı kaplama işleminde indirgenme için gerekli elektronlar bir dış kaynak kullanılarak elde edilir. Akımsız kaplama yönteminde ise indirgeyici elektronlar çözelti içerisindeki kimyasal indirgeyicilerden veya daldırma

kaplamalar için de yüzeyin kendisinden temin edilmektedir [92]. İki yöntemin avantaj ve dezavantajlarından önceki bölümde bahsedilmiştir. Birinci bölümde bahsedilen magnezyumun korozyon özellikleri tekrar ele alınırsa Mg asidik ve nötr ortamlarda korozyona uğrama eğilimi göstererek kısa zaman içerişimde parçalanma gösterirken bazik ortamlarda yüzeyindeki MgO/Mg(OH)₂ tabakası koruyucu bir tabaka olarak kalmaktadır. Akımlı nikel bor banyoları ele alındığında genellikle asidik karakterli olmaları nedeni ile Mg ve alaşımlarının bu banyolarda kaplanabilmeleri oldukça zordur. Akımsız kaplama banyoları ise hem bazik hem de asidik ortamlarda uygulanabilmekte, uygun bir işlem tasarımı yapılarak kaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır. Aşağıda maddeler halinde kaplama işlem aşamalarından söz edilecektir.

2.3.2. Magnezyum ve alaşımlarının akımsız kaplanmasına yönelik ön işlemler

Magnezyum yüzeyinde ince bir MgO ve onun üzerinde de kısmen daha kalın bir Mg(OH)₂ tabakası olduğu ve bu tabakanın atmosferik koşullarda bu malzemeleri korumak için yeterli olduğundan bahsedilmiştir. Ancak asidik ve nötr pH değerine sahip ortamlar için yüzeyinde bulunan MgO/Mg(OH)₂ tabakası hızlı bir şekilde bozulup parçalanırken, bazik ortamlarda yüzeydeki katman koruyuculuk özelliğini devam ettirmektedir. Ayrıca oldukça düşük olan elektrokimyasal potansiyeli, magnezyumun diğer metallerle temas etmesi sonucunda galvanik çift oluşumuna neden olarak yüzeyde oyuklanma korozyonu meydana getirmektedir. Bu nedenlerden ötürü magnezyumun yüzeyinde elde edilecek elektrolitik kaplamalarda zorluklar bulunmaktadır. Örneğin; yüzeyinde oksit/hidroksit tabakası bulunan bir malzeme üzerinde elde edilecek kaplama düşük yapışmaya sahip olmaktadır. Ayrıca kaplama işlemi esnasında direkt magnezyumla biriken malzemenin teması sonucunda kaplama yüzeyinde bölgesel korozyon oluşumu gerçekleşebilmekte ve bu bölgelerde kaplama tabakasının kalkması gerçekleşebilmektedir. Bu nedenlerle öncelikle yüzeyin kirlilik ve oksitlerden temizlenmesi önemlidir. Yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinde ilk işlem olarak homojen bir yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için metalografik olarak zımparalama işlemi gelmektedir. Bütün çalışmalar için belirli bir standart mevcut olmayıp, çalışmadan çalışmaya farklılıklar mevcuttur [93–95]. Yüzeylerin

metalografik olarak hazırlanması sonrasında kaplama işlemi için uygun hale getirilmesi önemli bir adımı oluşturmaktadır. Magnezyum alaşımlarının mikro yapıları AZ91D özelinde ele alındığında içeriğinde α (matris), α (Al içeriği zengin, ötektik) ve β ($Mg_{17}Al_{12}$) içerdiği söylenebilir. Böylesine bir mikro yapıya sahip olan alaşımların yüzeyinde kompakt bir kaplama tabakası elde edilebilmesi için bir takım kimyasal işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde yüzeyin içerdiği kirlilikler, yüzeydeki pasivizasyon tabakası ve fazların farklı elektronegatiflikleri homojen bir kaplama elde edilmesini engelleyecektir. Yüzeğe yapılan bu kimyasal işlemler bazik (conditioning) ve asidik (pickling) olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır. Bazik kimyasal işlemlerdeki amaç yüzeyde bulunan kirlilik, yağ gibi maddelerin temizlenmesini sağlamak ve yüzeyde bulunan β fazlarını çözmektir. Farklı çalışmalarda kullanılan bazı alkali temizleyicilerin bileşimleri, uygulama sıcaklığı ve süresi ise Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Akımsız nikel bor kaplama işleminde kullanılan bazı alkali temizleme banyoları.

Bileşim	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Referans
50 gr/lit NaOH 10 gr/lit $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	60	10	[93]
200 gr/lit NaOH 45 gr/lit NaOH 10 gr/lit $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	65	30	[96]
20 gr/lit Na_2CO_3 20 gr/lit $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 10 ml/lit Polyoxyethylene octylphenyl ether	65	15-20	[97]
100 gr/lit NaOH (işlem üç kez tekrarlanır) 60 gr/lit KOH 10 gr/lit $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$	75	10	[98]
	50	3	[99]
	65	10	[100]

Seyreltik asit çözeltileri kullanılarak yapılan asidik temizleme işlemi, genellikle bazik temizleme işlemi sonrasında uygulanmaktadır. Bu işlem de bazik temizleme işlemi gibi toz ve yağ kalıntılarını temizlemenin yanı sıra esas olarak yüzeyde bulunan $MgO/Mg(OH)_2$ pasivizasyon tabakasının yüzeyden giderilmesini sağlamak ve kaplama işlemi esnasında çökeltme noktalarının artışını sağlamak amacıyla yapılmaktadır. İşlemin bir diğer yararı, meydana gelen dağlama işlemiyle yüzeyde pürüzlülüğü artırarak kaplamanın adezyonunu arttırmaya yönelik yapılan kumlama gibi işlemlerin yapılmasına olan ihtiyacı ortadan kaldırmasıdır. Ayrıca bazı çalışmalarda işlem esnasında yüzeyde korozyona karşı direnci arttıran $MgCrO_4$ ve

CrOOH gibi fazlardan oluşan çok ince bir kaplama tabakasının oluştuğunu ve işlemden bu bakımdan da yarar sağladığını belirtmiştir [101]. Bahsedilen nedenler sebebiyle asidik temizleme işleminin sadece kaplanacak yüzeyin temizlenmesi sağlayan bir işlem olarak değil aynı zamanda kaplama tabakasının özelliklerini etkileyen bir işlem olduğunu da söylemek doğru olur. Nitekim Mg alaşımlarının kaplanmasının incelenmesinde önemli bir kısmı bu alan oluşturmaktadır. İşlem için birçok farklı çözelti geliştirilmiş olup, bunların en yaygın olanları Tablo 2.9.'da verilmiştir [102,103].

Tablo 2.9. Magnezyumun akımsız nikel bor kaplanmasında kullanılan bazı asidik temizleyiciler.

Bileşim	Süre (sn)	Referans
180 gr/lt CrO ₃ 1 gr/lt KF	50	[102]
125 gr/lt CrO ₃ 100 gr/lt HNO ₃ (%68)	50	[105]
25 gr/lt HCl 25 gr/lt HF	20	[95]
10 gr/lt C ₆ H ₈ O ₇	10	[96]
45 gr/lt C ₂ H ₄ O ₂ 50 gr/lt CH ₃ CH ₂ OH	120-180	[106]
5 gr/lt HNO ₃ (%80) 60 gr/lt H ₃ PO ₄ (%85) 3 gr/lt HNO ₃ (%68)	60	[107]

Bahsedilen çözeltiler arasında en eskisi ve yaygın olanı CrO₃ içeren çözeltilerdir. Ancak CrO₃ oldukça zehirli ve doğaya zararlı bir kimyasaldır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda bu çözeltilere alternatif olabilecek ve daha az zararlı çözeltiler geliştirilmeye çalışılmaktadır. H₃PO₄ esaslı çözeltiler CrO₃ içerenlere göre daha az zararlı olmasının yanı sıra asidik temizleyicilerden beklenen özellikleri de yerine getirmektedir [104]. Kullanılan farklı bazik ve asidik temizleyicilerin yüzeyle farklı etkileşimleri söz konusudur. H₃PO₄ içeren çözeltiler genel olarak şiddetli reaksiyon vererek yüzeyde diğerlerine oranla daha pürüzlü bir yapı ortaya çıkartmaktadır. Bu bakımdan yüzeyle iyi bir yapışma sağlamak bakımından H₃PO₄ kullanımını avantaj oluşturmaktadır.

Yüzeylerde yapılan bazik ve asidik temizleme işlemleri sonrasında genellikle uygulanan bir diğer işlen florür aktivasyonudur. Mg alaşımlarının akımsız kaplanmasında neredeyse zorunlu olan bu işlemle yüzeylerde eş potansiyele sahip olan

MgF₂ tabakası elde edilmektedir [98]. Gu ve arkadaşları [105] tarafından yapılan çalışmada AZ91D alaşımı 45 gr/lit NaOH ve 10 gr/lit Na₃PO₄.12H₂O içeren çözelti ile bazik olarak temizlendikten sonra 350 ml/lit HF (% 40 hacimce) içeren çözelti ile 10 dakika aktive edilmiştir. Sonuçlara göre Ni-P kaplama banyosunda düşük oranda alaşımının korozyona uğradığı görülmüştür. Ancak 125 gr/lit CrO₃ ve 100 ml/t HNO₃ içeren çözelti ile asidik olarak 40 saniye asidik olarak temizleme sonrasında 10 dakika florür aktivasyonu işlemine tabii tutulduğunda Ni-P kaplama banyosunda herhangi bir korozyon oluşumu gözlemlenememiştir. Bu nedenlerle kaplama işlemi için asidik temizleme sonrasında florür aktivasyonunun homojen bir kaplama eldesi için gerekli olduğu ortaya konmuştur.

2.3.3. Nikel bor kaplama işlemi öncesi ön kaplamalar

Bir önceki maddede magnezyum ve alaşımlarının yüzeylerinin içermiş olduğu oksit, kirlilik ve yağ gibi maddelerden arındırılarak işlem için ideal hale getirilmesinden bahsedilmiştir. Ancak elde edilen yüzeyler kaplama işlemi için uygun olsa da elde edilen haliyle kaplanmasında bir takım zorluklarla karşılaşmaktadır. Karşılaşılan sorunlardan ilki elde edilen aktif yüzeylerdeki farklı elektonegatifliğe sahip olan fazlar sebebiyle kaplama işleminin seçili bölgelerde gerçekleşerek homojen olmayan bir kaplamanın açığa çıkmasıdır. Diğer bir neden ise ortamın pH değerine bağlı olarak 11'den daha düşük değerler için parçalanmanın, büyük değerler için ise Mg matris üzerinde oluşan pasivizasyon tabakasının kaplama oluşumunu engellemesidir. Son yıllarda ön kaplama yapılmaksızın direkt olarak yüzeylerin kaplanmasına yönelik çalışmalar yapılsa da, bir ön kaplama işleminden geçirildikten sonra Ni-B kaplanması genellikle tercih edilen yöntemdir. Yapılan literatür incelemelerine göre zinkatlama, zinkatlama/bakır kaplama veya nikel fosfor kaplama yöntemleri ön kaplama olarak uygulanabilmektedir. Sırasıyla bahsedilen yöntemler aşağıda incelenmiştir.

Zinkatlama işlemi genellikle alkali banyolarda gerçekleştirilen, yüzeyde gözenekli ve ince bir çinko kaplama tabakası elde edilmesini sağlayan yöntemdir. Kaplama çalışmalarında genel olarak Ni-P ve Cu kaplama işlemleri öncesinde uygulanan bu yöntemle kaplama tabakalarının yüzeye daha iyi yapışma sağlaması, homojen ve

kompakt bir kaplama elde edilmesi ve akımlı kaplamalar için iletkenliğe sahip bir yüzey elde edilmesi amaçlanmaktadır. Mg ve alaşımları özelinde ele alındığında, işlemin farklı faydaları olduğu söylenebilir. Bunlardan ilkinde Mg alaşımları yüzeyinde elde edilecek çinko tabakası yüzey potansiyelinin dengelenmesini sağlayarak Mg esaslı altlık ile kaplanan nikel arasındaki potansiyel farkını dengelemektedir [108]. Önceki maddede belirtilen; CrO₃, HNO ve HF gibi zararlı maddelerin kullanımı çevreye verdikleri zararlar nedeniyle kısıtlıdır. Bahsedilen maddelerin kullanımı yerine zinkatlama yöntemi bu yöntemlere de bir alternatif olmaktadır. Yüzeyde elde edilen zinkatlama tabakası Mg yüzeyinin temizleme işlemleri sonrasında tekrar oksitlenmesini engellemekte ve ayrıca aktif bir yapıda olması sebebi ile diğer element/alaşımların yüzeyde birikmesini engellemektedir [109].

Tang ve arkadaşları [110] tarafından yapılan bir çalışmada AZ91D alaşımı yüzeyinde elde edilen zinkatlama tabakasının özellikleri incelenerek bakır akımlı kaplamalara olan etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada 46 gr/lt ZnSO₄.7H₂O, 139 gr/lt K₄P₂O₇, 5 gr/lt Na₂CO₃ ve 6 gr/lt KF içeren zinkatlama banyosu kullanılmış olup, işlem 1000 saniye sürede, 10,40 ± 0,02 pH değerinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İşlemden AZ91D alaşımı üzerindeki Mg(OH)₂ tabakası banyoda bulunan pirofosfat ile reaksiyona girerek çözünebilir bir kompleks oluşturmuş ve böylece altlık ve banyo arasında temas sağlanmıştır. Alaşımın yapısında bulunan hem α hem de β fazları çözünerek altlık malzeme yüzeyindeki her iki fazın da yüzeyinde aynı tür korozyon filmi oluşumu sağlanmıştır. β fazının çözünmesi ile içerisindeki Al çözeltiliye geçerek alüminyum hidroksit oluşumuna neden olmuş ve çinko birikiminde gerekli elektron transferini sağlamıştır. Diğer yandan, α fazı yüzeyindeki Mg(OH)₂ daha düşük yoğunluğuna rağmen kademeli olarak pirofosfat tarafından çözülmüştür. Bu sayede çinko iyonları korozyon filmi arasından yüzeye temas ederek altlık malzeme ile korozyon tabakası arasında birikme göstermiştir. Çinko biriken alan hızlı bir şekilde büyüme göstererek α fazı ile korozyon tabakasının ayrılmasına neden olmuştur. Reaksiyon esnasında magnezyumun çözünmesi yüzeyinin çinko ile kaplanması ile yavaşlamış ve sonuçta α fazı tamamen çinko kaplanmıştır. Elde edilen kaplama

tabakasının yüzeyine Ni-B kaplanmasına yönelik bir çalışma olmayıp istenilen kaplama için öncelikle akımlı bakır veya Ni-P kaplanması gerekmektedir.

Akımlı bakır kaplamalar birçok sulu çözeltinin kullanılabilirdiği ve farklı uygulama alanları olan bir kaplamadır. Hem asidik hem de alkali banyolarda üretilen bakır kaplamalar yüksek akım verimliliği, yüksek kaplama oranı, iyi güç iletimi ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir [111]. Magnezyum ve alaşımlarına bu işlemin uygulanmasındaki amaç genel olarak akımlı Ni, Ni-P ve Ni-P-X (X, TiN, Al₂O₃ gibi nano ilaveler) kaplamaların yüzeye uygulanabilmesidir [66]-[68]. Daha önce bahsedildiği üzere asidik kaplama banyolarda Mg ve alaşımları korozyona uğrama eğiliminde olup, kaplanmaları olanaksızdır. Bakır kaplamalar sahip oldukları üstün korozyon dayanımı ile bu banyolarda koruma sağlayabilmektedir. Mg alaşımları yüzeyine bakır kaplanmasında 2 farklı yöntem denenmiştir. İlk yöntemde Huang ve arkadaşları [115] AZ31 ve AZ61 Mg alaşımlarının yüzeyinde metalografik hazırlama, alkali ve asidik temizleme ve galvanostatik dağlama yaparak bakır kaplamış ve işlem sonuçlarını galvanostatik kaplama yapılmamış kaplamalarla kıyaslamıştır. Dağlama işlemi yapılmayan yüzeylerde homojen bir kaplama tabakası elde edilememiş, galvanostatik dağlama işlemi yapılanlarda ise hem yüzeyle kaplama arasında yapışma artmış hem de homojen bir kaplama elde edilmesi sağlanmıştır. Zhang ve arkadaşları [113] tarafından yapılan çalışmada ise AZ91D alaşımı yüzeyine zinkatlama işlemi sonrasında yüzeye bakır ve ardından akımlı olarak Ni-P kaplanmıştır. Yapılan çalışmada Cu kaplanan yüzeyin açık devre potansiyeli (OCP) vasıtasıyla korozyon dayanımı incelenmiştir. Buna göre 54 ml/lt HF (% 40 konsantrasyonda) içeren çözeltide 30 saniye süren dağlama sonrasında OCP 9 saniye içerisinde - 1,27 V_{SCE}'den - 1,34V_{SCE}'ye inmiş, 75 saniye içerisinde ise yavaş bir şekilde artış göstererek - 1,21 V_{SCE} değerine ulaşarak kararlı bir hal almıştır. Zinkatlama işlemi yapılan numunede işlem esnasında OCP değeri 40 saniye içerisinde daha soy bir değer olan - 0,63 V_{SCE} değerine ulaşarak kararlı bir hal almış ve bakır kaplama işlemi esnasında korozyondan korunmayı sağlamıştır. Buna göre zinkatlama yapılan numunenin HF ile asidik temizlenen numuneye göre termodinamik olarak daha kararlı olduğu ortaya konulmuş, işlem olmadan akımlı kaplamanın zor olduğu bildirilmiştir.

Tang ve arkadaşları [116] tarafından yapılan çalışmada zinkatlama işlemi esnasında yüzeye bakır iyonlarının tedarik edilmesi amacıyla çözeltiliye $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yapılmış ve sonrasında bakır kaplanarak sonuçlar üzerinde etkisi tartışılmıştır. Buna göre zinkatlama işlemi esnasında kaplama birikim mekanizması ile paralel olarak, β fazı yüzeyinde çinko birikmediği, kaplama ara yüzeyinde boşluk gibi hataların oluştuğu ve kaplamanın yapışma sorunu yaşadığı bildirilmiştir. Cu iyonu eklenen zinkatlama banyosunda ise bu bölgelere yapışan Cu iyonları bu bölgelerde çekirdeklenme etkisi göstererek homojen ve yoğun bir kaplama elde edilmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca 2-3 mikronluk bir Cu kaplama tabasının asidik kaplama banyosunda Mg ve alaşımlarının korozyondan korunması açısından yeterli olduğu da bu çalışmada bildirilmiştir.

İlk olarak 1946 yılında Brenner ve Riddel'in çalışmaları ile açığa çıkan nikel fosfor (Ni-P) kaplamalar elektrolitik kaplamalar arasında önemli bir yeri olan kaplamalardır. Makine, kimya ve elektronik sektörlerinde kullanım alanı olan bu kaplamalar farklı altlık malzemelerin yüzeyine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Hem akımlı hem de akımsız olarak elde edilebilen Ni-P kaplamalar; yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek sertlik, geometrik şekil faktöründen bağımsız olarak homojen bir kaplama kalınlığı, iyi lehimlenebilirlik, bağlanabilirlik ve anti manyetiklik özelliği sağlamaktadır [117]. Nikel fosfor alaşımlarını içerdikleri fosfor miktarına göre 3 ana gruba ayırmak mümkündür bunlar; % 3-5 P içeren düşük fosforlu, % 6-9 P içeren orta fosforlu ve % 10-15 P içeren yüksek fosforlu kaplamalardır. Özellikle yüksek oranda fosfor içeren kaplamalar sertlikleriyle (amorf halde 550 kristalin halde 1000 HV_{0,1}) sert krom kaplamalara ve yüksek korozyon dirençleri ile de paslanmaz çeliklere önemli bir alternatiftir.

Magnezyum ve alaşımlarının Ni-P kaplanması üzerine son 15 yılda birçok çalışma yapılmıştır [72]-[77]. Bu çalışmalara göre yüksek korozyon ve aşınma dayanımları sağlayan kaplamalar ortaya konmuştur, ancak birtakım eksikliklerin olduğu da belirtilmiştir. Bunların ilki kaplama işlemi esnasında ortaya çıkan hidrojen gazı kaplama yüzeyinde gözenek (pinhole) oluşumuna neden vermektedir. Bu oluşan boşluklar nedeni ile yüzey ve altlık malzeme teması tam olarak kesilmemekte,

atmosfere açık olan bölgeler sebebi ile kaplama ile altlık malzeme arasında galvanik çift oluşumu meydana gelmekte ve altlık malzeme korozyona uğrayabilmektedir. Ayrıca bazik nikel fosfor banyolarında karşılaşılan önemli problemlerden birisi banyonun kararsızlığıdır. Kaplama işlemi esnasında Ni-P banyolarının kısa bir süre içerisinde ve ani bir şekilde çökmesi bu banyoların en önemli dezavantajıdır. Bu nedenle istenilen kalınlıkta bir kaplama kalınlığı elde etmek zor ve banyonun kullanım ömrünün kısa olması nedeni ile fazla miktarda çevreye zararlı atık ortaya çıkmaktadır. Banyonun ömrünü uzatmada stabilizötörler önemli bir konu olarak ortaya çıkmaktadır. Detayı nikel bor kaplamalar kısmında verilecek olan stabilizötörlerin 1 lt banyo bileşimi için 1 ile 20 ppm aralığında banyoya ilave edilmesi ile banyo ömrü uzatılabilmektedir [78]-[80]. Bahsedilen özelliklerinden hareketle Ni-P kaplamalar magnezyum ve alaşımlarının Ni-B kaplama işlemi esnasında yeterli korozyon dayanımı sağlaması ve istenilen kaplama kalınlığının sağlanması için uygun bir yöntemdir.

2.3.4. Akımsız nikel bor kaplamalar

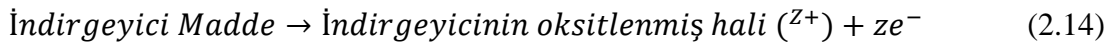
Magnezyum ve alaşımlarına hem akımlı hem de akımsız olarak uygulanabilen kaplamalardan birisi de nikel-bor (Ni-B) kaplamalardır. Akımsız Ni-B kaplamalar daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere Mg ve alaşımlarının asidik banyolarda korozyona uğrama eğilimleri nedeniyle daha öne çıkmıştır. Ayrıca Ni-B kaplamaların kimyasal indirgeme veya diğer ismiyle akımsız kaplama yöntemi ile elde edilmesi daha homojen, daha az porozite içeren, daha yüksek korozyona dayanımına sahip ve takım çelikleri ve sert krom kaplamalara göre daha yüksek aşınma dayanımına sahip kaplamalar sağlaması nedeni ile daha çok tercih edilmektedir [127,128]. 1946 yılında Brenner ve Riddel'in akımsız nikel fosfor kaplamaları geliştirmesinden sonra yapılan çalışmalarla borohidrür iyonlarının indirgeyici özelliği keşfedilmiş ve yaklaşık olarak 10 yıl sonra nikel bor kaplama banyoları geliştirilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalar Ni-P kaplamalara göre daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı sağlayan ve daha yüksek adezyona sahip olan kaplamalardır. Ayrıca Ni-B kaplamaların diğer önemli özellikleri; düşük oranda gözenek içermesi, iyi iletkenlik, iyi lehimlenebilirlik, çok iyi elektromanyetik performanstır. Korozyon dayanımı bakımından iyi bir dayanıma

sahip olmasına rağmen, Ni-P kaplamalara göre zayıf kalmaktadırlar [98,129]. Bahsedilen özellikleri ile Ni-B kaplamalar; kimya ve yemek endüstrisi, havacılık ve otomobil parçaları, kalıplar, testere gibi kesici takımlar ve ateşli silahlar gibi birçok sektörde kullanılabilir [130].

Magnezyum ve alaşımlarının Ni-B kaplanması üzerine yapılan çalışmalar son 5 yıllık süre içinde yaygınlaşmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar genellikle magnezyum için uygun yüzey işlemlerinin geliştirilmesi ve korozyona karşı dayanıklı Ni-P kaplamalar geliştirilmesi üzerine olmuştur. Geliştirilen yöntemler Mg ve alaşımlarının Ni-B kaplanmasına olanak sağlamış ve konuyu günümüzde güncel hale getirmiştir. Bu bölümün devamında Ni-B kaplama işleminin detayları maddeler halinde ele alınacak ve yapılan çalışmalara bağlı olarak kaplama özellikleri incelenecektir.

2.3.5. Termodinamik ve kinetik şartlar

Akımsız kaplamalar yalnızca termodinamik ve kinetik koşullar yerine getirildiğinde gerçekleşmektedir. Termodinamik şart kolay bir şekilde biriktirme reaksiyonundan belirlenebilir. Genel olarak bahsedilen reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Metal/metal iyonlarının ve indirgeyici madde çiftinin redoks potansiyeli Nernst Eşitliğinden elde edilebilir (Eşitlik (2.15) ve (2.16)):

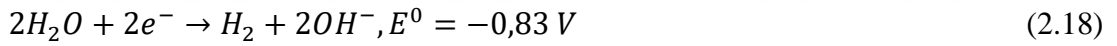
$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^o + \frac{2.3 * R T}{(n * F) \log(Me^{n+})} \quad (2.15)$$

$$E_{Re/Ox} = E_{Re/Ox}^o + \frac{2.3 * R T}{(n * F) \log(Ox/red)} \quad (2.16)$$

Akımsız kaplamalar için termodinamik koşul şu şekilde devam etmektedir; reaksiyon kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyondur ve bu sebeple ΔG değeri negatif olmalıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlardan bilindiği haliyle ΔG , $\Delta G = -nF\Delta E_{eq}$ eşitliğiyle ifade edilir, burada n alış-veriş yapılan elektron sayısını, F Faraday sabitini ve ΔE_{eq} çiftler arasındaki potansiyel farkını (Eşitlik 2.6) göstermektedir. Buna göre $E_{Ni/Ni^+} > E_{red/ox}$ koşuluna bağlı olarak eğer metal, indirgeyici madde çiftine göre daha soy olursa reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleşmesi potansiyel farktaki artışla beraber (afinitenin artmasıyla) daha kolay gerçekleşir. Bununla beraber farkın değerinin maksimum değere çıkması indirgeyici maddenin kendiliğinden oksitlenmesi sebebi ile banyonun kararsızlığına neden olabileceğinden her zaman faydalı değildir.

$$\Delta E = E_{Me/Me^{n+}} - E_{red/ox} \quad (2.17)$$

AZ91D alaşımının sulu ortam içerisindeki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde yapısında bulunan Mg ve Al elementleri farklı potansiyel değerlerine sahiptir. Mg, Al ve su için indirgeme reaksiyonları için potansiyel değerleri;



Olarak hesaplanmaktadır. Magnezyumun sulu ortam için hücre potansiyeli ve potansiyel değerinden hesaplanan serbest enerji değeri:

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} = -0,83 - (-2,37) = 1,54 V \quad (2.21)$$

$$\Delta G^0 = -n * F * \varepsilon = -2 * 96500 * 1,54 = -297220 J = -297,22 kJ \quad (2.22)$$

Olmaktadır. Alüminyum için ise aynı eşitlikler kullanılarak:

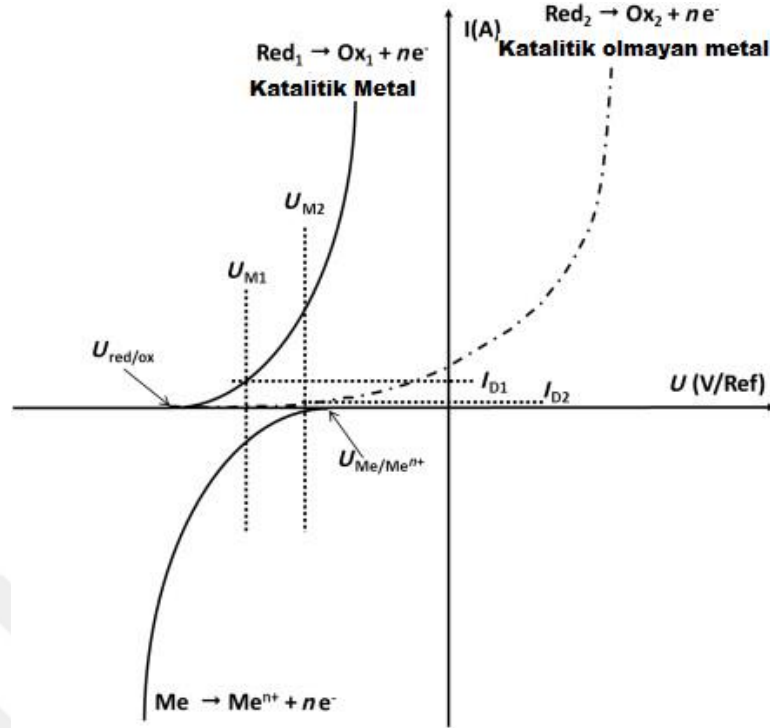
$$E_h = E_k - E_a = -0,83 - (-1,66) = 0,83 V \quad (2.23)$$

$$\Delta G^0 = -n * F * \varepsilon = -3 * 96500 * 0,83 = -240285 J = -240,285 kJ \quad (2.24)$$

Değerleri elde edilmektedir. İki element için serbest enerji değerleri ve potansiyelleri incelendiğinde sulu ortam için daha yüksek potansiyel değerine ve daha düşük standard enerjiye sahip olan Mg'un daha kararsız olduğu ve çözünmeye uğrayacağı söylenebilir.

Kinetik koşul numune yüzeyindeki tercihli reaksiyondan belirlenmektedir: termodinamik koşul sadece kendiliğinden reaksiyonun gerçekleşme durumunu ortaya koyar, ancak reaksiyonun seçiciliği hakkında bilgi vermez. Özel durumlar hariç, bir banyo bütünüyle reaksiyonların meydana geldiği çözeltilerdir. Bu durum banyoda küçük metal taneciklerin oluşumuna ve/veya bütün temas eden yüzeylerde düzensiz birikmeye neden olmaktadır. Bu durum metal ile indirgeyici madde arasındaki potansiyel farkı çok fazla olduğunda meydana gelmektedir.

Kinetik koşul katalitik koşul olarak da ele alınabilir, birikmenin sadece seçili yüzeylerde (altlık malzeme yüzeyinde) gerçekleşmesini kesin hale getirir. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi ile her bir anodik ve katodik polarizasyon eğrisi Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi çizilebilir. Kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon durumunda sistem sadece anodik ve katodik akımların sabit olduğu bir potansiyel değerine ulaşabilir. Bu durum sistemin elektriksel olarak nötr olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.4. Karışık potansiyelin belirlenmesi ve birikme akımında metalin katalitik aktivitesinin etkisi [130].

Akımsız kaplama işleminde, katodik polarizasyon eğrisi (metalik tuzların indirgenmesine bağlı olarak) aşırı potansiyelden etkilenmez. Ancak indirgeyici maddenin anodik polarizasyonu izlenen bu yöntemden etkilenir. Eğer yüzeylerde elektron alış-verişi gerçekleşirse (ideal altlık) katalitik, aşırı potansiyel düşük ve karışık potansiyel koşulları sağlıyorsa birikme akımı yüksek (U_{M1} ve I_{D1}) olmaktadır. Ancak eğer yüzey katalitik değilse, anodik polarizasyon için gerekli aşırı potansiyel yüksek olur ve karışık potansiyel daha pozitif potansiyel değerleri alır, Me/Me^{n+} çifti için denge potansiyeli daha yaklaşır ve birikim akımı (U_{M2} ve I_{D2}) azalır.

Kinetik potansiyel, aşırı potansiyelin altlık yüzeyinde mümkün olduğunca düşük olmasıyla kaplama oluşumu sağlar ve yüksek oldukça düzensiz birikmeye neden olur. Başka bir deyişle altlık malzeme indirgeyici maddenin oksidasyonu için katalitik olmalıdır. Bu da ancak istenilen kalınlıkta bir kaplama tabakası için altlık malzeme yüzeyinin tamamen kaplanması şartıyla gerçekleşmektedir. Bunun anlamı biriktirilen malzeme altlık malzeme yüzeyine aynı kimyasal bileşimde birikmelidir.

2.3.6. Ni-B kaplama banyo bileşenleri

Akımsız nikel kaplamaların temel iki ana bileşeni Ni iyonları ve indirgeyici maddeler olsa da istenilen özellikte bir kaplamanın elde edilebilmesi için bir takım farklı kimyasalların daha kaplama banyosunda kullanılmasına gerek duyulmaktadır. Akımsız nikel kaplama banyosunda iki temel bileşenin yanı sıra genellikle kompleks yapıcı, stabilizör ve pH düzenleyicilere ihtiyaç duyulmaktadır [131]. Akımsız nikel kaplamalar için yaygın olarak kullanılan bileşenler ve kaplama ortam parametreleri Tablo 2.10.'da verilmektedir. Aşağıda kaplama ortam bileşenleri maddeler halinde açıklanmıştır.

Tablo 2.10. Akımsız nikel kaplama banyoları için kullanılan bileşenler, işlem koşulları ve uygulamaları [132]

Akımsız Banyo	Saf nikel	Asidik nikel-P/B	Alkali nikel-P/B
pH	10,5-11	4,5-5,5 Orta ve Yüksek P/B 6,0-6,5 düşük P/B	8,5-14
Sıcaklık (°C)	85-90	75-95	25-95
Biriktirme oranı (µm/saat)	6-12	10-25	10-25
Metal tuzu veya kaynağı	Nikel asetat	Nikel sülfat, Nikel klorür	Nikel sülfat, Nikel klorür
İndirgeyici madde	Hidrazin	Sodyum hipofosfit, Sodyum borhidrür, dimetil amino borat (DMAB)	Sodyum hipofosfit, Sodyum borhidrür, dimetil amino borat (DMAB), hidrazin
Kompleks yapıcı	EDTA (tetra sodyum tuzu), glikolik asit	Sitrik, laktik, glikolik, propiyonik asitler, sodyum sitrat, suksinik asit	Sitrik, laktik, glikolik, propiyonik asitler, sodyum sitrat, sodyum asetat, sodyum pirofosfat
Stabilizörler		Tiyo üre, kurşun asetat, ağır metal tuzları, tiyo organik	Tiyo üre, kurşun asetat, ağır metal tuzları, tiyo organik bileşimleri, talyum, selenyum
pH düzenleyiciler		Sodyum hidroksit, sülfürik asit	Sodyum hidroksit, sülfürik asit, amonyum hidroksit

Nikel iyon kaynağı olarak farklı maddeler kullanılabilmeyle beraber en yaygın olarak kullanılanları nikel sülfat ve nikel klorürdür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) [126].

İndirgeyici maddeler, akımsız nikel kaplama banyoları için kaplanan alaşımın türü (Ni, Ni-P ve Ni-B) ve banyonun pH değerine bağlı olarak farklı indirgeyiciler kullanılmaktadır. İndirgeyici maddeler arasında en yaygın olarak kullanılanları; sodyum hipofosfit, amino boratlar, sodyum borhidrür ve hidrazindir.

Kompleks yapıcılar, çözeltinin parçalanmasının engellenmesi için ilave edilen ve reaksiyonun sadece katalitik yüzeylerde gerçekleşmesini sağlayan maddelerdir. Kompleks yapıcılar organik asitler veya bunların tuzlarıdır ve reaksiyonlarda gerekli elektron (nikel) miktarını kontrol ederler. Kompleks yapıcılar ayrıca çözeltiyi koruyarak nikel fosforun çökmesini engellemektedir. Amonyak, hidroksitler veya karbonatlar periyodik olarak ilave edilerek hidrojenin etkisizleştirilmesini sağlarlar. Kaplama çözeltisinde kompleks yapıcı kullanımı ayrıca kaplamanın kalitesine etki eden fosfor oranı, iç gerilmeler ve porozite miktarını da kontrol eder [126].

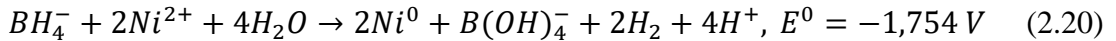
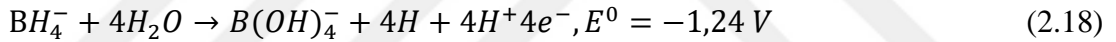
Stabilizör maddeler, kaplama banyosunda oluşan reaksiyonlarda meydana gelebilecek kontrolsüzlüklerin sınırlandırılması amacıyla katılmaktadır. Akımsız nikel kaplama yöntemi, kendiliğinden gerçekleşen katalitik reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Reaksiyonların sadece istenilen bölgelerde (altık malzeme yüzeyinde) gerçekleşmesinin sağlanması önemlidir ve çözeltinin içerisindeki çökelti ve kirlilik gibi bölgelerde gerçekleşmesinin engellenmesi gerekmektedir. Reaksiyonun kinetiğinin kontrol edilmesi, katalitik olarak aktif bölgelerde stabilizör maddelerin çökmesini engeller. En yaygın kullanılan maddeler organik moleküller (tiyo üre gibi) ve ağır metal tuzlarıdır. Talyumun nitrat ve asetat bileşikleri en etkili ağır metal tuzu stabilizörlerindedir ancak yüksek oranda zehirleyicidir. Günümüzde banyolarda daha az zehirleyici olan $PbWO_4$ veya $PbNO_3$ gibi alternatifler kullanılmaktadır. Ancak bütün stabilizör maddeler negatif yan etkilere sahiptir ve çevre dostu değildir. Bu nedenle banyolara ilavesi oldukça düşük oranda yapılmaktadır [126,130].

pH düzenleyiciler, Ni-B banyolarının bileşiminde bulunan esas maddelerden birisi de pH düzenleyicilerdir. Bu maddeler banyonun pH değerinin ideal değerde tutulması amacı ile kullanılmaktadır. Alkali banyolar için en yaygın kullanılanları amonyak veya hidroksitlerdir [126].

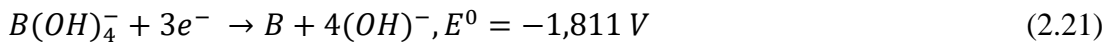
Önceki maddelerde bahsedilen bileşenlere ilave olarak isteğe bağlı olarak katılan başka maddeler de mevcuttur. Hızlandırıcı maddeler, ilave edilen kompleks yapıcı ve stabilizör maddeler sebebiyle kaplama hızında meydana gelen düşüşü engellemektedir. Parlaklaştırıcı maddeler ise endüstriyel olarak kullanılan, daha pürüzsüz ve parlak bir kaplama elde edilmesini sağlayan maddelerdir [126,130].

Sodyum borhidrür esaslı kaplama banyoları amino borat esaslı olanlara göre daha ilgi çekicidir. Çalışmalarımızda da bu banyolar kullanıldığı için daha detaylı olarak bu banyolara değinilecektir. İndirgeyici olarak NaBH_4 kullanılan Ni-B kaplamaların oluşumu esnasında gerçekleşen reaksiyonlar için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur [133,134]. Yaklaşımlardan Gorbunova ve arkadaşlarının önerdiği reaksiyonlara göre alkali ortamda nikel ve borun indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlara göre olmaktadır:

Nikelin indirgenmesi;



Borun indirgenmesi;



NaBH_4 ile metalik tuzların indirgenmesinde bir ana yan ürün NaBO_2 banyoda birikmektedir ve banyonun kullanımına devam edilebilmesi için uzaklaştırılması gereklidir (özellikle endüstriyel işlemlerde). Aksi takdirde bahsedilen sodyum borat kaplama kalitesini olumsuz etkilemekte ve kaplama işleminde olumsuzluklara neden olmaktadır.

NaBH₄'ün hidrolizi gibi başka bazı istenmeyen reaksiyonların da akımsız kaplama banyosunda gerçekleşmesi mümkündür. Bu reaksiyonun oluşumu nikelin indirgenmesini sonlandırması nedeni ile oldukça zararlıdır. Hidroliz işlemi banyonun pH değeri 12'nin altına indiğinde gerçekleşmekte olup, işlemin doğal sonucu olarak da pH azalmaktadır. Bu nedenle indirgeyici olarak NaBH₄ kullanılan banyolarda güçlü bir alkali bileşik kullanılarak pH değerinin yeterli değerde kalması sağlanmalı ve düzenli olarak pH kontrolü yapılmalıdır [130].

2.3.7. Akımsız Ni-B kaplama banyoları

Bir önceki bölümde genel olarak akımsız kaplama işlemleri için gerekli bileşenler, kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özelliklerinden bahsedilmiştir. Bu bölümde bahsedilen maddelerin kullanılmasıyla oluşturulan banyolara özelliklerinden bahsedilecektir. Ni-B kaplama işlemi de hem asidik hem de alkali banyolarda gerçekleştirilebilmektedir.

Asidik Ni-B banyolarında dimethylamine borane (DMAB) genellikle indirgeyici madde olarak kullanılır ve banyolarda bor oranı % 0,1 ile 4 gr/lt arasında değişir. Sıcak asidik banyoların en önemli avantajı kararlı olmasıdır. Ni-P kaplamalara göre daha yüksek sertlikte kaplamaların elde edilmesine olanak sağlayan bu banyolarda üretilen kaplamaların endüstriyel uygulamaları genellikle aşınma dayanımı istenilen alandadır. Ayrıca bor içeriği % 1 gr/lt'den fazla olması durumunda iyi lehim edilebilirlik ve ultrasonik bağlanma özelliklerine sahip kaplamalar ortaya çıkar. Borun indirgenmesi genellikle alkil amin ile yapılmasına rağmen % 5'den yüksek oranlar için bazı hızlandırıcı maddelerin kullanılması gereklidir. Tipik bir asidik Ni-B banyosu 30 gr/lt nikel klorür, 3 gr/lt DEAB, 40 gr/lt metanol, 4 gr/lt DMAB, 20 gr/lt sodyum asetat, 20 gr/lt sodyum süksinat ve 10 gr/lt sodyum sitrat içerir. İşlem koşulları; 5-6 pH, 50-60 °C sıcaklık için 15-20 µm/saat kaplama hızıdır [126].

Alkali Ni-B banyoları için bor oranı N-Alkin amino borat için % 0,2 ile 4, sodyum borohidrat için % 4 ile 7 arasında değişmektedir. İşlem sıcaklığı genellikle 20 ile 90 °C arasındadır. Alkali Ni-B banyoları arasında düşük sıcaklıkta olanlar daha fazla

tercih edilmektedir, çünkü yüksek sıcaklıklarda banyo kararsızlık gösterir ve sınırlı bir endüstriyel kullanımı vardır. Ayrıca bu banyolar için kaplama hızı da düşüktür. Etilendiamin gibi kompleks yapıcılarla nikel hidroksit çökmesi kontrol altına alınır. Tipik bir sıcak alkali Ni-B banyosu 30 gr/lt nikel klorür, 60 gr/lt etilendiamin, 1.2 gr/lt sodyum borohidrat, 0.07 gr/lt talyum nitrat ve 40 gr/lt sodyum hidroksit içermektedir. İşlem koşulları; 14 pH, 90 °C sıcaklık ve kaplama hızı 20-25 µm/saat olmaktadır. Soğuk alkali Ni-B banyosu için ise tipik banyo bileşimi 30g/L nikel sülfat, 3 g/L DMAB, 15 gr/lt amonyum sitrat, 15 gr/lt amonyum klorür, 0,0002 gr/lt 2-metcaptobenzothiazole içerir. İşlem koşulları ise pH \geq 7,5, sıcaklık 25-35 °C ve biriktirme hızı ise 7-12 µm/saat olur [126].

2.3.8. Ni-B nanokompozit kaplamalar

Son yıllarda Ni-B kaplamaların özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalardan birisi de yapıya nano boyutta takviye elemanlarının (ikincil taneciklerin) ilave edilmesidir. Bu yöntemle elde edilen kaplamalar Ni-B nanokompozit kaplamalar olarak ifade edilmektedir. Daha önce yapılan birçok çalışmada TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Fe₃O₄, karbon nano tüpler (CNTs), SiC, TiC, B₄C, BN, Si₃N₄, MoS₂ gibi birçok nano tanecik akımsız ve akımlı Ni-P ve Ni-B banyolarına ilave edilmiş ve özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır [135,136]. İlave edilen bu nano taneciklerin tür, boyut, miktar ve dağılımına göre kaplamanın yapısı üzerinde önemli etkileri olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Nano taneciklerin yapıdaki ilk önemli etkisi kaplama içerisinde tane inceltici görevi görmeleridir. Kaplama tabakasının ince taneli bir yapıya sahip olması; daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı elde edilmesinde önemli olmaktadır [137]. Korozyon dayanımı üzerinde de nano taneciklerin önemli etkileri olmuştur. Korozyon dayanımının nano tanecik takviyesi ile artmasında iki önemli sebep bulunmaktadır. Bunların ilkinde ilave edilen elmas, SiC ve Si₃N₄ gibi nano taneciklerin genellikle seramik karakterli ve yüksek korozyon dayanımı olmasından hareketle kaplama tabasında anodik çözünme eğiliminde olan metalik alanı azaltarak çözünmeyi azaltmakta ve bariyer görevi görmektedir. İkinci olarak ilave edilen nano tanecikler elektrolitik kaplama işlemi esnasında oluşan boşlukları doldurabilmekte ve dış ortamla altlık malzeme arasındaki etkileşimi

azaltmaktadır. Bu durum aktif yüzeylerle temasın azaltılarak korozyon dayanımını arttırmasında önemli olmaktadır [138].

Alümina (Al_2O_3) elektrolitik kaplamalarda kullanılan nano takviye malzemeleri içerisinde en yaygın olarak kullanılanlardandır. Alüminanın ikincil faz tanecikleri olarak kaplama banyosuna ilavesi mukavemet arttırıcı yönde etkide bulunmaktadır. Ayrıca sağladığı üstün kimyasal kararlılık, yüksek mikro sertlik, yüksek sıcaklık direnci ve düşük maliyeti Al_2O_3 için tercih nedeni olmuştur [139]. Genel olarak Al_2O_3 takviyeli kompozit kaplamalar aşınma ve korozyon dayanımı istenilen alanlara yönelik olmaktadır [140].

Akımsız nikel banyolarına nano parçacıkların iyi bir şekilde dağılması ve aglomere olmaması için aktifleştirici maddeler ve karıştırma hızı önem arz etmektedir [141]. Yüzey aktifleştirici maddeler elektrolitik kaplama banyosuna nikel partiküllerinin etrafını bağlayarak kaplama işlemi esnasında hidrojen gazı oluşumuna neden olan yüzey gerilim kuvvetlerinin dikey bileşeninin azaltmak için ilave edilen maddelerdir. Bu ilavelerle homojen ve boşluk içermeyen kaplamalar elde edilebilir. İyonik olmayan veya iyonik yüzey aktifleştirici maddeler gibi ıslatıcı maddelerin ilavesi ile kaplanan yüzeylerin ıslatılabilirliği önemli oranda artar [142]. Sodyum lauril sülfat (SDS) pürüzsüz ve boşluksuz akımsız nikel alaşımlarının elde edilmesinde kullanılan önemli bir yüzey aktifleştiricidir. Birçok farklı çalışmada SDS'in kaplama özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bahsedilen avantajlarına ilave olarak kaplama hızının, nano kristalin faz oranının ve sertlik değerinin nano parçacık ilavesiyle arttığı söylenmiştir [143].

2.4. Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri

Akımsız Ni-B kaplama işlemiyle farklı Ni/B oranına sahip olan kaplamalar elde edilebilmektedir. Formülasyon ve işlem kimyasına bağlı olarak, ağırlıkça % 1 ile 10 arasında değişen bor oranına sahip kaplamalar elde edilebilmektedir. Elde edilen kaplamaların yapısı içerisinde hem mikro kristalin hem de amorf yapıda Ni-B bulunmaktadır. Artan bor oranı yapıdaki amorf faz oranını arttırıcı yönde etki

etmektedir. Değişen bor oranına bağlı olarak değişen özellikler bu tür kaplamaların farklı amaçlar için kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır [144,145]. Bu kaplamaların özellikleri Tablo 2.11.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.11. Ni-B kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri [126].

Özellik	%B 0,5-1	%B 3-5
Yapı	Kristalin	Amorf ve mikro kristalin karışımı
İç Gerilme (MPa)	+500	+110
Likidus Sıcaklığı (°C)	1440	1170
Yoğunluk	8,6	8,25
Isıl Genleşme Katsayısı (mm/m °C)	-	12,1
Elektrik Direnci (ohm.cm)	10	89
Çekme Dayanımı (MPa)	-	110
Süneklik (uzama, %)	-	0,2
Elastite modülü (GPa)	-	120

2.4.1. Fiziksel özellikler

Elektrolitik kaplama işlemi; önemli fiziksel özellikler ve belirli avantajları sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemle karmaşık geometri ve şekillere sahip olan parçaların yüzeyinde homojen kalınlıklarda kaplamalar elde edilebilir. Akımlı kaplamalardaki akım yoğunluğunun etkisinin akımsız kaplamalar için geçerli bir faktör olmamasıyla keskin köşeler, derin girintiler ve kör noktalar homojen bir şekilde kaplanabilmektedir. Akımlı kaplamalarda birikmeler çöküntüler ve köşelerde fazla miktarda oluşmakta ve bu sebeple bitirici taşlama işlemine gerek duyulmakta olup, akımsız kaplamalarda bu işleme gerek yoktur [146].

2.4.2. Mikroyapı

Ticari Ni-B kaplamalar genellikle ağırlıkça % 5 bor içermekte olup, kristalin nikel ve camsı Ni₂B yapısının karışımı olan karışık yapıya sahiptir. Ni-B yaklaşık 250 °C sıcaklıkta kristallenme ve Ni₃B oluşumu başlamakta ve 370-380 °C'de kaplama kristalin hale gelmektedir. Kaplamanın işlem sonucu son mikro yapısı Ni₂B ve Ni₃B fazlarından oluşmaktadır [126].

2.4.3. Yoğunluk

Ni-B kaplamaların yoğunluğu Ni/B oranına bağlı olarak değişmektedir. Ağırlıkça %5 bor için bu oran $8,25 \text{ g/cm}^3$ olmaktadır [126].

2.4.4. Ergime sıcaklığı

Saf nikelin ergime sıcaklığı $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ mertebesinde iken artan bor oranına bağlı olarak bu değerde azalma meydana gelmektedir. Kullanılan indirgeyiciye de bağlı olarak değişen ergime sıcaklığı sodyum bor hidrür kullanılan banyolarda ağırlıkça %5 bor için $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ iken DMAB kullanılanlarda ise $1350\text{-}1360 \text{ }^\circ\text{C}$ mertebesinde [126].

2.4.5. Elektrik direnci

Nikel alaşımlarının elektrik direnci saf nikel göre daha fazladır. Saf nikelin elektrik direnci $7,8 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$ 'dir. Nikel alaşımlarında artan alaşım elementi değerine bağlı olarak direnç değeri artış göstermektedir. Ağırlıkça %5 B içeren Ni-B alaşımı $89 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$ direnç değerine sahiptir. Ni-B alaşımının elektronik endüstrisinde kullanımı düşük direnç alanına yöneliktir [126].

2.4.6. Mekanik özellikler

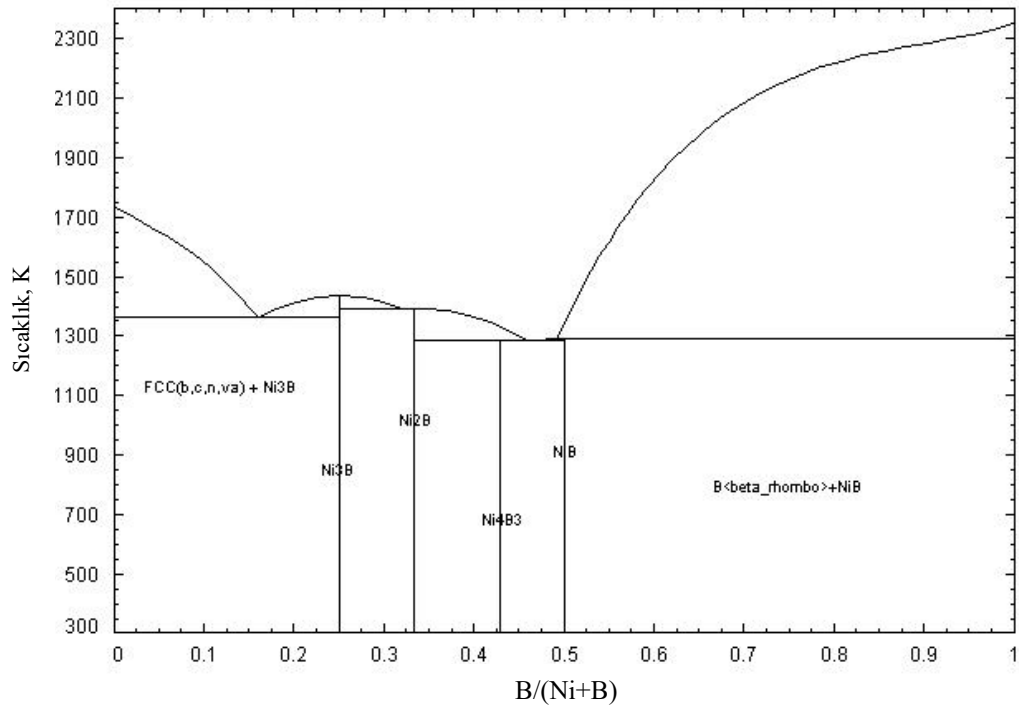
Bor oranının Ni-B kaplamaların mekanik özellikleri üzerinde de etkisi büyüktür. Kaplamalar genel olarak yüksek mukavemet, yüksek süneklik ve yüksek elastite modülüne sahiptir. Ticari kaplamalarda maksimum çekme dayanımı 700 MPa 'dır ve darbe dışındaki yüklere dayanıklıdır [126].

Akımsız nikel kaplamalarda iç gerilme değeri kaplamanın bileşimine göre değişiklik göstermektedir. Değişen bileşime bağlı olarak altlık malzeme ile kaplama arasındaki termal genişleme değişme göstermektedir. Artan iç gerilmeye bağlı olarak kaplamalarda çatlama ve boşluk oluşum eğilimi artmaktadır. Isıl işlem esnasında sıcaklık $220 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerine çıktığında akımsız nikel kaplamalarda hacimsel büzülme oranı

% 6'nın üzerine çıkar. Bu değer nedeni ile kaplamaların çekme dayanımında artış meydana gelirken, basma dayanımında düşüş meydana gelir. Kaplamalardaki gerilmeler banyoya aşırı oranda kompleks yapıcı ilavesi sonucu bulunan ortofosfatlar ve ağır metaller nedeniyle artmaktadır. Ayrıca banyo ortamda bulunan düşük miktardaki metaller de gerilmeyi arttırabilir. Yüksek orandaki iç gerilmeler ayrıca sünekliği de düşürür [126].

Ni-B kaplamalar düşük bir sünekliğe (%0,2) sahip kaplamalardır. Ayrıca ısıl işleme bu değerinde değişim düşük oranda olmaktadır. Bu değerine rağmen birçok uygulama için Ni-B kaplamaların sünekliği yeterli olmaktadır [126].

Elektrolitik kaplamalardan çoğu uygulandıkları altlık malzemeye göre daha yüksek sertliğe sahip olmaktadır. Özellikle Ni-B kaplamalar akımsız nikel kaplamalar arasında yüksek sertliği ile öne çıkmaktadır. Nikel kübik yüzey merkez (KYM) kafes yapısına sahip olan bir elementtir. Bor atomlarının nikel matris içerisinde ara yer katı çözültisi oluşturması sonucunda elde edilen kaplama tabakasının sertliğinde artış görülmektedir. Kaplanmış halde sahip olduğu amorf ve kristalin karışımı yapı ile nikel borürün sertliği 600-700 HV_{0,1} mertebesinde olmaktadır. Nikel borür kaplamalara uygulanan kristalizasyon ısıl işlemi ile daha yüksek sertlik değerleri elde edilebilmektedir. Yapılan bir çalışmada 300 °C sıcaklıktaki ısıl işlemle en yüksek 1400 HV_{0,01} sertlik değerine ulaşılmıştır. Genel olarak yapılan çalışmalarda ise tercih edilen kristalizasyon sıcaklığı 400 °C ve süresi 1 saat olup, işlem sonucunda yaklaşık 1200 HV_{0,1} sertlik değeri elde edilmektedir. Isıl işlem amorf yapıda meydana gelen kristallenme ile Şekil 2.5.'deki Ni-B iki denge diyagramında görülen Ni₂B, Ni₃B ve Ni₄B₃ gibi kristalin fazların meydana gelmesine olanak sağlar. Artan tavlama sıcaklığı sertlikte sert bir düşüşe neden olur. Buna oluşan ince kristalin nikel borür tanelerinin irileşmesi neden olmaktadır [147,148].



Şekil 2.5. Ni-B ikili denge diyagramı.

2.4.7. Aşınma dayanımı ve sürtünme özellikleri

Akımsız Ni-B kaplamalar diğer akımsız nikel kaplamalara göre yüksek aşınma dayanımı ve sertlik değeri ile öne çıkmaktadır. Paslanmaz çelikler ve sert krom kaplamalara göre de yüksek aşınma dayanımına sahiptir. Ni-B kaplamalar kolonsal yapısının da avantajı ile adheziv aşınma koşulları altında yağlayıcı maddelerin yüzeyde tutunmasını sağlamaktadır [149].

Ni-B kaplamalara uygulanacak olan ısıtım işlemler malzemenin aşınma dayanımını daha da arttırmaktadır. Krishnaveni ve arkadaşları [148] tarafından yapılan bir çalışmada orta karbonlu çelik yüzeyine Ni-B kaplanmıştır. Daha sonrasında yapılan ısıtım işlemle beraber yüzey pürüzlülüğü (R_a) değeri 2,18 μm den 1,86 μm 'ye azalmış ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Ayrıca amorf yapı yerine oluşan Ni₃B fazını içeren kristalin yapı daha düşük aşınma oranı sağlamıştır. Aynı çalışmada ayrıca yüzeyler arası atomların karşılıklı çözünmesi de aşınma oranı üzerinde etkili olmuştur. Amorf yapıya sahip malzemede, çelik karşı malzemede bulunan demir ve kaplanan malzemede bulunan nikel arasında yüksek oranda karşılıklı çözünme meydana gelir

ve karşı yüzeyler arasında fiziki çekici gücün oluşması ile daha yüksek aşınmanın meydana gelmesine sebep olur. Isıl işlem sonucunda oluşan Ni_3B ve demir arasında karşılıklı çözünme düşük miktarda olup, uyumsuz bir yüzey oluşmakta ve aşınma dayanımı artmaktadır.

Vitry ve Bonin [129] tarafından yapılan bir çalışmada orta karbonlu bir çelik olan ST37 üzerine düşük, orta ve yüksek oranlarda bor içeren Ni-B kaplamalar yapılmış ve özellikleri incelenmiştir. Alümina bilyeye karşı yapılan aşınma testleri ile sürtünme katsayısı-yol grafikleri elde edilmiş ve bor oranının grafiklere etkisi tartışılmıştır. Buna göre orta miktarda bor içeren kaplamalarda sürtünme katsayısı kararsız bir davranış göstererek 0,5 değerinden 0,7 değerine yükselmiştir. Yüksek bor içeren kaplamalar ise kararlı bir davranış göstererek amorf halde 0,55 ve kristalin halde 0,6 sürtünme katsayısına sahip olduğu ortaya konmuştur. Sonuçlara göre kararlı bir sürtünme katsayısı için yüksek bor oranına sahip kaplamaların tercih edilmesi önerilmiştir.

Sürtünme katsayısı üzerinde Ni-B kaplamaların yapısına ilave edilen nano parçacıklar önemli etkiye sahiptir. Bu parçacıkları sürtünme katsayısını arttıran SiC, B_4C , elmas, Al_2O_3 gibi sert parçacıklar ve grafit, PTFE ve MoS_2 gibi sürtünme katsayısını düşüren yumuşak parçacıklar olarak ikiye ayırmak mümkündür. Sert parçacıkların sürtünme katsayısını arttırmada aşınma deneyi esnasında yüzeyden ayrılarak karşı malzeme ile kaplama arasında hapsolmesinin etkisi olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan bahsedilen yumuşak parçacıklar ise aynı zamanda yağlayıcı özelliği olan parçalardır ve bu özellikleri ile sürtünme katsayısını düşürmektedir. Bahsedilen her iki grubun da aşınma oranını düşürücü etkisi mevcuttur. Nikel elementinin kafes yapısı kübik yüzey merkezli (KYM) olup, B atomları yapıya ara yer elementi olarak girmektedir. Buna ilave olarak giren nano boyuttaki parçacıklar yapıda heterojen çekirdeklenme etkisi göstermekte, tane inceltici olarak görev almaktadır. Bu sayede de sertlik artışı ve aşınma oranını düşürücü etki göstermektedir [132,150].

Ni-B kaplamalar üzerinde günümüze kadar yapılan kuru sürtünme deneylerinde aşınma türü olarak adheziv aşınma belirlenmiştir. Krishnaveni ve arkadaşları [149] tarafından yapılan çalışmada Ni-B kaplanan orta karbonlu çelik malzeme karşısında

çelik bilye kullanılarak yapılan çalışmaya göre ana aşınma mekanizmasının adheziv olduğu gözlemlenmiştir. Her iki malzemeden de alınan EDS analizlerine göre de Ni ile Fe arasında karşılıklı çözünmenin aşınma deneyi esnasında da olduğu görülmüştür. Pal ve Jayaram [151] tarafından yapılan çalışmada ise ısıtma işlemi sonrası yapılan aşınma deneyleri ile oluşan yüzeyler incelenmiştir. Buna göre yapıda adhesiv aşınma ve mikro kesiklerin mevcut olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra yapıda ısıtma işlemiyle birlikte bir oksit tabakasının oluştuğu ve artan sıcaklıkla daha da kalınlaştığı EDS analizleri ile belirlenmiştir.

2.4.8. Korozyon dayanımı

Günümüzde akımsız nikel kaplamalar en yaygın olarak korozyona karşı dayanım istenilen alanlarda kullanılmaktadır. Birçok alüminyum alaşımı ve çeliklerle kıyaslandığında akımsız nikel kaplamalar daha üstün korozyon dayanımı sağlamaktadır [126]. Akımsız nikel kaplamalar içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip olan Ni-P aynı zamanda en iyi korozyon dayanımına sahip olan kaplamalardır. Ancak bu kaplamalar yüksek sertlik ve aşınma dayanımı istenilen alanlarda yetersiz kalabilmektedir. Bahsedilen özelliklere ilave olarak Ni-B kaplamalar üstün yağlayıcılık özelliğine de sahiptir. NaCl ve bazik çözeltiler için Ni-B kaplamalar iyi bir korozyon dayanımı gösterirken asidik ortamlarda zayıf kalmaktadır [152]. Ni-B kaplamaların korozyon dayanımı üzerinde içerdiği B miktarı, Kaplama tabakasındaki elementlerin homojen dağılımı, kaplamanın morfolojisi (pürüzsüz, küresel veya karnabahar yapısına sahip olması) mikro yapısal özellikleri (kristalin, amorf veya bunların karışımı), kaplamanın içerdiği inklüzyonlar ve diğer elementler (P ve S gibi inklüzyonlar) veya altlık malzemenin doğası etkili olmaktadır [153].

Ni-B kaplamalar kolonsal bir mikro yapıya sahiptir ve kolonlar arasındaki tane sınırları koroziv ortam sıvısının girişine ve altlık malzeme ile temas olanak tanımaktadır [154]. Conteras ve arkadaşları [155] tarafından AISI 1026 çeliği üzerine Ni-B kaplanmış ve özellikleri incelenmiştir. Açık devre potansiyelleri incelendiğinde iki zaman sabiti olduğu belirlenmiştir. Bunların ilkinde kaplama-ortam arayüzeyi arasındaki etkileşime

bağlı olarak bir geçiş frekansı oluşmuş, ikinci sabit ise altlık malzeme ortam teması nedeni ile açığa çıkan daha düşük bir frekans açığa çıkmıştır.

Elektrolitik kaplama işlemi sonucunda elde edilen kaplamalar genellikle amorf mikro yapıya sahiptir. Daha yüksek bir sertlik değeri ve aşınma dayanımı elde edebilmek için işlem sonrasında kristalizasyon ısıl işlemine başvurulabilmektedir. Isıl işlemin bahsedilen özellikleri geliştirmesine rağmen, korozyon dayanımı üzerinde negatif etkisi vardır. Ni-B kaplamalar üzerine yapılan birçok çalışmada elde edilen ürünün amorf karakterli olduğu XRD analizleri ile ortaya konulmuştur [99,156]. Kristalizasyon sonrasında yapıda Ni_3B ve Ni_2B fazları oluşumu gerçekleşmekte ve polikristalin bir yapı açığa çıkmaktadır. Oluşan yapıdaki tane sınırı korozyon deneylerinde tane ile tane sınırı arasında bir galvanik çift oluşumuna neden olmakta ve korozyon dayanımı düşürmektedir.

Ni-B kaplamaların korozyon dayanımlarının artırılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur. Altlık malzemelerin önce Ni-P ardından da Ni-B kaplanması ile elde edilen dubleks kaplamalar her iki kaplamanın da avantajlarının bir araya getirildiği kaplamalardır. Bu kaplamalarda Ni-P kaplamalar, Ni-B kaplamaların kolonsal taneleri arasından sızan korozif sıvılar-altlık malzeme arasında bariyer görevi görmekte ve korozyon dayanımına olumlu yönde etki etmektedir [154]. Bunun yanı sıra genel olarak elektrolitik kaplamaların korozyon dayanımını düşüren en önemli etken işlem esnasında açığa çıkan hidrojen gazı sebebiyle oluşan mikro boşluklardır. Kaplama banyosuna ilave edilen SiC, Al_2O_3 , elmas, Si_3N_4 gibi ilaveler yüksek korozyon dayanımı ve düşük korozyon akımı sağlayarak korozyon dayanımını artırıcı yönde etki etmektedir. Bu ilaveler tane inceltici etkide bulunarak ve pürüzlülüğü azaltarak mikro yapıda değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklikler daha yüksek korozyon hızına neden olmakta ve yüzeyde daha hızlı bir biçimde pasif film oluşumunu sağlamaktadır. Pasif film daha düşük korozyon hızı akımı sağlamakta ve ilave edilen ilaveler oluşan korozyon hücresi ile fiziksel bariyer oluşturarak korozyon hızını düşürmektedir. Ayrıca inert özelliğe sahip olan bu ilaveler dielektrik faz olarak görev yaparak Ni-B esaslı matriste aktif alanı azaltmaktadır. Bu etmenler Cl^- iyonlarının emilimini azaltmakta ve kaplanan parçanın korozyon hızını düşürmektedir [157].

Kaplamanın içerdiği mikro boşlukların etkisini gidermede diğer bir yöntem ise sol-jel seramik kaplamalardır. Hibrit/inorganik SiC, Al₂O₃ ve yttria stabilize zirkonya solların kullanımı korozyon dayanımını arttırırken diğer özellikler üzerinde etkide bulunmamaktadır [126].



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada AZ91D alaşımı Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplanmış ve özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda AZ91D alaşımının direkt olarak Ni-B kaplanamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle uygun ön işlemlerin belirlenmesi çalışmaların ilk bölümünü oluşturmuştur. Kaplama işlemi için uygun yüzeylere sahip AZ91D alaşımı üretilmesi sonrasında uygun kaplama parametrelerinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda, sürelerde, Ni-B kaplamalar için farklı miktarlarda NaBH₄ içeren ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için ise farklı miktarlarda nano Al₂O₃'e sahip kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların yüzey, mikroyapı, faz, mekanik, aşınma, sürtünme ve korozyon özellikleri detaylı olarak ele alınmıştır. Aşağıda maddeler halinde yapılan işlemlerin açıklamaları verilmiştir:

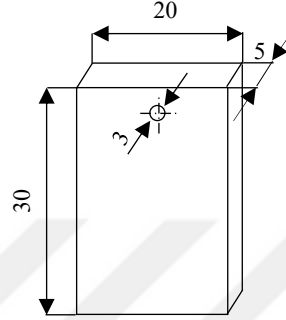
3.1. Altlık Malzemelerin Seçimi ve Hazırlanması

Bu çalışmada kaplama işlemi için altlık malzeme olarak AZ91D alaşımı kullanılmıştır. AZ91D, magnezyum alaşımları arasında en yaygın kullanılan alaşımdır. Magnezyum alaşımları döküm ve işlem alaşımları olarak iki ana gruba ayrıldığı ele alınırsa döküm alaşımları grubunda yer alan AZ91D alaşımının döküm halinde ve genellikle külçe şeklinde temini yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan altlık malzemeler döküm halinde ve külçe formunda olup Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. AZ91D alaşımına ait kimyasal bileşim Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan AZ91D alaşımının kimyasal bileşimi.

Element	Mg	Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Ca	Si	Fe
% Oranı	89,97	8,94	0,77	0,27	0,001	0,001	0,002	0,01	0,003

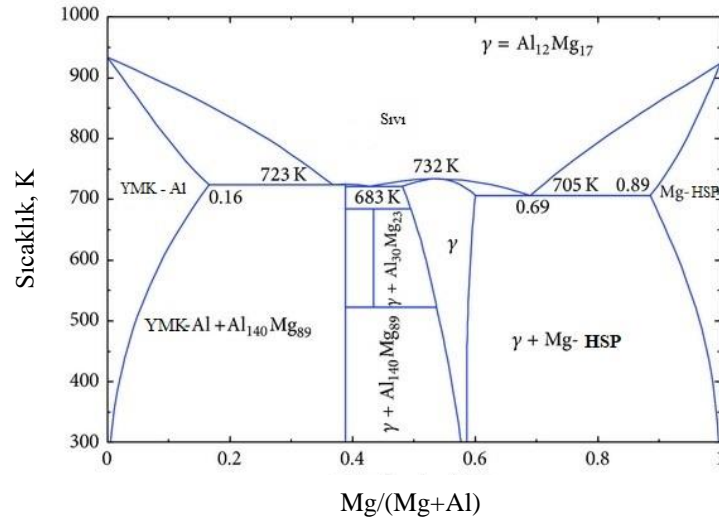
Çalışmaların büyük bölümü büyüklükleri 250 ml'yi geçmeyen beherler kullanılarak yapılmıştır. Bu nedenle temin edilen külçelerden kullanılan beherlere uygun boyutlarda numuneler alınmıştır. Bu amaçla külçeler 7 mm kalınlıktaki dilimler halinde kesilmiş ve yüzeyleri taşlanmıştır. Dilimlenen parçalar CNC tezgâhında 30 mm x 20 mm x 5 mm boyutlarında işlenmiştir. Numunelerin şematik görüntüsü Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan numunelerin şematik görünümü.

AZ91D alaşımının içerdiği β ($Mg_{17}Al_{12}$) fazının kaplama işlemlerinde sebep olduğu zorluklara Bölüm 2.1.6'da değinilmiştir. β fazının yapıdan giderilmesi, numunelere 430 °C sıcaklıkta 12 saat süre ile çözeltiye alma işlemi (homojenizasyon tavi) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının belirlenmesinde Şekil 3.2.'de verilen Al-Mg ikili denge diyagramından yararlanılmıştır. İşlem esnasında numunelerin oksitlenmemeleri için numuneler grafitte gömülerek kutu ortamında yapılmıştır. Parçalar hızlı bir şekilde fırından alınarak suda soğutularak aşırı yaşlanmanın gerçekleşmesi engellenmiştir.

Çözeltiye alma sonrasında yüzeyde bulunan oksit, grafit, yağ vb. kirliliklerin giderilmesi ve düzgün bir yüzey elde edilmesi mekanik temizleme yöntemiyle yapılmıştır. Mekanik temizleme işleminde yüzeyler 180 numaralı kaba zımparadan başlanarak sırasıyla 320, 600 ve 1200 numaralı zımparalar ile zımparalanmış ve ardından aseton ile temizlenerek kurutulmuştur.



Şekil 3.2. Al-Mg ikili denge diyagramı.

3.2. Kimyasal Yüzey Hazırlama İşlemleri

AZ91D alaşımı yüzeyinde kalan korozyon ürünleri ve β fazı kalıntıları uygulanan alkali ve asidik temizleme işlemleriyle giderilmiştir. İşlemlere ait detaylar aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Alkali temizleme

Çözeltiye alınmış AZ91D alaşımı yüzeylerinin yağ ve kirlere arındırılması amacıyla gerçekleştirilen alkali temizleme işlemi 60 g/L NaOH ve 10 g/L Na₃PO₄ içeren çözeltide, 65 °C sıcaklıkta ve 15 dakika süre ile numunelerin daldırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Asidik temizleme

AZ91D alaşımının yüzeyinde bulunan ince MgO/MgOH₂ tabakasının giderilmesi ve yüzeye kaplamanın yapışmasını artırıcı bir pürüzlülüğe sahip olması asidik temizleme işlemi ile sağlanmıştır. Alkali temizleme işlemi sonrasında numuneler hızlı bir şekilde 380 ml/L H₃PO₄ (%85, V/V) ve 16 ml/L HCl (%37, V/V) içeren çözeltiye daldırılarak

işlem uygulanmıştır. Daldırma süresi 40 saniye olup, kullanılan çözelti oda sıcaklığındadır.

3.2.3. Flor aktivasyonu

Flor aktivasyonu işlemi, kirlilik ve korozyon ürünlerinden tamamen arındırılmış yüzeylerde MgF esaslı ince bir tabaka elde edilmesini sağlamak için yapılmaktadır. Bu tabaka Ni-P banyosunda altlık malzemenin korozyona uğramasını engelleyici özelliktedir. Asidik işlem sonrasında hızla oda sıcaklığındaki 350 ml/L HF (%40, V/V) içeren çözeltiye alınan numunelere 15 dk süre ile florür aktivasyonu uygulanmış ve kaplama işlemine geçilmiştir.

3.3. Kaplama İşlemleri

AZ91D magnezyum alaşımının Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplama işlemleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada yüzeylere nikel fosfor kaplama işlemi uygulanmış, ikinci aşamada ise nihai kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Nikel fosfor kaplama işlemi

Ni-P kaplama işlemi, Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplama işlemleri esnasında yüzeyin banyo ortamına bağlı olarak korozyona uğramasını engellemek için uygulanmaktadır. Parametrelerin Tablo 3.2.'de verildiği Ni-P kaplama işleminde numuneler flor aktivasyonu banyosundan alındıktan sonra önceki işlemlerle benzer olarak hızla kaplama banyosuna daldırılmıştır. Burada NiSO₄.6H₂O tuzu nikel kaynağı, Na₂H₂PO₂.H₂O indirgeyici, NaC₂H₃O₂ kompleks yapıcı, HF (%40 konsantrasyonda) ve NH₄HF₂ korozyon inhibitörü ve CH₄N₂S stabilizör olarak ilave edilmiştir. pH ayarlaması NaOH ilavesi ile yapılmıştır. İşlem sonrasında banyodan alınan numuneler saf su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Uygulanan ön işlemlere ait deney düzeneği Şekil 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Ni-P kaplama banyosu bileşimi ve işlem koşulları.

Bileşen ve işlem koşulları	Miktar veya parametreler
NiSO ₄ ·6H ₂ O	15 g/L
Na ₂ H ₂ PO ₂ ·H ₂ O	14 g/L
NaC ₂ H ₃ O ₂	13 g/L
HF (% 40, V/V)	12 ml/L
NH ₄ HF ₂	8 g/L
CH ₄ N ₂ S	0,1 mg/L
Sıcaklık	90 °C
Süre	20 dakika
pH	6,5-7
Karıştırma hızı	500 RPM

Şekil 3.3. Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplama işlemleri için uygulanan ön işlemlere ait banyolar.

3.3.2. Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplama işlemleri

Ön işlemleri yapılmış olan AZ91D alaşımının Ni-B kaplama işlemi farklı sıcaklık, süre, ilave edilen NaBH₄'e bağlı olarak değişen bor oranları bağlı olarak yapılmış olup, değişen parametrelerin özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kaplama banyosunda NiCl₂·6H₂O tuzu nikel kaynağı olarak ve sodyum borhidrür (NaBH₄) indirgeyici madde olarak kullanılmıştır. C₂H₈N₂ (etilendiamin) kompleks yapıcı olarak ve talyum nitrat (TlNO₃) stabilizör olarak ilave edilmiştir. Banyoda pH değeri NaOH ilavesi ile ayarlanmıştır. Ni-B-Al₂O₃ nano kompozit kaplamaların üretiminde banyoya

yukarıdaki kimyasallara ilave olarak farklı oranlarda 40-50 nm aralığında tane boyutuna sahip nano Al_2O_3 ilave edilmiş, yapıda taneciklerin homojen bir şekilde dağılımı ve parçacıkların yapışmasının geliştirilmesi ise yüzey aktif madde olan Sodyum Lauryl Sülfat ($CH_3(CH_2)_{10}OSO_3Na$) ile sağlanmıştır. Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için kullanılan banyo bileşenleri ve işlem parametreleri Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'te verilmiştir. İşlemlerde kullanılan bütün kimyasallar analitik kalite olup, ilgili firmalardan temin edilmiştir.

Tablo 3.3. Ni-B kaplama banyosu bileşimi ve işlem parametreleri.

Bileşen ve işlem koşulları	Miktar veya parametreler
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 g/lit
$NaBH_4$	0,5, 1,0, 1,5, 2,0 g/lit
$C_2H_8N_2$	90 ml/lit
$TiNO_3$	0,5 g/lit
$NaOH$	90 g/lit
Sıcaklık	85, 90 ve 95 °C
Süre	20, 40, 60 ve 80 dakika
pH	14
Karıştırma hızı	500 RPM

Tablo 3.4. Ni-B- Al_2O_3 kaplama banyosu bileşimi ve işlem parametreleri.

Bileşen ve işlem koşulları	Miktar veya parametreler
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 g/lit
$NaBH_4$	1,0 g/lit
$C_2H_8N_2$	90 ml/lit
$TiNO_3$	0,5 g/lit
$NaOH$	90 g/lit
Al_2O_3	0, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 g/lit
$CH_3(CH_2)_{10}OSO_3Na$	2 g/lit
Sıcaklık	90 °C
Süre	60 dakika
pH	14
Karıştırma hızı	500 RPM

Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar amorf ve nano kristalin tanelerden oluşan, kompozit karakterli bir mikroyapıdadır. Kaplama yapısının kristalin hale getirilmesi 400 °C sıcaklıkta 60 dakika süre ile uygulanan kristalizasyon ısıl işlemi vasıtasıyla gerçekleştirilmiş ve ısıl işlem uygulanmayan kaplamalarla özellikleri kıyaslamıştır. Numuneler kutu ortamında grafitte gömülerek kristalize edilmiş ve ardından fırında soğutulmuştur. Yüzeye bulaşan grafitin temizlenmesi; sıcak su ile yıkama ve sonrasında asetonla ultrasonik temizleme işlemleriyle gerçekleştirilmiştir.

3.4. Yüzey Karakterizasyon İşlemleri

3.4.1. Mikroyapı incelemeleri

İşlemsiz (döküm), çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımlarının, Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplanan numunelerin mikro yapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060LV) ve optik mikroskop (OM, Nikon Epiphot 200) ile yapılmıştır. Kaplanmış numunelerin kesit görüntülerinin incelenmesinde metalografik tekniklerden yararlanılmıştır. Buna göre numuneler öncelikle SiC takviyeli yumuşak malzemeler için uygun kesme diski (Metkon Cuto-S) ile kesilmiş, ardından hem SEM hem de OM incelemelerine imkân verecek şekilde iletken bakalit (Metkon CON) kullanılarak sıcak olarak kalıplanmıştır. Kalıplanan numuneler 180 mesh kaba zımpara adımı ile başlayarak sırası ile 320, 600, 800 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile zımparalanmıştır. Parlatma işlemi 3 µm kaba ve 0,3 µm ince parlatma adımları olarak iki adımda elmas pasta kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altlık malzeme olan AZ91D'nin mikro yapısal incelemelerinde dağlayıcı olarak %2'lik nital çözeltisi kullanılmıştır. Yüzey ve kesit incelemeleri ve kaplama kalınlığı ölçümleri için SEM kullanılırken, optik mikroskop kaplama kalınlıklarının ölçülmesinde kullanılmıştır. SEM'in sahip olduğu enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) modülü ile kimyasal analizler de yapılmıştır. Hem yüzey hem de kesit üzerinden noktasal ve alansal kimyasal analizler alınmış ve elementsel haritalama yapılmıştır.

3.4.2. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Kaplama tabakasının değişen bor oranı, sıcaklık, süre ve nano parçacık parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi 2 boyutlu profilometre (Salutron Hand-Held TR200) kullanılarak incelenmiştir. Ölçüm öncesinde numuneler teknik kalite aseton ile ultrasonik olarak 5 dakika süre ile temizlenmiştir. Ardından her bir numune yüzeyinde, 10 farklı bölgeden ölçüm alınarak ortalama R_a değerleri belirlenmiştir.

3.4.3. Temas açısı ölçümleri

Kaplama parametreleri ve kompozisyonları Tablo 3.3. ve 3.4'te verilen Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların temas açısı ölçümleri CAM101 temas açısı ölçüm cihazı (KSV Instruments Ltd.) kullanılarak yapılmıştır. İşlem, kaplamaların yüzeyinde 3 farklı bölgeye 3,0 µL hacminde saf su damlacıklarının bir şırınga vasıtasıyla damlatılıp, damlacıkların temas açılarının ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında oda sıcaklığı yaklaşık 20°C ve havadaki nem oranı yaklaşık %53'tür.

İdeal bir yüzeyde temas açısı ölçümlerinde Young eşitliği kullanılmaktadır. Katı, sıvı ve gazdan oluşan kapiler bir sistem için termodinamik denge koşulu olan Young eşitliği:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.1)$$

Olarak verilmektedir. Verilen eşitlikte θ temas açısı, γ_{lv} sıvı-buhar yüzey gerilimi, γ_{sv} katı-buhar yüzey gerilimi ve γ_{sl} katı-sıvı yüzey gerilimidir. Young eşitliğine göre temas açısı sadece katı-sıvı-gaz arasındaki yüzey gerilimlerine bağlıdır. Eşitlikte doğru sonuçların elde edilebilmesi için sistemdeki katı yüzeyinin homojen, pürüzsüz ve deforme edilmemiş özellikte olması gerekmektedir.

3.5. Faz Analizleri

AZ91D alaşımının yüzeyinde oluşturulan Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların özelliklerinin belirlenmesi ve incelenmesinde faz analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Elde edilen kaplamalarda sıcaklık, süre, ısıtma işlemi, bor ve nano parçacık değişimine bağlı olarak oluşan fazlar ve tane boyutu üzerinde meydana gelen değişimin incelemeleri x-ışınları difraksiyon analizi (XRD), Rigaku D/Max 2200 cihazı kullanılmak suretiyle yapılmıştır. İncelemeler Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm) ışınımı kullanılarak, 40 kV ve 40 mA değerlerinde, 2θ değerinin 20 ile 80 derece aralığında olduğu ve 0,02° adım boyu için yapılmıştır. Kaplamalara ait kırınımlar X'Pert High Score ve MDI Jade 6 programları kullanılarak analiz edilmiştir. SigmaPlot 12.5

programı kullanılarak paternlerin çizimi yapılmış ve fazların çizimler üzerinde gösterilmiştir.

Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamalarda değişen banyo kompozisyonlarına bağlı olarak kristalit boyutundaki değişim, Eşitlik 3.2'de verilen Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar kristalin haldeki Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için nikelin XRD analizlerindeki (111) piki kullanılarak yapılmıştır.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.1 de D; kristal büyüklüğü (nm), K; Scherrer Sabiti (0,90 alınmıştır), λ ; x-ışını dalga boyu, β ; incelenen pikinin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM) ve θ incelenen pik'in bragg yansıma açısıdır.

Ni (111) pikinin sahip olduğu kırınım açısı kullanılarak Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların kafes parametresi (a)'da hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Eşitlik 3.4'te verilen Bragg kanunu ve Eşitlik 3.5'te verilen kübik kafesler için kullanılan miller indisi formülleri kullanılmıştır.

$$\lambda = 2d * \sin \theta \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.5)$$

3.6. Sertlik Ölçümleri

İşlemsiz (döküm), çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımlarının, Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların sertlik ölçümleri Vickers mikro sertlik ölçüm yöntemiyle yapılmıştır. ASTM E92-17 standardına uygun olarak yapılan deneyler için Futuretech FM-700 cihazı kullanılmıştır. Kesiti alınan numunelerden metalografik olarak hazırlama işlemi sonrasında dağlama yapılmaksızın sıra halinde en az 5 ayrı ölçüm alınmıştır. Deneylerde uygulanan yük 5 gram/kuvvet olurken, yük uygulama süresi ise

15 saniye olmuştur. Uygulanan yüke bağlı olarak kaplama üzerinde oluşan eşkenar dörtgenin köşegen uzunlukları cihaza entegre oküler ve mikrometre ile ölçülerek sertlik değeri otomatik olarak cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

3.7. Aşınma Deneyleri

İşlemsiz (döküm), çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımlarının, Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplanmış numunelerin sürtünme ve aşınma davranışları kaplama parametrelerine bağlı olarak kuru sürtünme deneyleri ile belirlenmiştir. Kaplanan numuneler 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında, 0,1 m/s hız ve 250 m mesafede atmosfere açık şartlarda aşınma deneyine tâbi tutulmuştur. Deneylerde Şekil 3.3.'de görülen ASTM G133-05 standardına uygun olarak yapılan aşınma cihazı kullanılmıştır. Karşı malzeme (counter) olarak 10 mm çapında alümina bilya seçilmiştir. Alümina bilye ve kaplanan numuneler arasındaki maksimum temas basıncı literatürde bulunan eşitliklerden faydalanılarak hesaplanmıştır [160].

Alümina bilye ile kaplanan numuneler arasındaki sürtünme katsayısının mesafeye göre değişimi aşınma test cihazına bağlı load cell vasıtasıyla belirlenmiştir. Burada load cell'den okunan veriler ekibimiz tarafından tasarlanan bir program kullanılarak bilgisayara aktarılmış, Microsoft Office Excell 2013 ve SigmaPlot 12.5 programları vasıtasıyla da sürtünme katsayısı hesaplanmış ve sürtünme katsayısı-mesafe grafikleri çizilmiştir.

Aşınma deneyleri sırasında yüzeyde oluşan aşınmanın türünün belirlenmesi SEM incelemeleri ile gerçekleştirilmiş olup, EDS analizleri ile de deneyler sonucu oluşan ürünlerin elementel incelemeleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. Aşınma deneylerinde kullanılan ASTM G133-05'e uygun imal edilmiş ball-on-disc test cihazı.

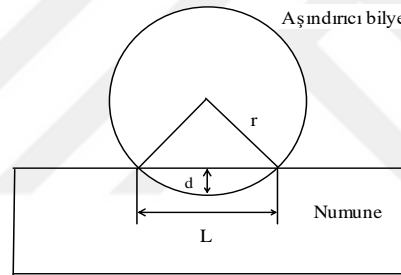
Kaplama banyosuna ilave edilen NaBH_4 ve nano Al_2O_3 oranları ve uygulanan yüke bağlı olarak kaplamaların aşınma oranları hesaplanmıştır. Hesaplamalar kaplamaların aşınan bölgelerinden alınan yüzey görüntüleri, 2 boyutlu profilometre ölçümleri ve yüzey pürüzlülüğü incelemeleri esnasında alınan ortalama pürüzlülük değerleri (R_a) kullanılarak yapılmıştır. Aşınan yüzeylerin görüntüleri optik mikroskop (HDS-5800, Huvitz) kullanılarak alınmıştır. Aşınma izlerinin derinlikleri 2 boyutlu optik profilometreyle (P-7 Stylus Profiler, KLA Tencor) bütün aşınma izlerinden 3 adet ölçüm alınarak yapılmıştır. Bölüm 4.4'te kolonsal bir mikroyapıya sahip olan Ni-B kaplamalarda aşınmanın; önce kolonsal tanelerin tepe noktalarında başladığı, tepe bölgelerin aşınması sonrasında bir patikanın oluştuğu ve oluşan patikaların genişleyerek ve derinliğinin artarak gerçekleştiğinden bahsedilmiştir. Bu nedenle aşınma oranı hesabı tepe noktaların aşınması ve partikanın aşınması olmak üzere iki kısımda hesaplanmıştır. İlk bölümde optik mikroskop görüntüleri ve ImageJ programından yararlanılarak her bir kaplama için tane ortalama tane boyutu ve aşınan toplam yüzey alanı belirlenerek aşınan bölgedeki toplam tane sayısı hesaplanmıştır. R_a değeri, ortalama tane yüksekliği değeri olarak alınarak, her bir tane için ortalama aşınan miktar belirlenmiştir. Burada taneler konik olarak kabul edilmiş ve Tablo 3.5.'e göre hacim hesabı yapılmıştır.

$$V = \frac{1}{3} \left(\frac{D}{2} \right)^3 N \quad (3.6)$$

Burada V aşınan toplam hacim (mm^3), D ortalama tane çapı (mm) ve N toplam tane sayısıdır. Patikanın oluştuğu izlerde ise Eşitlik 3.6'da hesaplanan hacime ilave olarak 2 boyutlu profilometre vasıtasıyla iz derinliği ve genişliği de belirlenmiş ve Tablo 3.5.'de verilen bağlantılara göre aşınma oranı belirlenmiştir.

Tablo 3.5. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar

Aşınma Değişkeni	Birimi	Tanımı
L	(mm)	Hasar iz kalınlığı
R	(mm)	Aşındırıcı bilye yarıçapı
S	(mm^2)	Hasar alanı
V	(mm^3)	Hasar hacmi
R	(mm)	Aşınma iz yarıçapı
θ	(radyan)	Kesim açısı
W	(mm^3/m)	Aşınma oranı
D	(μm)	Hasar derinliği



$$\theta = 2 \arcsin\left(\frac{L}{6}\right),$$

$$S = \frac{1}{2} r^2 (\theta - \sin \theta),$$

$$V = 2\pi \left(R + \frac{L}{2}\right) S,$$

$$W = \left(\frac{V}{\text{Toplam yol}}\right),$$

$$d = r - \sqrt{r^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2}$$

3.8. Korozyon Deneyleri

AZ91D alaşımının, Ni-B, Ni-B- Al_2O_3 kaplanmış numunelerin korozyon davranışları Tafel eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile incelenmiştir. Ölçümlerde klasik 3 elektrot metoduna göre hazırlanan Paracell (Gamry Instruments) yatay hücre (Şekil 3.5.) ve PCL4/300 Potansiyostat/Galvanostat/Zra (Gamry Instruments) cihazı kullanılmıştır. Korozyon deneyleri oda sıcaklığında

ağırlıkça 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında $1,13 \text{ cm}^2$ alanda gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerden önce 10 dakika süre ile numuneler açık devrede bekletilerek kararlı duruma gelmeleri sağlanmıştır. Deneyler sırasında karşıt elektrot (counter) olarak grafit kullanılmış olup temas alanı $12,56 \text{ cm}^2$ 'dir. Gamry Framework programının kullanıldığı deneyler -0,2 ile 0,2 V değerleri arasında 1 mV/s tarama hızıyla, katottan anoda doğru açık devre potansiyeline bağlı olarak doygun kalomel referans elektrota (SCE) karşı gerçekleştirilmiş olup Tafel eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan yatay korozyon hücresi.

Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen Tafel eğrilerinden faydalanılarak korozyon akımı (i_{kor}) ve potansiyeline (E_{kor}) ait sayısal veriler elde edilebilmektedir. E_{kor} ve i_{kor} değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 3.7'de verilen Stern-Geary eşitliği kullanılmıştır.

$$i_{kor} = \frac{1}{(3,303R_p) \left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_c + \beta_a} \right)} \quad (3.7)$$

Yukarıdaki eşitlikte; i_{kor} , R_p , β_a ve β_c sırasıyla korozyon akımı yoğunluğu (A/cm), korozyon dayanımı (Ω/cm), anodik Tafel eğimi (V/dec veya mV/dec) ve katodik Tafel eğimidir (V/dec veya mV/dec).

Döküm, çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımının, Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri 0,1 M NaCl ortamında, Tafel ekstapolasyon uygulama şartlarında, 1 ile 100 kHz frekansları arasında, 10mV sinüzoidal sinyal genliğiyle ve her dakika için 10 nokta belirlenmesi

suretiyle gerçekleştirilmiştir. Empedans testleri öncesinde de numuneler açık devre potansiyelinde 10 dakika süre ile bekletilmiştir. Deneyle sonucunda elde edilen EIS spektrasının yorumlanması Gamry Echem Analyst 6.33 programı kullanılarak uygun parametrelerin uygulanması suretiyle eşdeğer devre modelleri ile yapılmıştır.



BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Yüzey Karakterizasyon İşlemleri

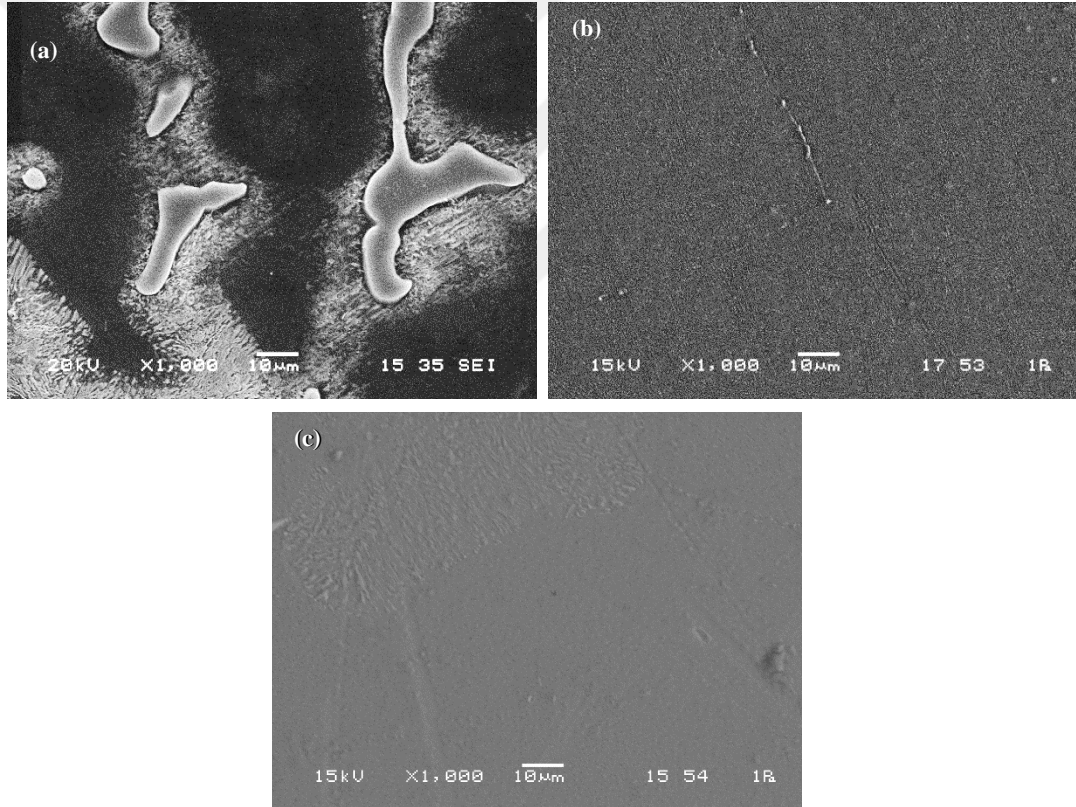
4.1.1. Yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesi

AZ91D alaşımı ağırlıkça % 9 Al ve % 1 Zn içermektedir. Saf magnezyuma göre yüksek korozyon dayanımına, iyi dökülebilirlik özelliğine ve nispeten daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. AZ91D alaşımı bahsedilen özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılan ve maliyeti düşük olan bir alaşımdır [158,159]. Döküm halindeki AZ91D alaşımının mekanik özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Şekil 4.1.'de (a) AZ91D alaşımının döküm, (b) çözeltiye alınmış ve (c) yaşlandırılmış haldeki SEM görüntüleri verilmiştir. Döküm halindeki AZ91D alaşımı şekilde 4.1. (a)'da görüleceği üzere; birincil α -Mg fazı ve ikincil β -Mg₁₇Al₁₂'dan oluşan α + β ötektik yapısına sahiptir. α fazı taneler halinde bulunarak matrisi oluştururken, β fazı tane sınırlarında bir ağ yapısı oluşturmakta ve lamelli bir yapı halinde içyapıda yer almaktadır. Sahip olduğu bu içyapı ile AZ91D alaşımının elektrolitik kaplanması veya istenilen özelliklere sahip bir kaplamanın elde edilmesinde bir takım zorluklar olup, bu konu Bölüm 2.1.6.'da detaylı olarak ele alınmıştır. Şekil 4.1. (b) çözeltiye alma işlemi uygulanan AZ91D alaşımının mikroyapısı görülmektedir. Çözeltiye alma işlemi Şekil 3.2.'de yer alan Al-Mg ikili denge diyagramı göz önüne alınarak AZ91D alaşımının 430 °C sıcaklıkta uzun süre (12 saat) tutulması ve ardından suda hızlı soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Görüntüye göre yapıda bulunan β fazı uygulanan çözeltiye alma işlemi ile yapıdan tamamen arındırılmış ve doymuş α tanelerinden oluşan bir iç yapı elde edilmiştir. Çözeltiye alma işlemi sonrasında AZ91D alaşımı sahip olduğu tek fazlı yapısı ile yüzeyinde homojen bir kaplama elde edilmesine uygun hale gelmiştir. Çözeltiye alma işlemi AZ91D alaşımının sertlik ve mukavemet özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Uygulanacak yaşlandırma işlemi ile

yapıda β tanelerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi sağlanarak bahsedilen özellikleri geliştirilebilmektedir. AZ91D alaşımının döküm ve çözeltiye alma işlemi uygulanmış halleri ile kıyaslama yapılması için 216 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile yapılan yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. İşlem sonucunda Şekil 4.1. (c)'de görülen süreklilik göstermeyen, gelişigüzel dağılımlı ve ince bir boyuta sahip β taneleri yapıda yer almıştır.

Tablo 4.1. Döküm halindeki AZ91D alaşımının mekanik özellikleri [19].

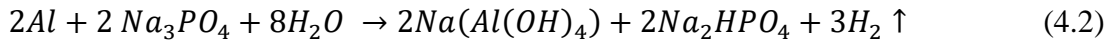
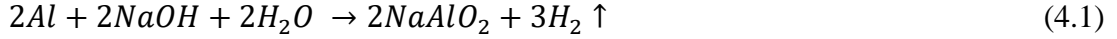
Özellik	Değer
Çekme dayanımı	250 MPa
Akma dayanımı	160 MPa
Kopma uzaması	% 7
Darbe dayanımı	9 J



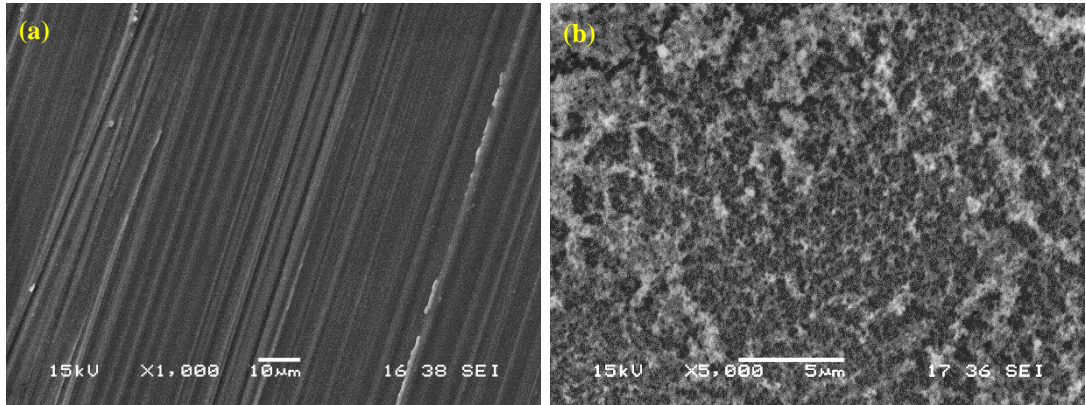
Şekil 4.1. (a) döküm halinde ve (b) çözeltiye alınmış ve (c) yaşlandırılmış AZ91D alaşımının kesit SEM görüntüsü.

Şekil 4.2. (a), 65 °C sıcaklıkta 15 dakika süre ile 60 g/lit NaOH ve 10 g/lit Na₃PO₄ içeren çözeltide alkali işleme maruz bırakılmış, çözeltiye alınmış AZ91D alaşımının SEM mikroyapısını göstermektedir. Alkali işlem vasıtasıyla kaplama işlemi öncesinde

yüzeyde bulunan kirliliklerin ve artık β fazlarının temizlenmesi sağlanmaktadır. Şekil 2.3.'de verilmiş olan Pourbaix diyagramı incelendiğinde pH değeri 11'den yüksek olan çözeltilerde yapıda bulunan α fazı pasif kalırken, β fazının yapısında bulunan alüminyum ise (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarına göre çözünmeye uğramaktadır:



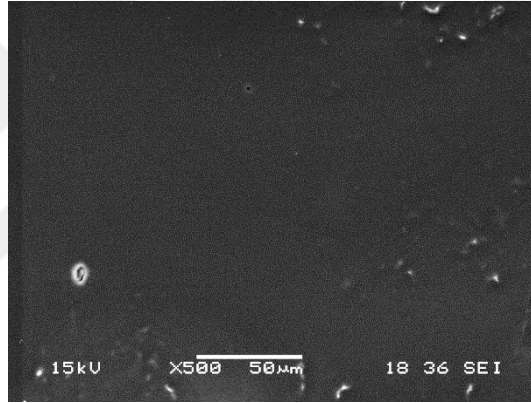
İşlem sonucunda yüzeyde ince bir $Mg(OH)_2$ tabakası oluşmuş olup, giderilmesi için seyreltik karakterli asidik çözeltiler vasıtasıyla asidik işlem uygulanmıştır. Asidik işlemden yüzeye çözeltiler kısa bir süre uygulanarak yüzeyin temizlenmesi gerçekleştirilmektedir. Şekil 4.2. (b)'de asidik işlem sonucu açığa çıkan SEM mikroyapı görüntüsü görülmektedir. İşlem sonucunda pürüzlü bir yapı açığa çıkmış olup, bu yapı altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında mekanik bağlanma gerçekleştirmekte ve kaplama-numune arasındaki yapışmayı arttırıcı yönde etki etmektedir [93,96,103].



Şekil 4.2. (a) alkali işlem uygulanmış ve (b) asidik işlem uygulanmış AZ91D alaşımının yüzey SEM görüntüsü.

Bölüm 3.2.3.'de teferruatlı olarak açıklanan işlem adımları gereğince gerçekleştirilen flor aktivasyonu uygulanmış AZ91D alaşımının yüzey görüntüsü Şekil 4.3.'de verilmiştir. İşlem oda sıcaklığında 380 ml/lt HF (% 40 konsantrasyonda) içeren çözelti kullanılarak 15 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. İşlem AZ91D yüzeyinde açığa çıkan Mg^{+2} iyonlarının ve parçalanmış $Mg(OH)_2$ 'nin çözelti içerisinde bulunan F^- ile

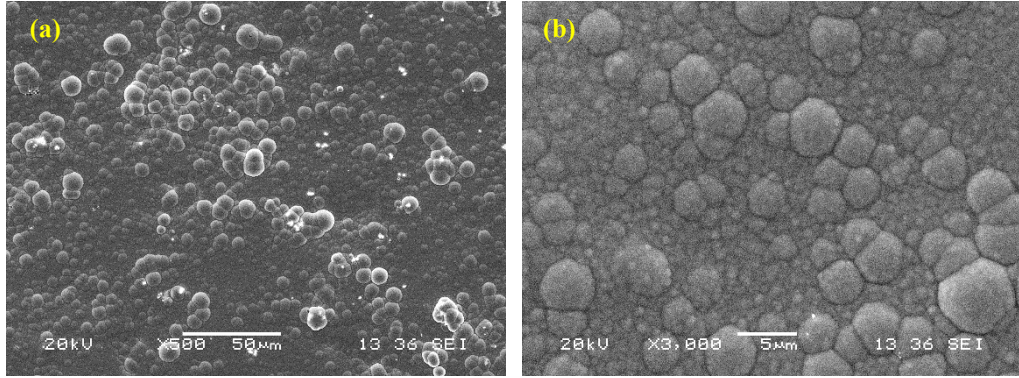
yer değiştirmesi veya hidroksil iyonlarının takasıyla gerçekleşmiştir. İşlem reaksiyonu Eşitlik 4.3'de verilmektedir. Görüntüye göre AZ91D alaşımı yüzeyinde gözenekli bir MgF_2 tabakası oluşmuş olup, oluşan gözenekler reaksiyonlar esnasında açığa çıkan hidrojen gazı sebebiyledir. Flor aktivasyonu uygulanmış AZ91D alaşımının n işlemsiz AZ91D alaşımına göre kaplama ortamında yüzeyinde eşit potansiyele sahip ve kısmi korozyon dayanımı sağlayacak özellikte olduğu bildirilmiştir [160,161]. Oluşan tabakada ayrıca işlemden sonra yapılacak Ni-P kaplama için çekirdeklenme noktaları oluşumu sağlamakta ve homojen bir Ni-B kaplamanın elde edilmesine olanak sağlamaktadır [121].



şekil 4.3. Oda sıcaklığında 15 dakika süre ile flor aktivasyonu uygulanmış AZ91D alaşımının yüzey SEM görüntüsü.

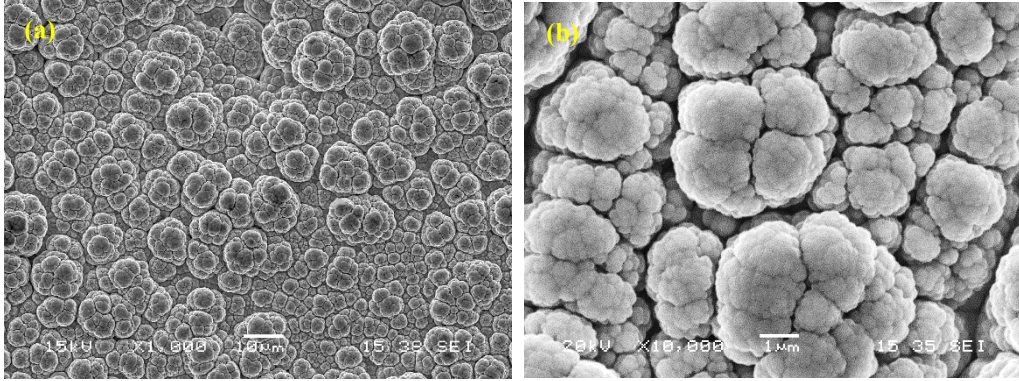
şekil 4.4. (a) ve (b)'de kaplama işlem detayları Bölüm 3.3.1'de verilen Ni-P kaplamanın yüzeyinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, akımsız Ni-P kaplamalarda karşılaşılması muhtemel olan çatlak, porozite veya kirlilik gibi hatalar oluşmamıştır. Yapıda görülen bütün taneler küresel şekilde olup, hem kaba hem de ufak taneler göze çarpmaktadır. Bu hali ile elde edilen kaplama tabakasının karnabahar benzeri yapıda olduğu söylenebilir. Kaba taneler dikkatle incelendiğinde, yüzeylerinde alt tanelerin varlığı da göze çarpmaktadır. Yapılan bütün n işlemler elektrokimyasal potansiyel değerleri sırasıyla -1,7 V ve -1,0 V olan α ve β fazları arasındaki farktan kaynaklanan olumsuzlukları engelleyerek, meydana gelebilecek korozif olayları engellemekte ve Ni-B kaplamalar için

çekirdeklenme bölgeleri meydana getirerek yüzeyin tamamında homojen bir kaplama oluşumuna olanak sağlamaktadır.



Şekil 4.4. Ni-P kaplanmış AZ91D alaşımının (a) düşük ve (b) yüksek büyütmede yüzey SEM görüntüsü.

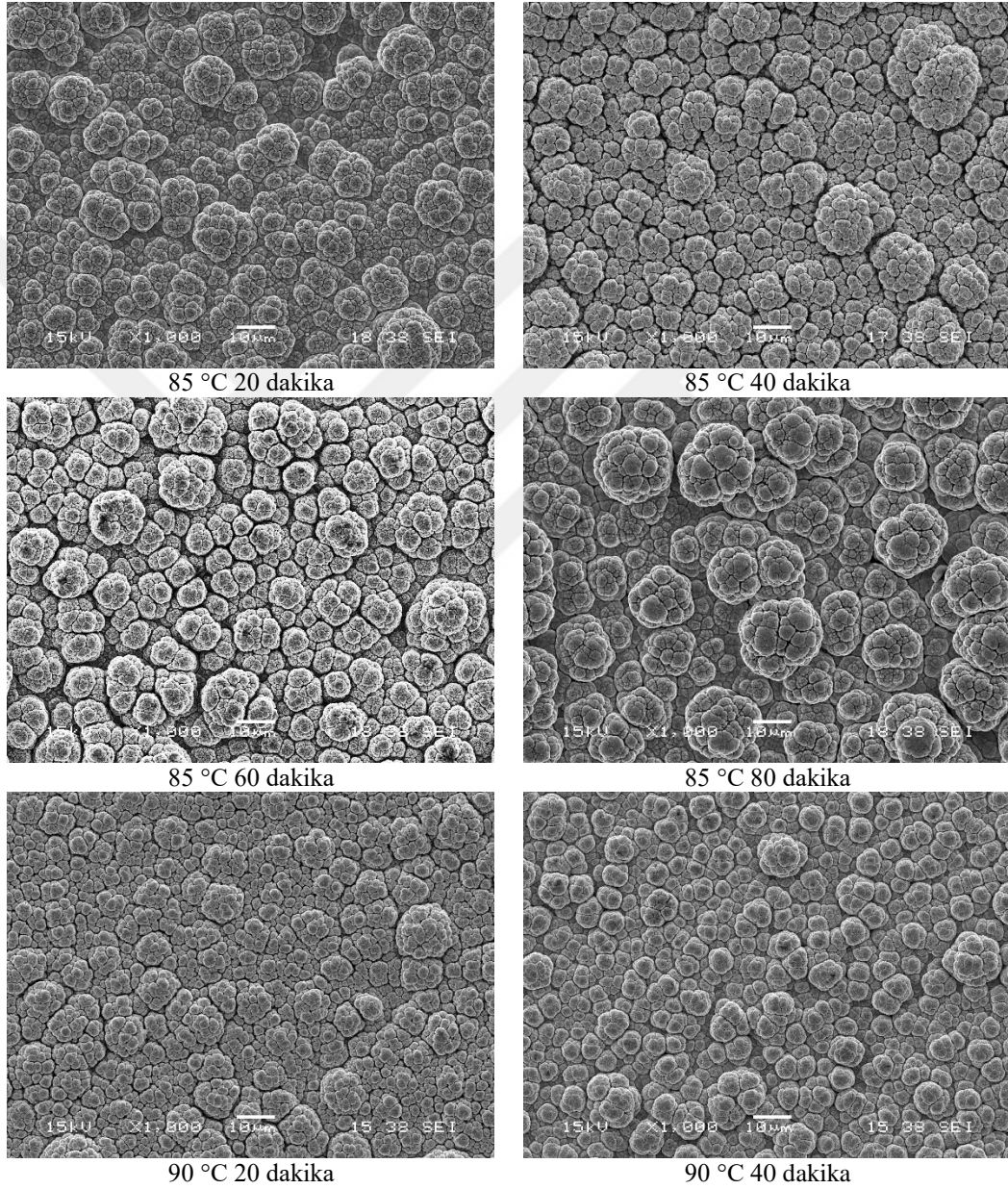
Şekil 4.5. (a-b)'de 90 °C sıcaklıkta ve 1 saat süre Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımına ait yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde kaplama tabakasının yüzeyde çatlak, boşluk, inklüzyon gibi hatalar içermediği, homojen ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ni-B kaplamaların oluştuğu morfolojik yapı; Ni-P kaplamalara göre daha homojen dağılmış ve eş eksenli olup, karnabahar yapısındadır.



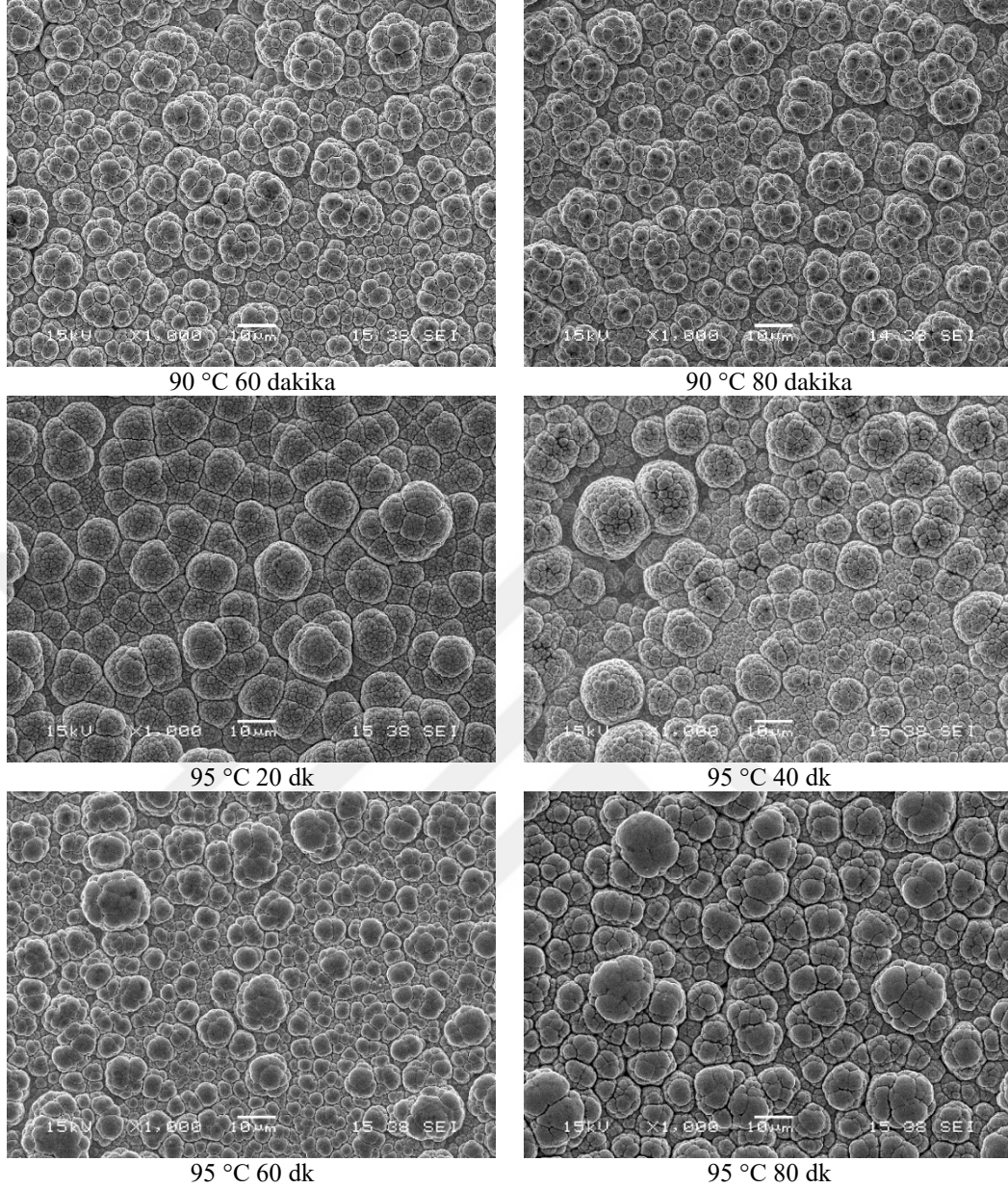
Şekil 4.5. 90 °C sıcaklıkta 1 saat süre Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımının (a) 1000 ve (b) 10000 büyütmede yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 4.6.'da 85 °C, 90 °C ve 95 °C sıcaklıklar ve 20 dk, 40 dk, 60 dk ve 80 dk sürelerde elde edilen Ni-B kaplamaların yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Ni-B kaplamalar işlem esnasında hem dikey hem de yatay büyüme gösteren tanelerin oluşturduğu bir kaplama türüdür [93]. Tüm sıcaklıklar ve süreler için karnabahar tipi bir kaplama oluşumu meydana gelmiş olup, sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Vitry ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada,

ST37 çeliği indirgeyici madde olarak sodyum borhidrürün kullanıldığı banyolarda Ni-B kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada artan süreye bağlı olarak öncelikle belirli noktalarda tanelerin oluştuğu, sonrasında oluşan tanelerin arasındaki bölgelerde yeni tanelerin oluşarak büyüdüğü ve bu şekilde kaplama oluşumunun bu şekilde devam ettiği belirtilmiştir [162].



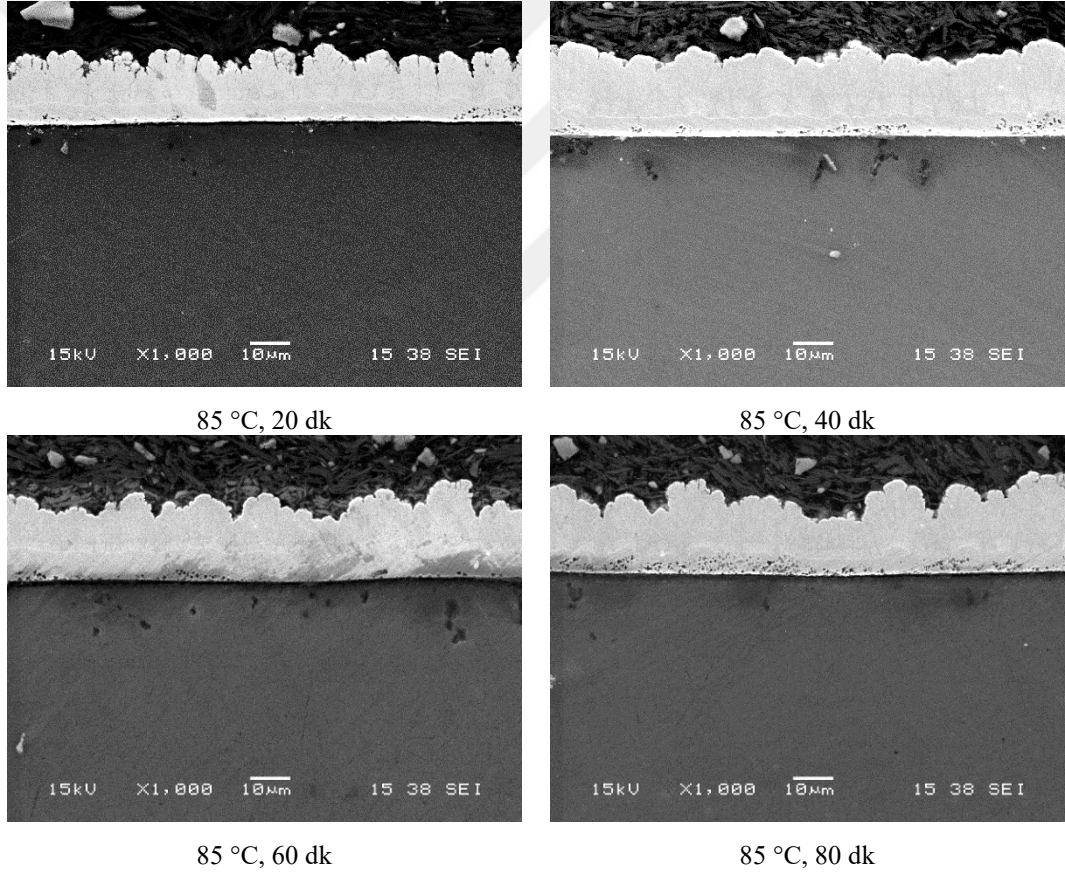
Şekil 4.6. 85 °C, 90 °C ve 95 °C sıcaklıklarda 20 dk, 40 dk, 60 dk ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait yüzey SEM görüntüleri.



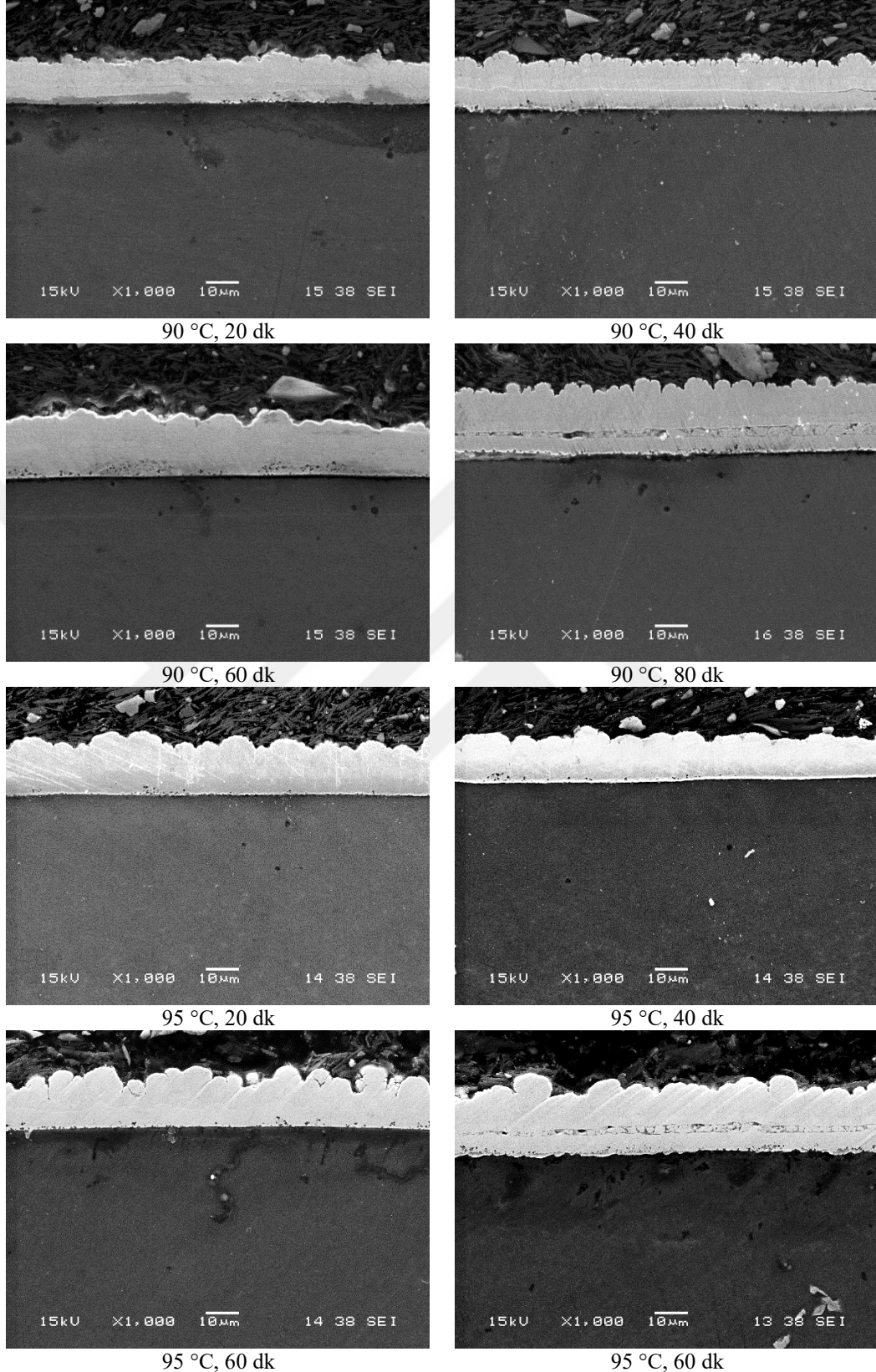
Şekil 4.6. 85 °C, 90 °C ve 95 °C sıcaklıklarda 20 dk, 40 dk, 60 dk ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait yüzey SEM görüntüleri (devamı).

Şekil 4.7.'de 85 °C, 90 °C ve 95 °C sıcaklıklarda 20, 40, 60 ve 80 dakika sürelerde Ni-B kaplanan numunelere ait kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre bütün süre ve sıcaklıklar için 3 katmanlı bir yapı ortaya çıkmıştır. AZ91D alaşımı yüzeyinde flor aktivasyonu işlemi sonucunda yaklaşık 1,8 µm kalınlıkta bir MgF₂ tabakası oluşmuştur. MgF₂ tabakası üzerinde ise yaklaşık 4,1 µm kalınlıkta Ni-P tabakası mevcuttur. Oluşan Ni-P tabakasında aralıklı olarak poroziteler meydana gelmiştir. Ön işlemler esnasında elde edilen tabakalarının yüzeyinde ise değişen sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklı kalınlıklarda Ni-B kaplamalar elde edilmiştir. Görüntülere göre hem

Ni-B hem de Ni-P tabakası daha önce yapılan birçok çalışmada ortaya konulmuş olan tek katmanlı Ni-P ve Ni-B kaplama tabakaları ile benzer morfolojiye sahiptir [121,129,154]. Ni-B kaplama tabakasının kesit görüntüsünün tüy-benzeri bir mikro yapıda olduğu görülmekte olup, genişlikleri mikron altı büyüklükte olan kolonsal tanelerinden oluşmaktadır. 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 80 dakika süre için üretilen kaplamalarda Ni-P ve Ni-B kaplamalar arasında kaplamada ayrılmalar meydana gelmiştir. Kesit SEM görüntülerine göre 90 °C sıcaklıkta üretilen kaplamalar 85 ve 95 °C sıcaklıklarda üretilen kaplamalara göre daha düşük pürüzlülüğe sahiptir. Bahsedilen nedenlerden ötürü ideal Ni-B kaplama işlemi için 90 °C sıcaklık ve 60 dakika süre ideal kaplama parametresi olarak belirlenmiştir.

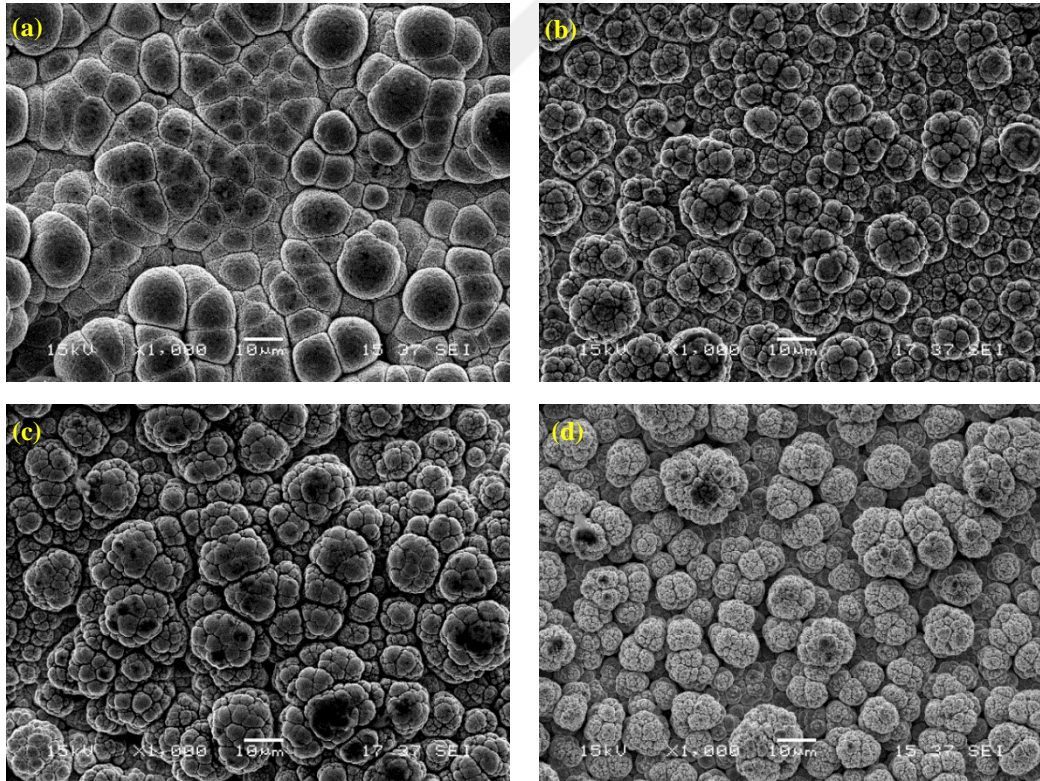


Şekil 4.7. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 20, 40, 60 ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait kesit SEM görüntüleri.



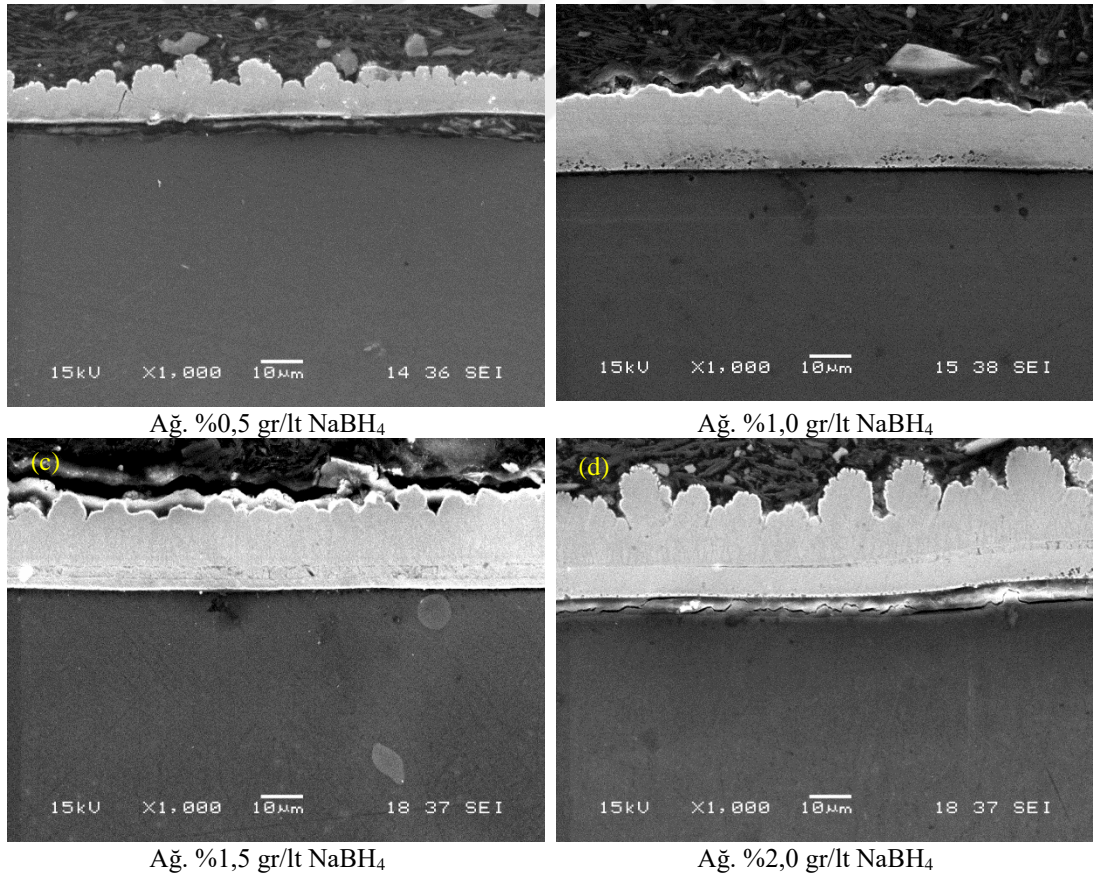
Şekil 4.7. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 20, 40, 60 ve 80 dk sürelerde Ni-B kaplanmış AZ91D alaşımı numunelere ait kesit SEM görüntüleri (devamı).

Elde edilen Ni-B kaplamalar incelendiğinde homojen ve eş eksenli bir yapıda olan, 90°C ve 1 saat süre için üretilen kaplama seçilmiş olup, bu sıcaklık ve sürede banyodaki bor miktarının kaplama özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0,5 gr/lt, 1,0 gr/lt, 1,5 gr/lt ve 2,0 gr/lt oranlarında NaBH_4 ilave edilerek 90°C sıcaklıkta 1 saat süreyle kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8. (a-d)'de banyoya ağırlıkça farklı oranlarda NaBH_4 ilave edilmesiyle elde edilen Ni-B kaplamaların mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Değişen NaBH_4 oranının ise tanelerin boyutları üzerinde önemli bir etki yarattığı ve bütün kaplama banyosu bileşimleri için değerlendirme yapıldığında, bor konsantrasyonu arttıkça oluşan karnabahar yapısındaki kümelenmeler şeklindeki tanelerin boyutlarında dikkate değer artışın olduğu da görülmektedir. Mikroyapılar incelendiğinde bor miktarının banyoda artması nikel borür karnabahar yapısının hızla oluşup dikine büyümeyi artırdığı görülmektedir. Düşük bor değerlerinde homojen, eş eksenli ve karnabahar yapılarının birbirine yapışık olduğu aralıksız borür tanelerini gerçekleştirdiği kaplamalar oluşmaktadır.

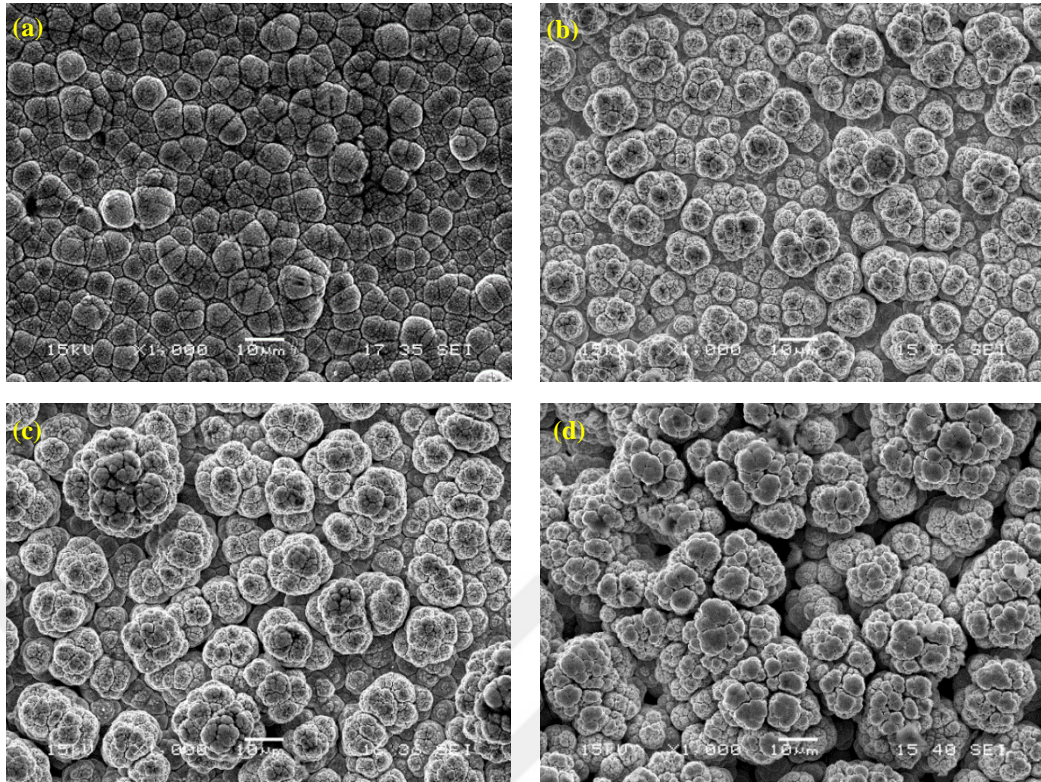


Şekil 4.8. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/lt, (b) 1,0 gr/lt, (c) 1,5 gr/lt ve (d) 2,0 gr/lt oranlarında NaBH_4 ilavesiyle elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri.

Şekil 4.9. (a-d)'de kaplama banyosuna ağırlıkça %0,5 gr/lt, %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH₄ ilave edilerek elde edilen Ni-B kaplamaların kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre banyoya ilave edilen NaBH₄ miktarı; kaplama kalınlığı ve özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Ağırlıkça %0,5 gr/lt NaBH₄ içeren banyoda elde edilen kaplamanın kalınlığı diğerlerinin kalınlıklarıyla kıyaslandığında daha düşüktür (12,3 µm). Kaplama ortamında artan NaBH₄ miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığı artış göstererek sırasıyla ağırlıkça %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH₄ ilave için 17,4 µm, 19,3 µm ve 24,33 µm olmaktadır. Ağırlıkça %0,5 gr/lt ve %1,0 gr/lt içeren ortamlarda üretilen Ni-B kaplamalarda Ni-P ve Ni-B katmanları arasında herhangi bir çatlama veya ayrılma meydana gelmezken %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt içerenlerde göze çarpmaktadır. Yüzey homojenliği açısından bakıldığında ise ağırlıkça %1,0 gr/lt NaBH₄ içeren Ni-B kaplama diğerlerine göre daha homojen ve pürüzsüz bir yapıdadır.



Şekil 4.9. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/lt, (b) 1,0 gr/lt, (c) 1,5 gr/lt ve (d) 2,0 gr/lt oranlarında NaBH₄ ilavesiye elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri.

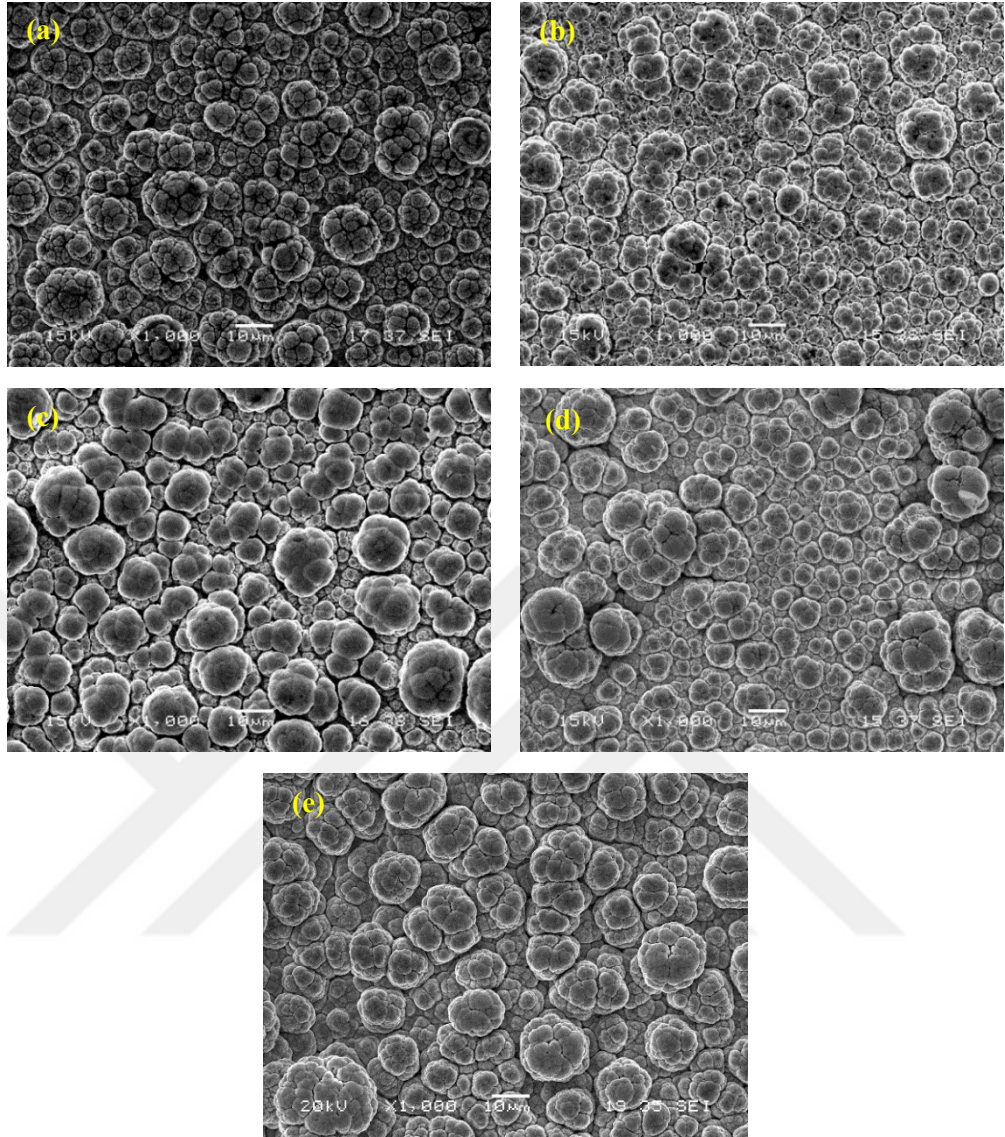


Şekil 4.10. Kaplama banyosuna (a) 0,5 gr/Lt, (b) 1,0 gr/Lt, (c) 1,5 gr/Lt ve (d) 2,0 gr/Lt oranlarında NaBH_4 ilavesiye elde edilen kristalin haldeki Ni-B kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri.

Kaplama işlemi neticesinde elde edilen Ni-B kaplamaların amorf ve nanokristalin fazları içeren yapıda olması mekanik özelliklerinin düşük olmasına neden olmaktadır [163]. Bu bakımdan kaplamaların mekanik özelliklerini artırmak amacıyla kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanabilmektedir. Kristalizasyon işlemi, kaplama-altlık malzeme arasında difüzyon mekanizmasıyla bağ oluşturarak ara yüzey bağ mukavemetini artırmaktadır. İşlemden ayrıca intermetalik Ni_xB fazlarının oluşumu gerçekleşerek $\alpha+\text{Ni}_x\text{B}$ kompozit yapısı açığa çıkmakta ve bu sayede sertlik ve aşınma direnci gibi özellikleri belirgin olarak artmaktadır [129,144]. Ancak oluşan çift fazlı yapı galvanik etki oluşturarak korozyon direncini düşürebilmektedir [129]. Kaplama tabakasında oluşan fazların termal genişleme katsayılarının farklı olması; uygulanan kristalizasyon işlemiyle ara yüzeylerde çekme-basma gerilmelerinin meydana gelmesine ve çatlaklar oluşmasına sebep olabilmektedir [164]. Mekanik özellikleri artırmak amacıyla 90°C de 1 saat süreyle farklı bor konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kaplamalar 400°C sıcaklıkta 1 saat süre ile kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında çatlakların olmaması için fırında soğutma işlemi

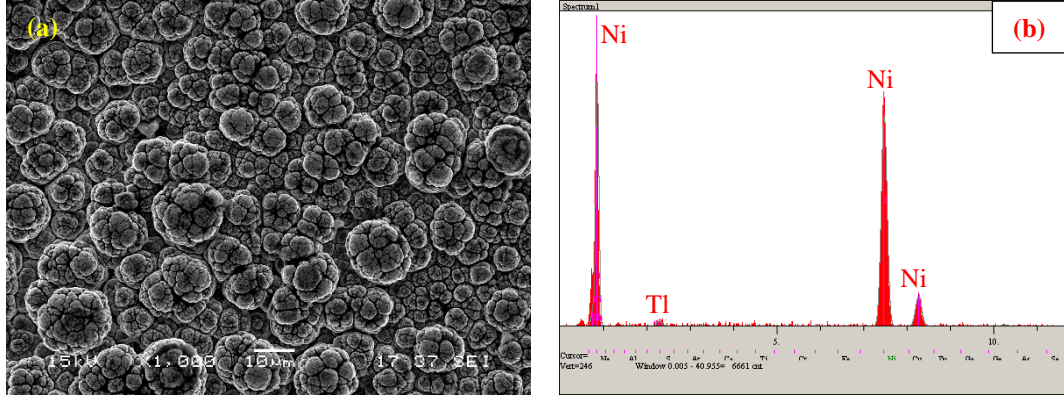
gerçekleştirilmiştir. İşleme dair detaylar Bölüm 3.3.2’de verilmektedir. Şekil 4.10.’da krsitalizasyon sonrası elde edilen kaplama yapılarının yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntülere göre kristalizasyon işlemi küresel tanelerden oluşan karnabahar yapısında herhangi bir değişim meydana getirmemiştir.

Şekil 4.11.’de işlem parametreleri Tablo 3.4.’te verilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamalara ait yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre kaplama ortamına nano Al₂O₃ ilave edilmesiyle kaplamanın yüzey morfolojisinde belirgin değişiklikler meydana gelmektedir. Nano Al₂O₃ içermeyen ortamda üretilen kaplamanın yüzey morfolojisi incelendiğinde; küçük ve eş eksenli karnabahar yapılarının arasından bazılarının heterojen davranış göstererek, kaba taneler şeklinde büyüdüğü göze çarpmaktadır (Şekil 4.11. (a)). %1,0 gr/lt nano Al₂O₃ içeren ortamda üretilen kaplamanın yüzey morfolojisine bakıldığında; heterojen davranış gösteren iri tane yapılarının azaldığı ve daha eş eksenli yapının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.11. (b)). Ancak %2,0 gr/lt ve daha fazla nano Al₂O₃ içeren ortamlarda üretilen kaplamanın heterojen davranış gösteren tanelerin sayılarında belirgin bir artış söz konusudur (Şekil 4.11. (c-e)). Bu taneler daha detaylı incelendiğinde; aralık göstermeden daha sıkı bir oluşum sergilediği görülmektedir ve bu bakımdan nano Al₂O₃ içermeyen kaplamalardan morfolojik olarak ayrılmaktadır. Artan nano Al₂O₃ ilavesiyle oluşan heterojen tanelerin sayılarının arttığı ve eş eksenli olarak bütün yüzeyi kapladığı görülmektedir. Kaplama banyosuna ilave edilen nano Al₂O₃ miktarının artmasıyla oluşan karnabahar yapısı daha sıkı bir hale gelirken, yine de tanelerde kısmi ayrılmaların oluştuğu müşahade edilmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda nano Al₂O₃ takviyesinin yeni çekirdeklenme noktaları oluşturduğu ve bu noktalarda oluşan taneler ile daha ince tane yapısına sahip bir yapının elde edildiği bildirilmiştir [135,150,165]. Bu çalışmada da %1,0 gr/lt nano Al₂O₃ ilavesi için araştırmacıların belirttiği şekilde bir durum söz konusudur. Ancak, nano Al₂O₃ ilavesinin artışı ile heterojen davranış gösteren karnabahar yapıları da artış göstermekte ve buna bağlı olarak kaba bir yüzey oluşmaktadır. Ancak karnabahar yapıları; daha eş eksenli, iri ve homojen bir yapı sergilemekte ve içerdikleri tepecikler daha sıkı bir dokuda olmaktadır.



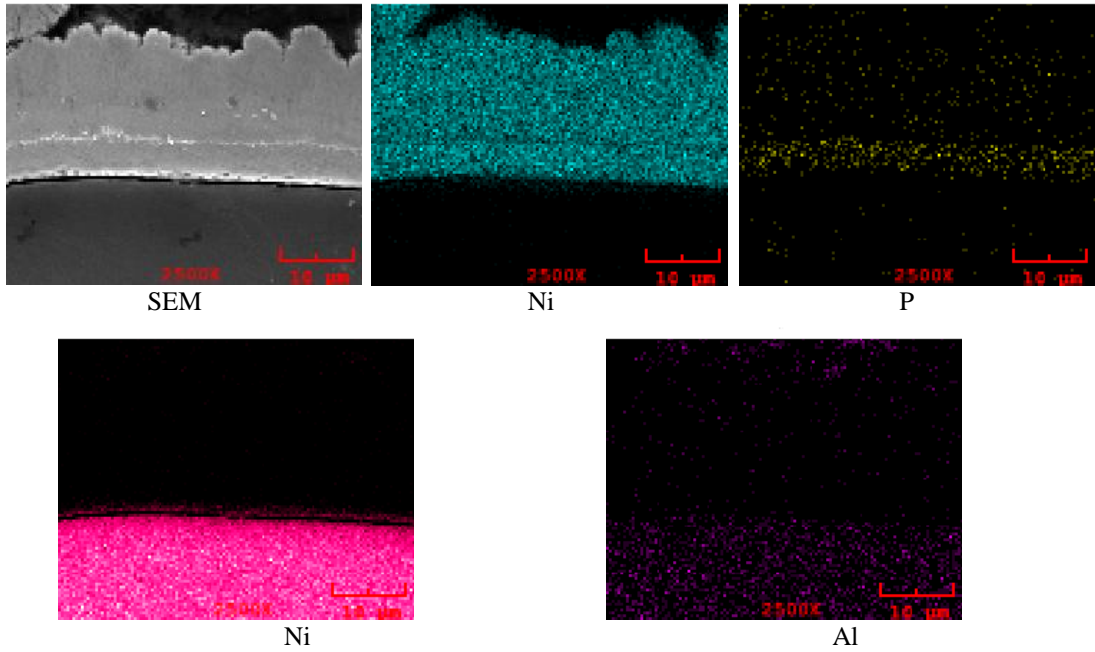
Şekil 4.11. Kaplama banyosuna (a) katkısız, (b) 1,0 gr/lit, (c) 2,0 gr/lit, (d) 5,0 gr/lit ve (e) 10,0 gr/lit oranlarında nano Al_2O_3 ilavesiye elde edilen kaplanmış haldeki Ni-B- Al_2O_3 kaplamalara ait SEM yüzey görüntüleri.

Değişen sıcaklık ve süre parametreleri için Ni-B kaplamalar için benzer EDS analiz sonuçları tespit edilmiştir. Bu nedenle Şekil 4.12.'de 90 °C sıcaklıkta 60 dk süreyle Ni-B kaplanan AZ91D alaşımı yüzeyinden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. Sonuçlara göre yapıda Ni ve kaplama banyosuna stabilizör olarak ilave edilen talyum nitrat ($TiNO_3$) sebebiyle Ti bulunduğu belirlenmiştir. Kullanılan taramalı elektron mikroskobunun bor miktarını tespit etmesi ise cihazın çalışma prensibi sebebi ile mümkün olmamıştır. Ancak genel olarak bakıldığında artan süre ve sıcaklığın pikler üzerinde etkisi olmadığı görülmektedir.



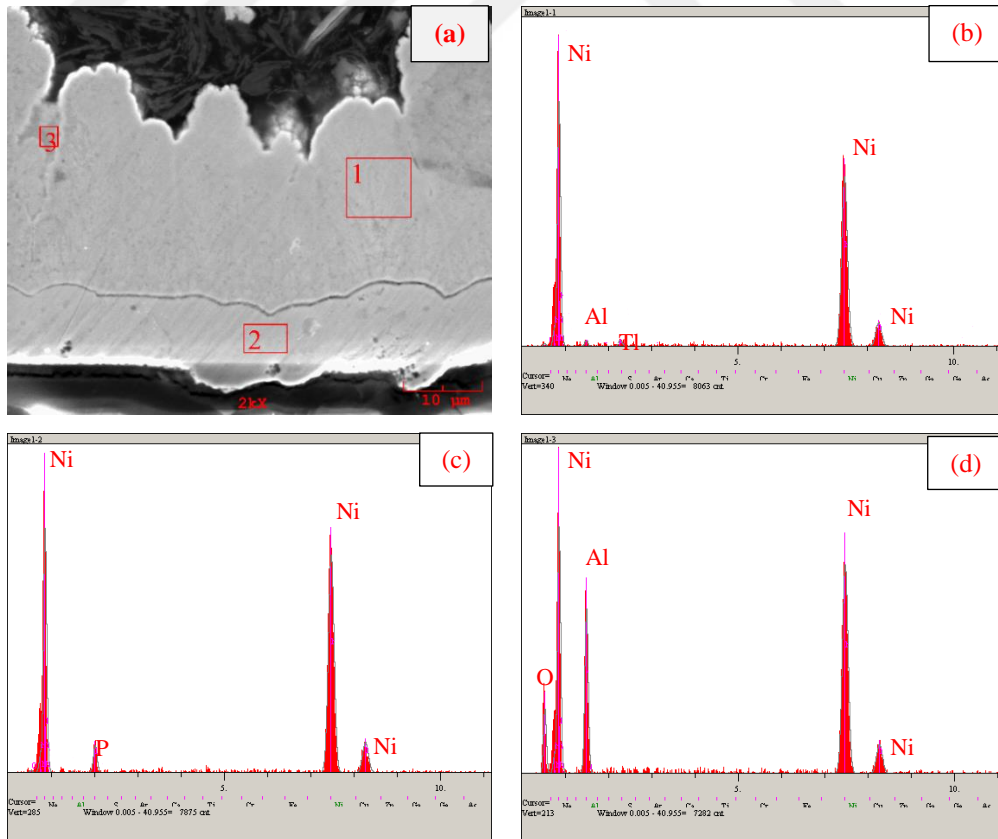
Şekil 4.12. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 NaBH₄ ilave edilmiş Ni-B kaplama için (a) SEM yüzey görüntüsü ve (b) aynı yüzeyden alınan EDS analizi.

Şekil 4.13.; 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 gr/lt NaBH₄ ilave edilmiş Ni-B kaplamanın SEM element haritalama analizlerini göstermektedir. Analizlere göre kaplama bölgesinin bütününde Ni elementine rastlanmaktadır. Fosfor sadece Ni-P kaplamaların yapısında bulunması sebebiyle Ni-P kaplama bölgesinde mevcuttur. Mg ve Al, AZ91D alaşımı yapısında bulunmaları nedeniyle altlık malzemenin bütün bölgelerinde yer almaktadır. Mg ayrıca kaplama işlemi öncesinde yapılan flor aktivasyonu işlemi nedeniyle altlık malzeme ile kaplama bölgesi arasında yer alan MgF₂ tabakasında da bulunmaktadır.



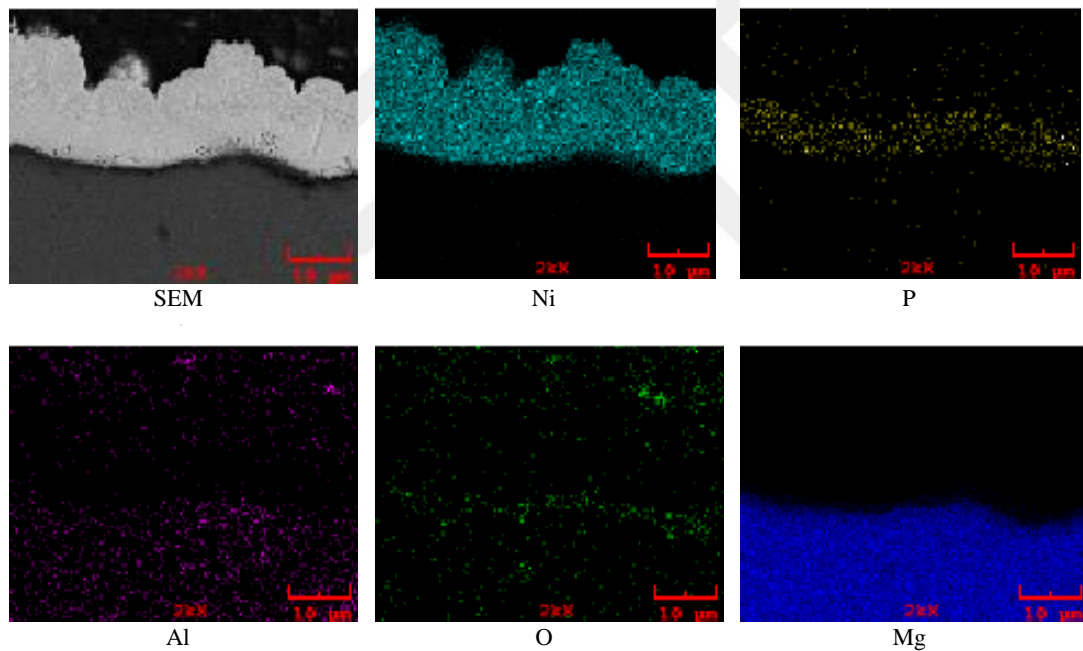
Şekil 4.13. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 NaBH₄ ilave edilmiş Ni-B kaplama için (a) SEM görüntüsü, (b-f) sırasıyla Ni, P, Mg ve Al elementlerinin dağılımları.

Şekil 4.14., kaplama ortamına ağırlıkça % 5,0 gr/lit nano Al_2O_3 ilave edilerek üretilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamaya ait (a) kesit görüntüsünü, (b-d) ise EDS analizlerini göstermektedir. Şekil 4.14. (a)'ya göre daha önce bahsedilen Ni-B kaplamaların kesit görüntülerindeki gibi çift katmanlı bir yapının oluştuğu görülmektedir. İki katman arasında ince bir sınırın oluştuğu, difüzyon veya başka bir olaya bağlı olarak bir geçiş bölgesi oluşmadığı da göze çarpmaktadır. EDS analizleri incelendiğinde, Şekil 4.14. (b)'de görüldüğü üzere (1) bölgesi Ni-B kaplamalardaki gibi esas olarak Ni ve eser miktarda da Tl içermektedir. Bunun yanında farklı olarak ise Al ve O pikine de nano parçacık ilavesi nedeni ile rastanılmaktadır. Bu gösterge yapıya Al_2O_3 girdiğinin önemli bir kanıtıdır. Ayrıca Şekil 4.14. (c)'de görülen Ni-P tabakasında ise nano Al_2O_3 ilave edilmeyen ortamdaki kaplamalara göre herhangi bir değişiklik göze çarpmamaktadır. Ni-B- Al_2O_3 kaplama tabakasında renk farklılığı ile dikkat çeken bir bölge tespit edilmiştir. Bu bölgenin Şekil 4.14. (c)'de görülen EDS analizine göre Al ve O piklerinde önemli oranda artış gözlemlenmektedir. Bu bölgede nano Al_2O_3 parçacıklarının topaklaşma göstermesi olasıdır.



Şekil 4.14. Ağırlıkça % 5 nano Al_2O_3 ilave edilmiş Ni-B- Al_2O_3 kaplama için (a) kesit görüntüsü, (b-d) EDS analizleri.

Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların elementel haritalamalarının birbirine benzerlik göstermesi sebebiyle, sadece kaplama ortamına ağırlıkça % 1,0 gr/lt nano Al₂O₃ ilave edilerek üretilen kaplamanın analizleri ele alınmıştır. Şekil 4.15.'e göre Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların yapısında bulunan Ni, P ve Mg elementleri Ni-B kaplamalar için belirlenen element dağılımı ile benzerlik göstermektedir. Ni-B-Al₂O₃ kaplama banyosuna ilave edilen nano Al₂O₃'ya bağlı olarak alüminyum ve oksijen elementleri, Ni-B kaplamalardan farklı olarak, Ni-B-Al₂O₃ kaplama tabakasında da bulunmakta olup, Ni-P tabakasında görülmemektedir. Altlık malzeme olan AZ91D alaşımının yapısında ise Mg, Al ve O elementleri belirlenmiştir. Mg ve Al altlık malzemenin yapısında bulunan iki ana element olup, daha önce yapılan kimyasal analizlerde de belirlenmiştir (Tablo 3.1.). Yapıda oksijen belirlenmesinde altlık yüzeyinin korozyona uğraması etkili olmuştur.



Şekil 4.15. 90 °C sıcaklık ve 1 saat süre için kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 Al₂O₃ ilave edilmiş Ni-B-Al₂O₃ kaplama için (a) SEM görüntüsü, (b-f) sırasıyla Ni, P, F, Mg ve Al elementlerinin dağılımları.

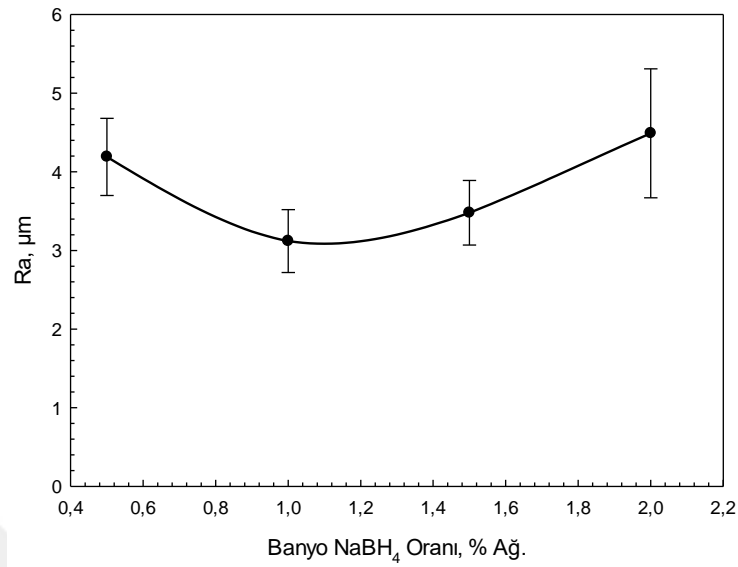
4.1.2. Kaplama pürüzlülüğü ölçümleri

Ni-B kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin kaplama ortamına ilave edilen bor miktarına göre değişimi 2D profilometre kullanılarak alınan R_a ve R_z değerleri üzerinden incelenmiştir. Virty ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çelik altlık üzerine asidik Ni-B kaplama ortamında orta ve yüksek bor konsantrasyonlarına

sahip kaplamalar yapılmıştır. Kaplamalarda orta miktarda bor içeren kaplamaların daha düşük ortalama pürüzlülüğe (R_a) sahip olduğu belirlenmiştir [129]. Tablo 3.3.'de verilen parametrelere göre kaplama banyosuna ağırlıkça % 0,5-2,0 gr/lt arasında NaBH_4 ilave edilerek Ni-B kaplanan AZ91D alaşımına ait pürüzlülük ölçümleri Tablo 4.2. ve Şekil 4.16., kaplama işlemi sonrası kristalizasyon işlemi yapılan Ni-B kaplamalar için ise Tablo 4.3. ve Şekil 4.17.'de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre alkali Ni-B kaplama ortamına ilave edilen NaBH_4 miktarı yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkili olmaktadır. Ağırlıkça % 0,5 gr/lt NaBH_4 içeren Ni-B kaplama banyosunda üretilen kaplama için 4,19 μm olan ortalama pürüzlülük (R_a), ilave edilen NaBH_4 miktarının % 1,0 gr/lt olmasıyla azalarak 3,12 μm olmuştur. Ortama daha fazla miktarda NaBH_4 ilavesi yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmaktadır. Ağırlıkça % 1,5 gr/lt ve % 2,0 gr/lt NaBH_4 ilave edilen ortamlarda üretilen Ni-B kaplamaların R_a değerleri sırasıyla 3,48 μm ve 4,49 μm olmuştur. Kristalizasyon işlemi sonrasında alınan yüzey pürüzlülük ölçümlerinde de benzer sonuçlarla karşılaşılmış olup; kaplama ortamında artan NaBH_4 miktarıyla R_a değeri önce düşüş göstermiş ve ağırlıkça %1,0 gr/lt'den daha fazla NaBH_4 ilavesiyle de artış meydana gelmiştir. Bölüm 4.1.1.'de kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri incelemelerinde kaplama ortamında bulunan bor oranının değişimi ile yapıda bulunan heterojen tanelerin miktarının da değiştiğinden bahsedilmiştir. Kesit görüntülerine göre en az heterojen tane içeriğine sahip olan ağırlıkça % 1,0 NaBH_4 içeren Ni-B kaplama dolayısı ile en az yüzey pürüzlülüğüne sahip olmuştur.

Tablo 4.2. Ağırlıkça farklı oranlarda NaBH_4 içeren kaplanmamış haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R_a değerleri ve standart sapması

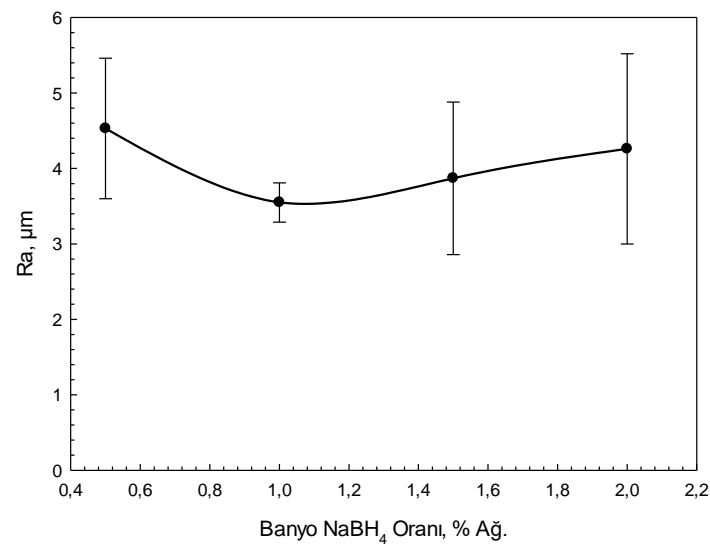
NaBH_4 miktarı (% ağı.)	R_a (μm)	Standart Sapma (R_a)
0,5	4,19	0,49
1,0	3,12	0,40
1,5	3,48	0,41
2,0	4,49	0,82



Şekil 4.16. Artan NaBH₄ miktarına göre kaplanmış haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R_a değerlerinin değişimi.

Tablo 4.3. Ağırlıkça farklı oranlarda NaBH₄ içeren kristalin haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R_a değerleri ve standart sapması.

NaBH ₄ miktarı (% ağı.)	Ra (µm)	Standart Sapma (Ra)
0,5	4,53	0,93
1,0	3,55	0,26
1,5	3,87	1,01
2,0	4,26	3,26



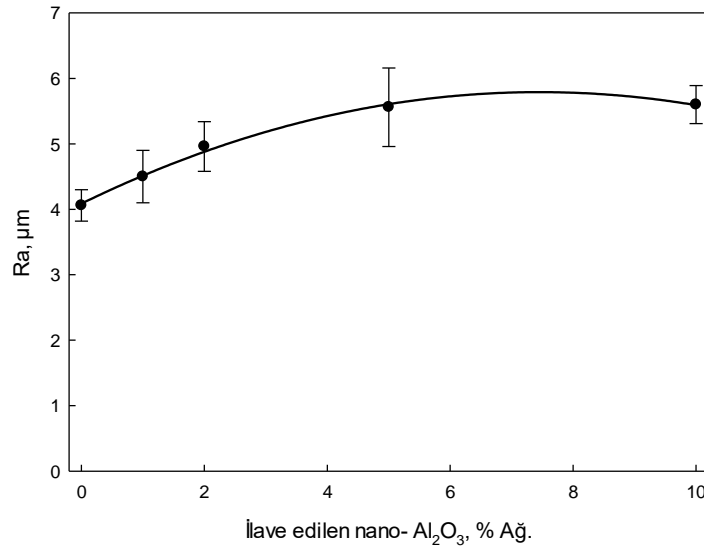
Şekil 4.17. Artan NaBH₄ miktarına göre kristalin haldeki Ni-B kaplamaların ortalama R_a değerlerinin değişimi.

Ni esaslı matrise sahip ve takviye olarak nano parçacık içeren nanokompozit kaplamalarda, ilave edilen nano parçacıklar kaplama pürüzlülüğünü değiştirici etki

yapmaktadır. MoS₂ ve PTFE gibi yumuşak karakterli parçacıklar pürüzlülüğü azaltıcı yönde etki ederken, ZrO₂ gibi sert parçacıklar ise arttırmaktadır [138]. Tablo 4.4. ve Şekil 4.18.'de ağırlıkça % 1,0 gr/lt, 2,0 gr/lt, 5,0 gr/lt ve 10,0 gr/lt oranlarında nano Al₂O₃ ilave edilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların ölçülen R_a değerleri verilmiştir. Ni-B kaplama için R_a değeri 3,12 µm olurken, % 5,0 gr/lt'ye kadar kaplama ortamına nano Al₂O₃ ilave edilmesiyle pürüzlük değerleri değeri artış göstererek; sırasıyla 1,0 gr/lt 2,0 gr/lt ve 5,0 gr/lt ilave için 4,50 µm, 4,96 µm ve 5,56 µm ölçülmüştür. Ağırlıkça % 10,0 gr/lt nano Al₂O₃ içeren ortamda elde edilen Ni-B-Al₂O₃ kaplanın pürüzlülük değerleri % 5,0 gr/lt içerenle neredeyse aynı olup 5,60 µm olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak kaplama ortamına ilave edilen nano Al₂O₃ oranında % 5,0 gr/lt'ye kadar meydana gelen artış yüzey pürüzlülüğünü arttırıcı etki yapmaktadır. Daha fazla oranda nano Al₂O₃ ilave edilmesi durumunda ise yüzey pürüzlülüğü sabit kalmaktadır.

Tablo 4.4. Ağırlıkça % 1, 2, 5 ve 10 oranlarında nano Al₂O₃ parçacık ilave edilen Ni- B-Al₂O₃ kaplamaların yüzey pürüzlülükleri.

Al ₂ O ₃ miktarı (% ağı.)	R _a (µm)	Standart Sapma (Ra)
0	3,12	0,40
1	4,50	0,40
2	4,96	0,38
5	5,56	0,56
10	5,60	0,29

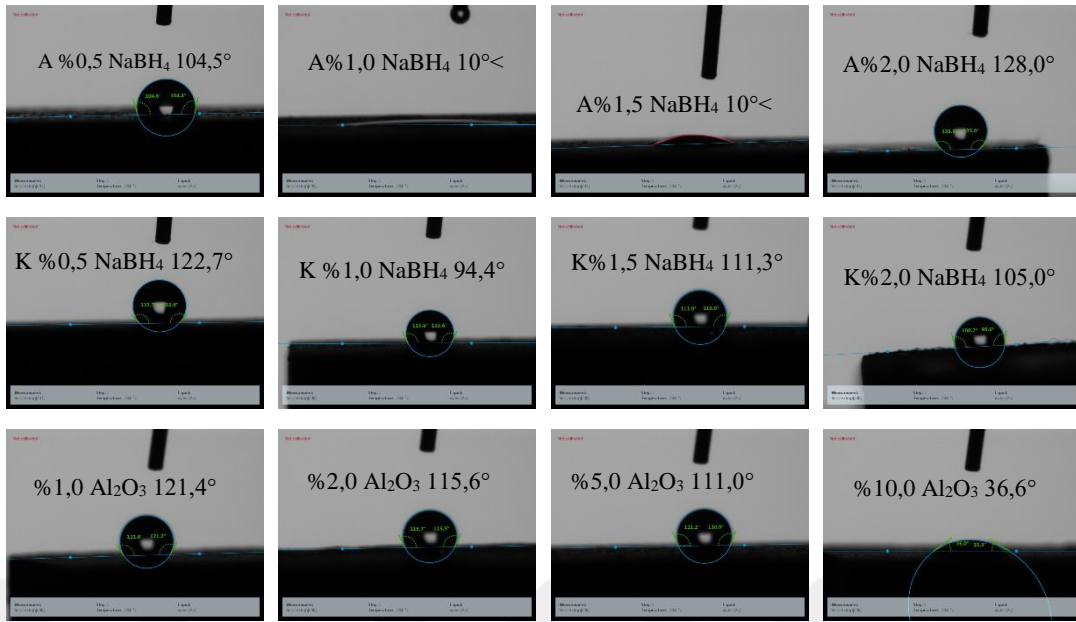


Şekil 4.18. Artan nano Al₂O₃ miktarına göre Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların ortalama R_a değerlerinin değişimi.

4.1.3. Yüzey temas açısı ölçümleri

Şekil 4.19.'da temas açısı ölçümleri için alınan ıslatma açıları görüntüleri verilmektedir. Isıl işlemsiz Ni-B kaplamalar için ağırlıkça % 0,5 NaBH₄ içeren kaplama ortamında elde edilen ıslatma açısı 104,5 ° olarak belirlenmiştir. % 1,0 gr/lit ve % 1,5 gr/lit NaBH₄ içeren ortamlardaki Ni-B kaplamalar için temas açıları 10,0° nin altında ölçülmüştür. Ortama % 2,0 gr/lit NaBH₄ ilavesiyle temas açısı belirgin bir artış göstererek 122,0° olarak ölçülmüştür. Kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan Ni-B kaplamaların temas açısı değerleri kaplama ortamının içerdiği 0,5 gr/lit, 1,0 gr/lit, 1,5 gr/lit, 2,0 gr/lit NaBH₄ için sırasıyla 122,7 °, 94,0 °, 111,3 ° ve 105,0 ° olarak ölçülmüştür. Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için kaplama ortamına ilave edilen nano Al₂O₃ miktarındaki artış temas açısını arttırmıştır. Ağırlıkça % 1,0 gr/lit, % 2,0 gr/lit, % 5,0 gr/lit ve % 10,0 gr/lit ilavesi için temas açısı değerleri sırasıyla 121,4°, 115,6° ve 111,0° ve 36,6°'dir.

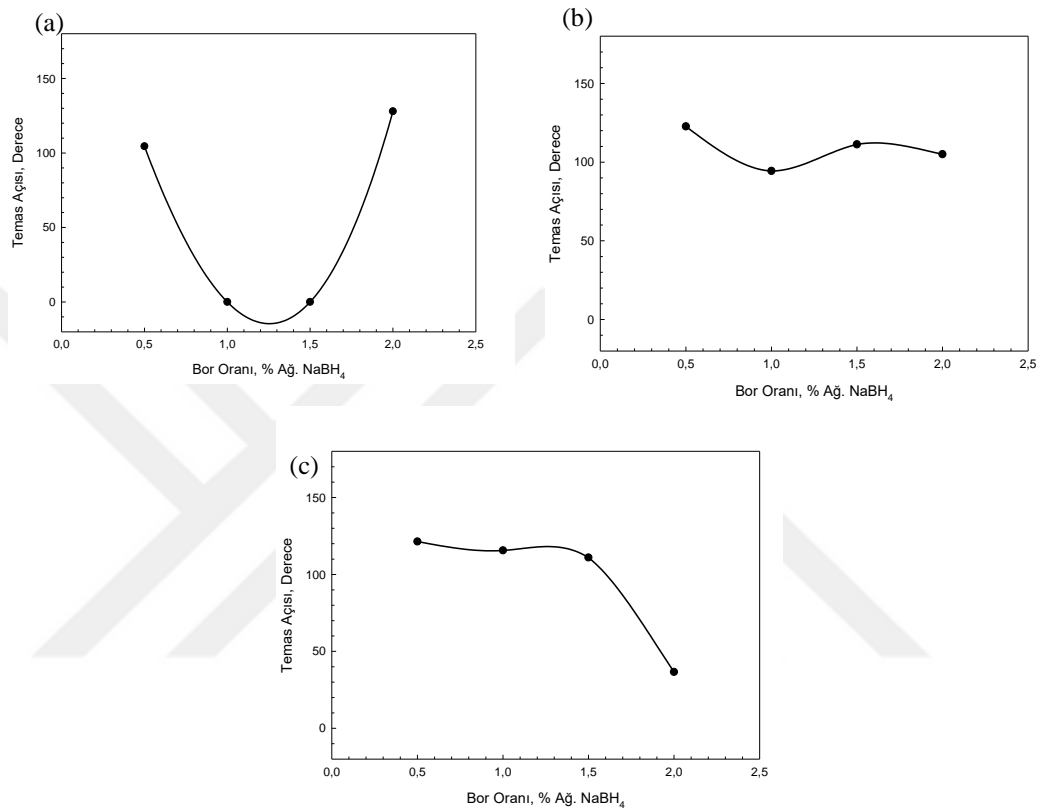
Üretilen Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların yüzey pürüzlülükleri değişen kompozisyona bağlı olarak değişim göstermektedir. Kaplama yüzeyinin pürüzlü yapıda olması, mikroskobik açıdan incelendiğinde yüzey eğiminde değişim meydana getirmekte ve oluşan eğime bağlı olarak da yüzeyde bulunan damlaların hareketini engelleyici bir bariyer oluşturmaktadır. Kaplama tabakasında Ni dışında bulunan B ve Tl elementleri ve takviye görevi gören nano Al₂O₃'nın miktarları ve dağılımları birtakım homojensizlikler oluşturabilmektedir. Yüzeydeki homojensizliklerin kaplamaların temas açısı değerleri üzerinde önemi büyüktür. Yüzeyde bulunan bu tür homojensizlikler farklı yüzey gerilimlerine sahip olup, bütün yüzeyin gerilimini de değiştirici etki yapmaktadır [166].



Şekil 4.19. Farklı bor ve Al₂O₃ kompozisyonlarına sahip Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların su damlası temas açısı ölçüm görüntüleri.

Farklı miktarlarda NaBH₄ içeren ortamlarda üretilen Ni-B kaplamaların temas açısı ölçümleri, Bölüm 4.1.2’de verilen pürüzlülük ölçüm sonuçları ile beraber incelendiğinde en düşük pürüzlülük değerine sahip olan % 1,0 gr/lit ve % 1,5 gr/lit NaBH₄ içeren kaplama banyolarında üretilmiş Ni-B kapamaların hidrofilik özellikte olduğu görülmektedir. Daha yüksek pürüzlülüğe sahip olan % 0,5 gr/lit ve % 2,0 gr/lit NaBH₄ ilave edilen ortamlarda üretilenler kaplamalar ise hidrofobik davranış göstermektedir. Kristalizasyon işlemi uygulanan Ni-B kaplamaların temas açısı ölçümleri incelendiğinde bütün bileşimler için hidrofobik davranış gözlemlenmektedir. Temas açısı değerleri Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.’de verilen yüzey pürüzlülük değerleri ile beraber incelendiğinde, hem ısıtılma işlemi uygulanmamış hem de kristalin Ni-B kaplamalarda yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı arasında bir bağlantı olduğu açığa çıkmaktadır. Ni-B kaplamalarda artan yüzey pürüzlülüğü temas açısını artırıcı etkide bulunmaktadır. Kaplama ortamına nano Al₂O₃ ilave edilmesiyle elde edilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar Ni-B kaplamalardan farklı bir ıslatılabilirlik davranışı göstermektedir. Şekil 4.20. (c)’ye göre nano Al₂O₃ ilave edilmeyen Ni-B kaplama için temas açısı 10,0° altında olurken, % 1,0 gr/lit Al₂O₃ ilavesi ile temas açısı artış göstererek 121,4 ° olarak ölçülmüştür. Artan nano Al₂O₃ miktarı temas açısını azaltıcı etki yaparak %10,0 gr/lit için 36,6° ölçülmüş ve hidrofilik davranış görülmüştür. Tablo 4.3.’de verilen yüzey pürüzlülüğü değeri ele alındığında artan nano Al₂O₃ miktarının

yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olduğu görülmektedir. Artan pürüzlülük değerine rağmen Ni-B-Al₂O₃ kaplamalarda temas açısında düşüş gözlemlenmiştir. Kaplama ortamına ilave edilen Al₂O₃ miktarının artması kaplamanın homojenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Pürüzlülüğün artmasına rağmen homojenliğin azalması ile beraber temas açısı da düşüş göstermiştir.

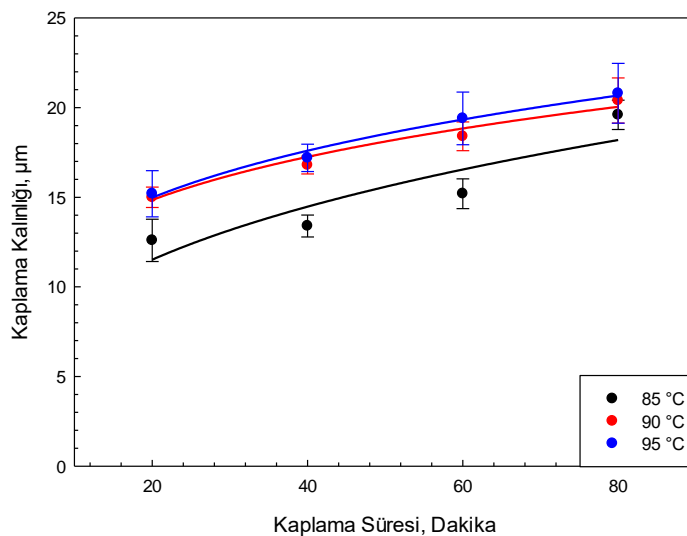


Şekil 4.20. (a) Isıl işlemsiz ve (b) kristalizasyon yapılmış Ni-B kaplamaların kaplama ortamına ilave edilen NaBH₄ ve (c) Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların kaplama ortamına ilave edilen nano Al₂O₃ miktarına göre temas açısının değişimi.

4.1.4. Kaplama kalınlığı ölçümleri

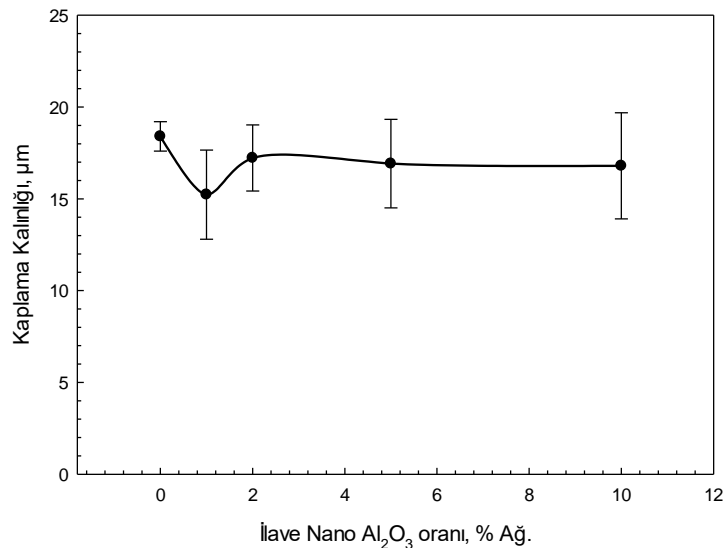
85 °C, 90 °C ve 95 °C sıcaklıklar ve 20, 40, 60 ve 80 dakika sürelerde AZ91D magnezyum alaşımı yüzeyinde elde edilen kaplamaların kalınlıkları, optik mikroskop kullanılarak kesit görüntüleri üzerinden incelenmiştir. Ni-B kaplamaların kalınlıklarındaki değişimde banyo kompozisyonu önemli bir faktör olmaktadır. Bileşimde bulunan nikel iyonları, indirgeyici maddeler ve stabilizörler zamanla meydana gelen indirgeme reaksiyonları sonucunda azalmakta ve kaplama kalınlığındaki artış yavaşlamaktadır. Yapılan çalışmalarda, alkali Ni-B banyolarının ömrünün 2 saat olduğu bildirilmektedir. Bu sürenin sonunda, takviye yapılmayan

banyolar için kaplama biriktirme oranının hızlı bir biçimde azaldığı ve birikme oranı- birikme süresi grafiklerinin yataya döndüğü bildirilmektedir [167]. Ni-B kaplamalar için kaplama sıcaklığının incelendiği çalışmalarda; 85 °C altında kaplanan yüzeyde kötü bir görünüm oluşurken, 88-92 °C aralığında görünümün iyileştiği, 95 °C sıcaklığın ise en ideal sonuçları verdiği belirtilmiştir. 98 °C ve üzerindeki sıcaklıklar için ise banyoda ani bir kararsızlaşma ve çökelmenin olduğu belirtilmektedir [168,169]. Ancak, Bölüm 4.1.1.'de incelenen yüzey ve kesit SEM görüntülerinde 95 °C sıcaklıkta üretilen kaplamaların 90 °C sıcaklıktakilerle neredeyse aynı kalınlıkta olmasına rağmen daha pürüzlü bir yüzey oluşturduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.21.'de Ni-B kaplamaların sıcaklık ve süreye bağlı olarak kalınlıklarındaki değişim verilmiştir. Kaplama kalınlığı, üç sıcaklık değeri için de, artan süreyle beraber artış göstermektedir. Kalınlık sürekli artış göstermesine rağmen, artış hızının zamanla azalma göstererek yatay seyre yaklaştığı da grafikten çıkarılmaktadır. Süre sabit tutularak sıcaklık etkisi incelendiğinde ise; 90 °C ve 95 °C sıcaklıklar için kaplama kalınlıklarının birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. 85 °C sıcaklıkta üretilen kaplamaların kalınlığı diğer iki sıcaklıkta üretilenlerle kıyaslandığında bağıl kalınlık farkının daha fazla olduğu ve daha ince bir kaplama tabakasının açığa çıktığı belirlenmiştir.



Şekil 4.21. 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda ve 20, 40, 60 ve 80 dakika sürelerle Ni-B kaplanan numunelerde kaplama tabakasının kalınlığının değişimi.

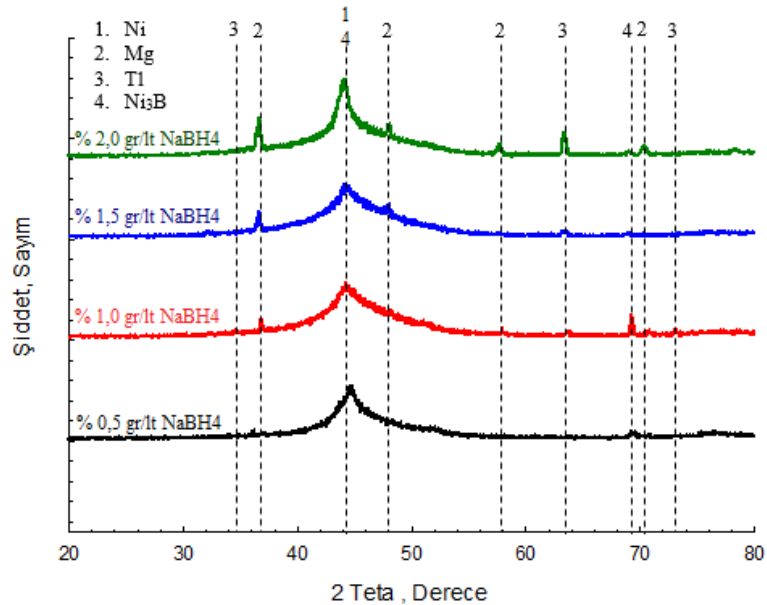
Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için kalınlığın ilave edilen Al₂O₃ miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.22.'de verilmiştir. Şekildeki grafikten kaplama kalınlığının; ağırlıkça % 1,0 gr/lt nano Al₂O₃ ilave edilmesiyle azaldığı, % 2,0 gr/lt ilave yapılmasıyla arttığı ve daha fazla oranda ilave için neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Bölüm 4.1.1.'de verilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların yüzey SEM görüntüleri göz önüne alındığında kaplama ortamına nano Al₂O₃ ilave edilmesiyle heterojen tanelerin % 1,0 gr/lt için azalma gösterdiği ve daha fazla oranda ilave edilmesi durumunda tekrar artış gösterdiği bildirilmiştir. Kalınlık ölçüm sonuçları ve yüzey görüntüleri beraber ele alındığında heterojen tane sayısı ve büyüklüklerinin kaplama kalınlığı değişiminde etkili olduğu söylenebilir. Yapıda bulunan tanelerden daha büyük olan heterojen tanelerin ağırlıkça % 1,0 gr/lt nano Al₂O₃ ilavesiyle azalması ortalama kalınlıkta da azalamaya neden olmaktadır. Ağırlıkça % 2,0 gr/lt ilave için tekrar artan heterojen taneler kalınlığın da artmasına sebebiyet vermektedir. Ağırlıkça % 5,0 gr/lt ve % 10,0 gr/lt nano Al₂O₃ ilave edilen kaplamalar için heterojen tane boyutları % 2,0 gr/lt ilave edilenle kaplamadakiler ile neredeyse eşittir ve 3 kompozisyon için de kalınlıklar yakındır. Sonuç olarak Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların içerdiği heterojen taneler kaplama kalınlığı üzerinde etkili olmaktadır. Heterojen tanelerin konsantrasyonları ve boyutlarını kaplama kalınlığı ile orantılı bir davranış sergilemektedir.



Şekil 4.22. Kaplama banyosuna ağırlıkça % 0, 1,0, 2,0, 5,0, ve 10,0 oranında nano Al₂O₃ ilave edilmiş Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için Al₂O₃ miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığı değişimi.

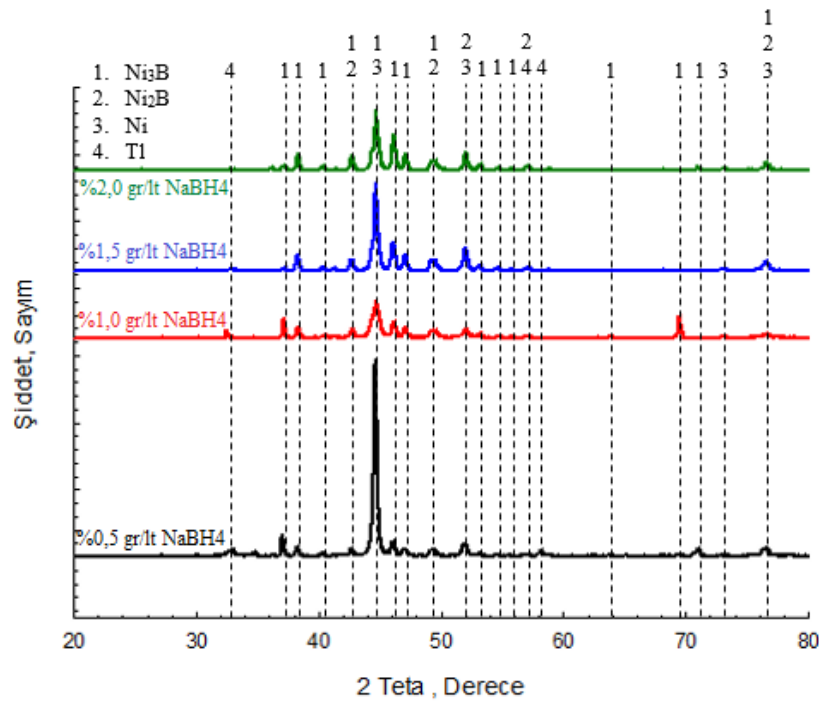
4.2. Faz Analizleri

Şekil 4.23.'de ağırlıkça %0,5 gr/lt, %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH₄ ilave edilen kaplama ortamında üretilen Ni-B kaplamalara ait XRD paternleri verilmektedir. Paternlere göre bütün numuneler için yaklaşık 44,2°-2θ merkezli geniş bir pik göze çarpmakta olup, bunun dışında farklı bileşimler için farklı piklerin oluşumu da gözlemlenmiştir. Oluşan geniş pik akımsız Ni-B kaplamalar üzerine yapılan birçok çalışmada yapılan faz analizlerinde karşılaşılan Ni pikine karşılık gelmektedir. Buna göre nikelin sahip olduğu kübik yüzey merkez kafes yapısı içerisinde bor atomlarının girmesiyle oluşan, aşırı doymuş, amorf ve nano kristal yapılarına sahip bir kaplama elde edilmiştir. Birçok çalışmada oluşan bu pikin yapıda bulunan bor oranına bağlı olarak şiddetinde veya genişliğinde değişmelerin meydana geldiği bildirilmiştir [170,171]. Elde edilen kaplamalar incelendiğinde de ilave edilen NaBH₄ miktarındaki artışla beraber pikte ağırlıkça %1,5 NaBH₄ ilavesine kadar bir artış meydana geldiği %2,0 NaBH₄ için ise tekrar bir daralmanın meydana geldiği görülmektedir. Ortamdaki bor oranının artışı, nikel tanelerinin çekirdeklenmesini engellemekte ve kristallenmeyi azaltmaktadır [172]. Paternlerde görülen diğer piklerin nedeni ise altlık malzemenin yapısında yer alan Mg fazı sebebiyledir. Yapıda bulunan boşluklar bu fazların paternlerde görülmesine yol açmıştır [94,127].



Şekil 4.23. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH₄ ilavesiyle elde edilen ısılsız Ni-B kaplamaların XRD paternleri.

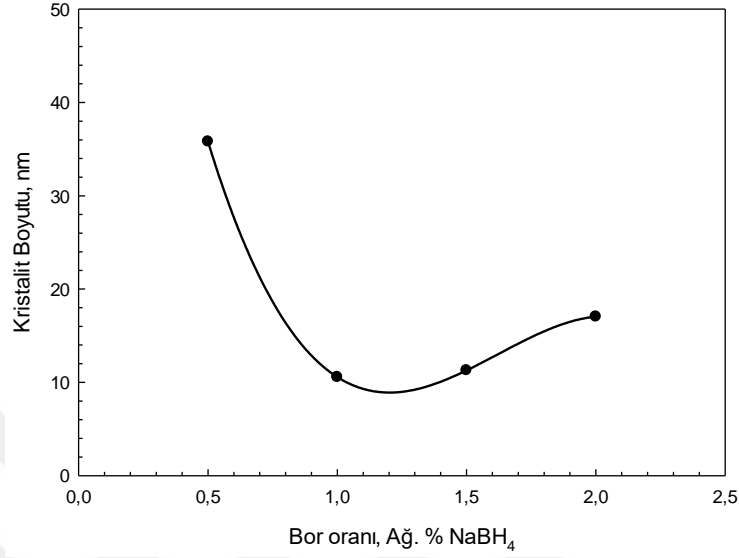
Ni-B kaplamaların sertlik ve aşınma dayanımlarının artırılmasında başvurulan en etkin yöntem kristalizasyon ısıl işlemidir. Bu kaplamalara uygulanan ısıl işlemler iki sınıfa ayrılmaktadır. 190-210 °C sıcaklık aralığında yapılan ısıl işlemle kaplama ile altlık malzeme arasında yapışmanın artırılması sağlanırken, sertlik değerinde bir değişiklik elde edilmemektedir. 250 °C'nin üzerinde yapılan kristalizasyon ısıl işlemi ile Ni₃B, Ni₂B ve Ni fazlarının oluşması sağlanarak, sertlik ve aşınma dayanımında artış sağlanmaktadır. 370-380°C üzerindeki sıcaklıklarda yapılan işlem ise yapının tamamen kristalin hale gelmesini sağlamaktadır [144]. Şekil 4.24.'de ağırlıkça % 0,5 gr/lt, % 1,0 gr/lt, % 1,5 gr/lt ve % 2,0 gr/lt oranlarında NaBH₄ ilave edilen ortamda Ni-B kaplanan AZ91D alaşımının 400 °C sıcaklıkta 60 dakika süre uygulanan ısıl işlem sonrasında elde edilen XRD paternleri verilmiştir. Paternlere göre; Ni-B kaplamalara uygulanan ısıl işlemle 44,2°-2θ değerinde görülen geniş pik daralarak kristalin yapıyı oluşturmaktadır. % 0,5 gr/lt NaBH₄ ilave edilen banyoda üretilen Ni-B kaplama majör faz olarak Ni ve Ni₃B içermekte ve düşük oranda Ti'da yapıda bulunmaktadır. Referans [173]'de verilen Ni-B ikili denge diyagramına göre düşük oranda bor içeren yapılar için etkin fazlar Ni₃B ve Ni olmaktadır. Daha fazla oranda NaBH₄ ilave edilen ortamlarda elde edilen kaplamalar için 44,2° 2θ değerindeki Ni ve Ni₃B fazlarının bulunduğu pikin şiddetinde düşüş meydana gelmekte, 32,3° ve 58,1°'de 2θ değerinde bulunan minör nikel pikleri ise azalarak kaybolmaktadır. Ni₂B fazına ait olan 42,3°, 49,1°51,9° 2θ değerleri için pik şiddetlerinde kaplama ortamına ilave edilen NaBH₄ miktarının artışı ile artış gözlemlenmektedir. Ni-B kaplamalarda artan bor oranının yapıda bulunan Ni₂B fazının oranını arttırdığı çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur [129,174]. Amorf ve nano kristalin fazlardan oluşan Ni-B kaplamalarda faz analizleriyle yapıda artan bor oranının incelenmesi mümkün olmamaktadır. Ancak yapılan ısıl işlemler sonrası kristalin hale gelen yapılar için oluşan fazların türü bor oranı hakkında bilgi vermektedir. Ni₂B, Ni₃B fazına göre daha fazla miktarda bor içeren bir fazdır. Kaplama ortamında artan bor oranı, elde edilen kaplamaların daha fazla bor içermesine ve bu sebeple yapıda bor içermeyen Ni fazının azalmasına ve yerine daha fazla bor içeren Ni₂B fazının etkin olmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.24. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH₄ ilavesiyle elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların XRD parternerleri.

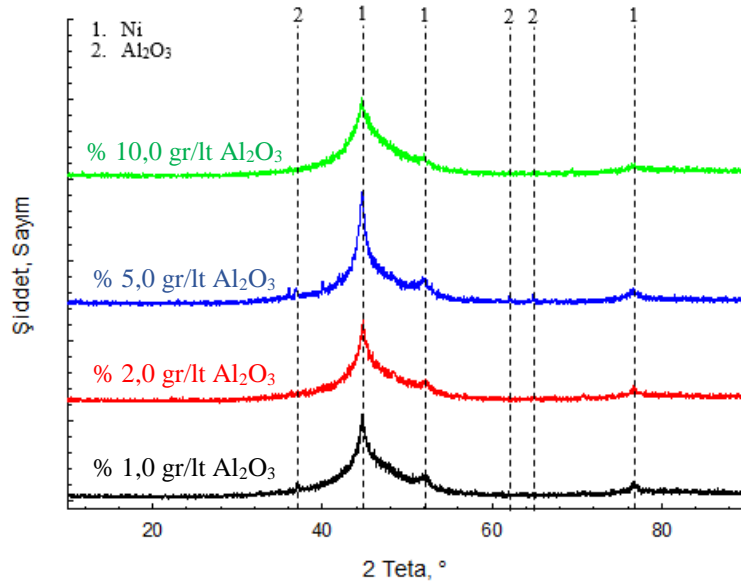
Ni-B kaplamaların kristalit boyutları Bölüm 3.5.'te detayları verilen Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.25., ortamının içerdiği NaBH₄ miktarının Ni-B kaplamaların kristalit boyutuna olan etkisini göstermektedir. Ağırlıkça % 0,5 gr/lt içeren Ni-B kaplama için yaklaşık 35,8 nm olan kristalit boyutu ilave edilen miktarının % 1,0 gr/lt olmasıyla büyük bir düşüş göstererek yaklaşık 10,6 nm olmuştur. Ağırlıkça % 1,5 gr/lt miktarında yapılan ilave için büyük bir değişim göstermeyerek 11,28 nm olan kristalit boyutu ilave oranının % 2,0 gr/lt olmasıyla artarak yaklaşık 17,0 nm olmuştur. Chang ve arkadaşları [175] tarafından yapılan bir çalışmada düşük karbonlu çelik levha yüzeyinde değişik akım değerleri kullanılarak akımlı olarak Ni-B kaplama yapılmıştır. Çalışmada artan akım değeriyle kaplamanın içeriğindeki bor miktarının da arttığı saptanmıştır. Kaplamaların Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalara göre artan bor miktarıyla kristalit boyutunun azaldığı bildirilmiştir. Çalışmalarımızda ağırlıkça % 0,5-1,0 gr/lt NaBH₄ ilavesi için kaplamalarda benzer sonuçlar elde edilmesine rağmen daha fazla miktarda ilave yapılması durumunda kristalit boyutunda tersi bir davranış görülmüştür. İki çalışma arasındaki farklılıklar göz önüne alındığında, diğer çalışmada hesaplamaların amorf karakterli kaplamalar üzerinde

yapılması, kaplama yönteminin farklı olması ve kaplamaların bor içerikleri arasındaki farkın çok daha yüksek olması doğru bir kıyaslama yapılmasını engellemektedir.



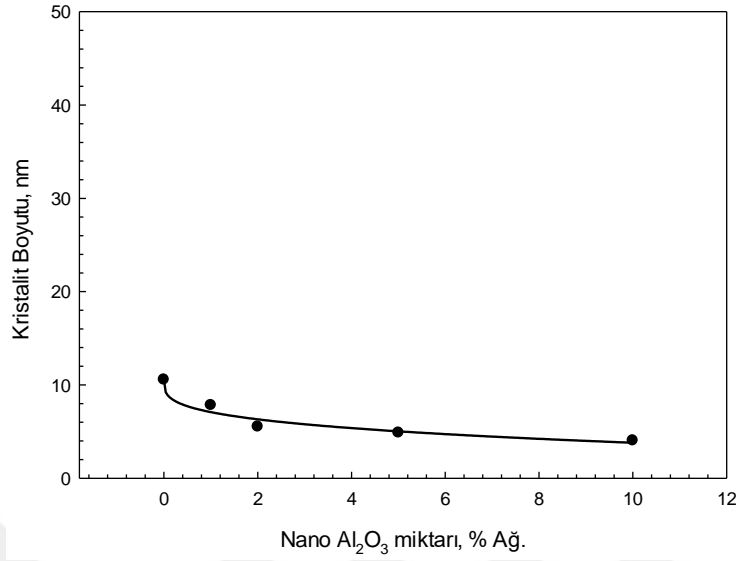
Şekil 4.25. (a) Ni-B kaplama ortamının içerdiği NaBH₄ miktarına göre kristalit boyutunun değişimi.

Şekil 4.26.'da sırasıyla ağırlıkça %1,0 gr/lit, %2,0 gr/lit, %5,0 gr/lit ve %10,0 gr/lit oranında nano Al₂O₃ parçacık içeren Ni-B kaplamalara ait XRD paternleri verilmiştir. Nano Al₂O₃ içeren Ni-B-Al₂O₃ nanokompozit kaplamalarda Ni-B kaplamalarda rastlanılan Ni₃B, Mg ve Tl kristalin pikleri tespit edilememiştir. Bunun yanında piklerin şiddeti de neredeyse Ni-B kaplamalarla aynıdır. Goral ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çelik yüzeyinde elde edilen Ni-P-Al₂O₃ kaplamalar için yapılan faz analizlerinde nano Al₂O₃ ilavesinin XRD paternlerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı bildirilmiştir [176].



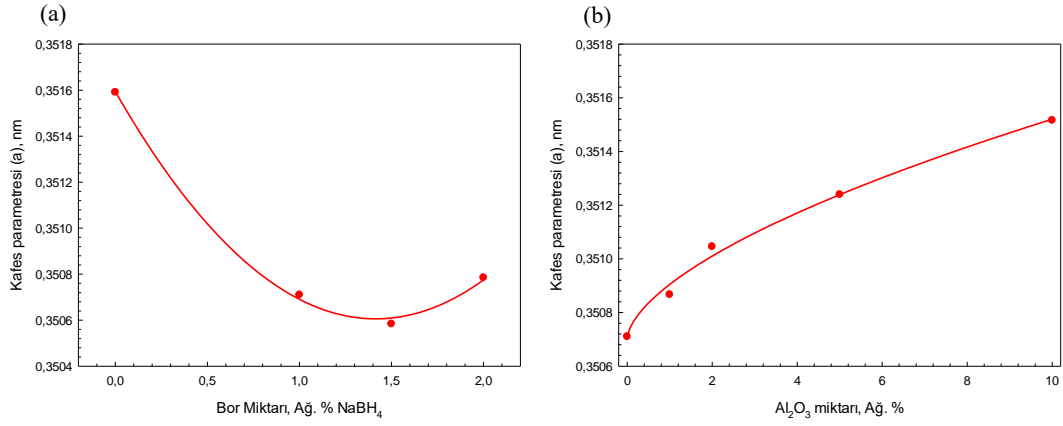
Şekil 4.26. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda nano Al_2O_3 ilavesiyle elde edilen ısıtılmış Ni-B kaplamaların XRD partemleri.

Ni esaslı elektrolitik nanokompozit kaplamaların yapısında takviye fazı görevini üstlenen parçacıklarının çekirdeklenmeye etkisinden Bölüm 2.3.4’de söz edilmiştir. Kaplama ortamına ilave edilen nano parçacıklar daha fazla miktarda çekirdeklenme noktası oluşturarak daha ince tane yapısına sahip olan kaplamaların elde edilmesini sağlamaktadır. Karthikeyan ve Ramamoorthy tarafından yapılan bir çalışmada, AISI 1045 çeliği yüzeyine Ni-P ve Ni-P- Al_2O_3 kaplamalar yapılmış ve Scherrer formülü kullanılarak kristalit boyutu incelenmiştir. Sonuçlara göre Ni-P kaplamalara nano Al_2O_3 ilavesinin Ni {1 1 1} için kristalit boyutunu 2,21 nm den 1,84 nm’ye indirdiği saptanmıştır [177]. Farklı miktarlarda nano Al_2O_3 içeren kristalin haldeki Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların kristalit boyutları Bölüm 3.5’te detayları verilen Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.27.’de verilen kristalit boyutunun, ilave edilen nano Al_2O_3 miktarına göre değişimi incelendiğinde ilave edilen nano Al_2O_3 oranındaki artışla beraber düşüş göstermektedir. Nano Al_2O_3 içermeyen Ni-B kaplama için 10,57 nm olan kristalit boyutu Al_2O_3 ilavesi ile beraber düşüş göstererek Ağ. % 1,0 gr/lt, % 2,0 gr/lt, % 5,0 gr/lt ve % 10,0 gr/lt ilave için sırasıyla 7,83 nm, 5,53 nm, 4,88 nm ve 4,04 nm olmuştur.



Şekil 4.27. Ni-B-Al₂O₃ kaplama ortamının içerdiği nano Al₂O₃ miktarına göre kristalit boyutunun değişimi.

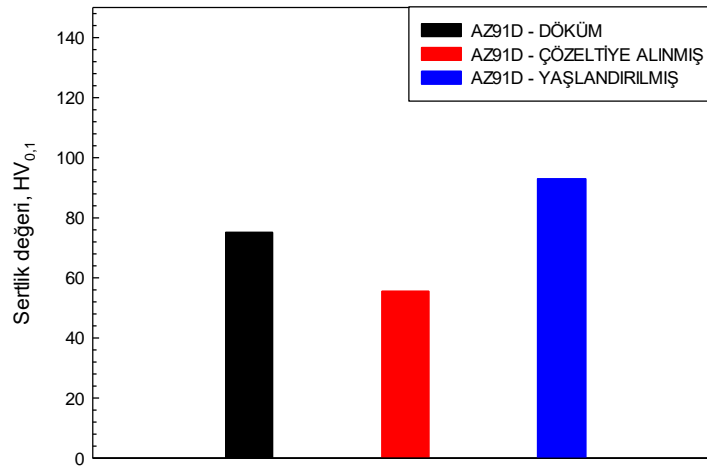
X-ışını kırınımından yararlanılarak farklı kompozisyonlara sahip olan Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların kafes parametresi değerleri de incelenmiştir. XRD piklerinin genişliği; tane boyutuyla ilişkili olmasının yanı sıra kafes gerilmeleri ve dolayısıyla kafes sabiti, dislokasyon, boşluk gibi kafes hataları ile de ilgilidir [178]. Şekil 4.28. (a)'da kaplama ortamında değişen bor oranına bağlı olarak Ni-B kaplamaların Ni {111} piki için kafes parametrelerinin değişimi görülmektedir. Artan bor oranına bağlı olarak Ni-B kaplamaların kafes parametresi değerleri ağ. %1,5'a kadar azalma göstermekte ve sonrasında ağ. %2,0 için ise oldukça yakın olmaktadır. Ni-B kaplamaların kafes parametresi değerlerinde ilave edilen bor miktarı önemli olmaktadır. Şekil 4.28. (b)'de ise Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için de benzer bir durum söz konusu olmuştur. Ni-B kaplamalardan farklı olarak ortama ilave edilen nano Al₂O₃ miktarının artışı ile kafes parametresi sürekli artış göstermiştir.



Şekil 4.28. (a) Ni-B kaplamalarda artan bor oranına ve (b) Ni-B-Al₂O₃ kaplamalarda artan Al₂O₃ oranına bağlı olarak kafes parametresi değerinin değişimi.

4.3. Sertlik Ölçümleri

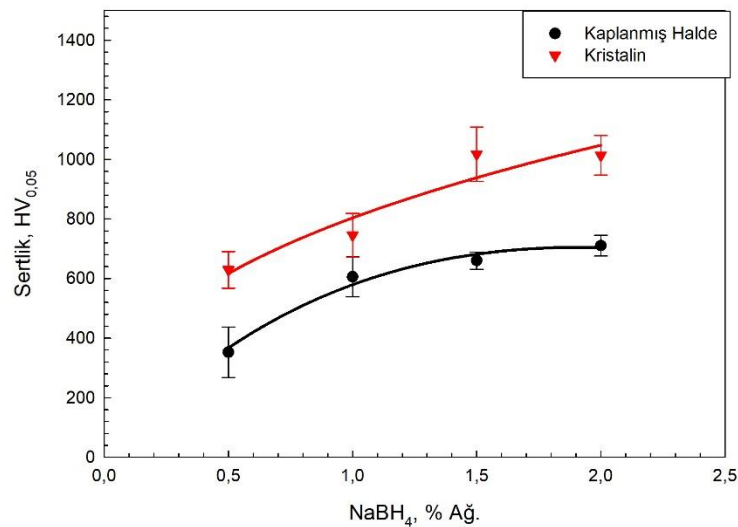
AZ91D alaşımının işlemsiz (döküm), çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış halleri için ölçülen sertlik değerleri Şekil 4.29.'de verilmiştir. Döküm halinde yaklaşık 75 HV_{0,1} sertliğe sahip olan AZ91D alaşımına 430 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle uygulanan çözeltiye alma ve ardından uygulanan suda ani soğutma işlemi sonucunda Bölüm 4.1.'de bahsedilen β (Al₁₇Mg₁₂) çözünmüş ve sadece α -Mg fazı içeren yapı elde edilmiştir. Sadece α -Mg fazı içeren AZ91D alaşımının sertliği yaklaşık 55 HV_{0,1} olarak belirlenmiştir. 216 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile yapılan çökelme sertleşmesi sonucunda ince, sürekliliği olmayan ve düzensiz β çökeltileri oluşmuştur. Oluşan çökeltiler dislokasyon hareketini engellemekte ve alaşımın sertliği arttırmaktadır [179]. Yapılan sertlik ölçümünde yaşlandırılmış AZ91D alaşımının sertliği yaklaşık 93 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. 3 durum için de belirlenen sertlik değerleri literatürdeki sonuçlarla paralellik arz etmektedir [179–181].



Şekil 4.29. AZ91D alaşımı için döküm halinde, çözeltiye alınmış halde ve yaşlandırılmış halde sertlik ölçüm değerleri.

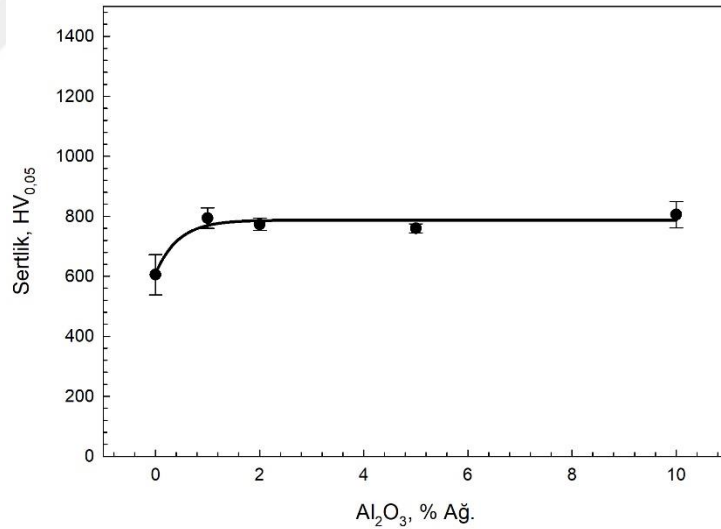
Ni-B; akımsız Ni ve Ni-P'a göre daha yüksek sertliğe sahip olan bir kaplamadır [151]. Bu özelliği yüksek sertlik istenen uygulamalar için Ni-B'ü sert krom kaplamalara önemli bir alternatif yapmaktadır [182]. Kaplama işlemi sonrasında uygulanan kristalizasyon ısıl işlemi Ni-B kaplamaların sertliğinin daha da artmasını sağlamaktadır. Ni-B kaplamalar işlemsiz haldeyken amorf ve nano kristallerden oluşan bir içyapıya sahiptir. 250 °C sıcaklık için kaplama yapısında Ni₃B fazı çökmesi gerçekleşmeye başlamaktadır. 370 °C üzerindeki sıcaklık değerlerinde ise kaplama yapısı tamamen kristalin hale gelmektedir. Pal ve Jayaram [151] yaptıkları çalışmada EN31 çeliği yüzeyindeki Ni-B kaplamaya 385 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile ısıl işlem uygulamış ve sonucunda yapının tamamen kristalin hale gelerek, sertliğin 8GPa'dan 14GPa'ya yükseldiğini bildirmişlerdir. Şekil 4.30. kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmamış ve uygulanmış Ni-B kaplamaların bor oranına göre değişen sertlik ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlara göre Ni-B kaplamalardan alınan sertlik ölçüm değerleri artan bor oranıyla beraber artmaktadır. Isıl işlem uygulanmamış Ni-B kaplamalar için ağ. % 0,5 gr/lit NaBH₄ içeren Ni-B kaplama ortamında üretilen kaplamalarda yaklaşık 352 HV_{0,05} olan sertlik değeri ilave oranının %1,0 gr/lit'e olmasıyla 605 HV_{0,05}'ye yükselmiş ve sonrasında ilave edilen bor oranı ile lineer bir artış göstererek sırasıyla 660 HV_{0,05} ve 710 HV_{0,05} olmuştur. Kaplama ortamına ilave edilen bor miktarının artması Ni-B kaplamaların içerdiği Ni kafeslerine giren bor

atomlarının sayısını arttırmaktadır. Ara yer mekanizması ile yapıya giren bor atomları katı çözelti oluşumu gerçekleştirmekte ve bunun sonucunda da sertlikte artış meydana gelmektedir [183]. Kristalizasyon işlemi yapılmış Ni-B kaplamalar için de bor oranında meydana gelen artış sertlikte de artış meydana getirmiştir. Benzer durumlar çeşitli çelikler üzerinde yapılan Ni-B kaplamalara yapılan kristalizasyon sonrası sertlik özelliklerinin incelendiği çalışmalarda da görülmüştür [129,184]. Şekil 4.24.'de verilen kristalin kaplamalara ait XRD partenerine göre düşük bor içeren kaplamalarda (Ağ. %0,5 gr/lit NaBH_4) Ni pikinin ($44,2^\circ$) şiddeti oldukça yüksek olup Ni ve Ni_3B fazlarından oluşan bir yapı oluştuğu söylenebilir. Artan bor oranı ile Ni pikinin şiddetinde düşüş meydana gelirken Ni_2B piklerinde ise artış gözlemlenmekte ve Ni_2B ve Ni_3B fazlarının etkin olduğu görülmektedir. Fazların sertlikleri tek tek ele alındığında Ni_3B , Ni ve Ni_2B fazlarının sertlikleri sırasıyla 1050 HV, 638 HV ve 1500-1800 HV'dir [129]. Yapıda bulunan bu 3 fazın oranı kaplamanın sertliği üzerinde etkili olmuştur. Düşük bor oranı (Ağ. % 0,5 NaBH_4) için etkili olan Ni fazı neticesinde sertlik 640 HV mertebesinde olup, artan bor oranı ile Ni_2B fazı etkin hale gelmeye başlamamış ve (Ağ. % 1,5) için yaklaşık olarak 1050 HV sertlik değeri ölçülmüştür. Ağ. %2 NaBH_4 için ise sertlikte önemli bir değişim görümemiştir. Bu durumda paternlerler ele alındığında fazların neredeyse aynı olmasının etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.30. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH_4 ilavesiyle elde edilen ısıtılmamış ve kristalin kaplamaların sertlik değerleri.

Nikel matris ve sert partiküllerden oluşan bir takviye fazına sahip olan nano kompozit kaplamalarda takviye fazı kaplamanın sertliğinin artışına neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda bu artışta 2 ayrı nedenin olduğuna değinilmiştir. Bu nedenlerden ilki parçacıkların yüksek sertliği ve ikincisi ise nano parçacıkların kaplama tabakasının yapısını değiştirmesi ve ani dislokasyon hareketlerini engellemesidir [185,186]. Kaplama ortamına farklı oranlarda nano Al_2O_3 ilave edilerek üretilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları Şekil 4.31.'de verilmiştir. Buna göre alümina katkısız Ni-B kaplama tabakasında 605 $HV_{0,05}$ sertlik ölçülmüştür. Alümina ilave edilen kaplamalarda ise 760 $HV_{0,05}$ ile 805 $HV_{0,05}$ arasında sertlik değerleri ölçülmüştür. Ağırlıkça %1,0 gr/lt'den daha fazla alümina ilavesinin ise sertlik değerini arttırıcı bir etkisi görülememiştir. Ni-B- Al_2O_3 kaplamalara uygulanan ısıl işlem sonucu tüm kompozisyonlar için çatlama ve kaplamaların kalkması meydana gelmiş ve bu durumdan dolayı sertlik ölçümleri yapılamamıştır.

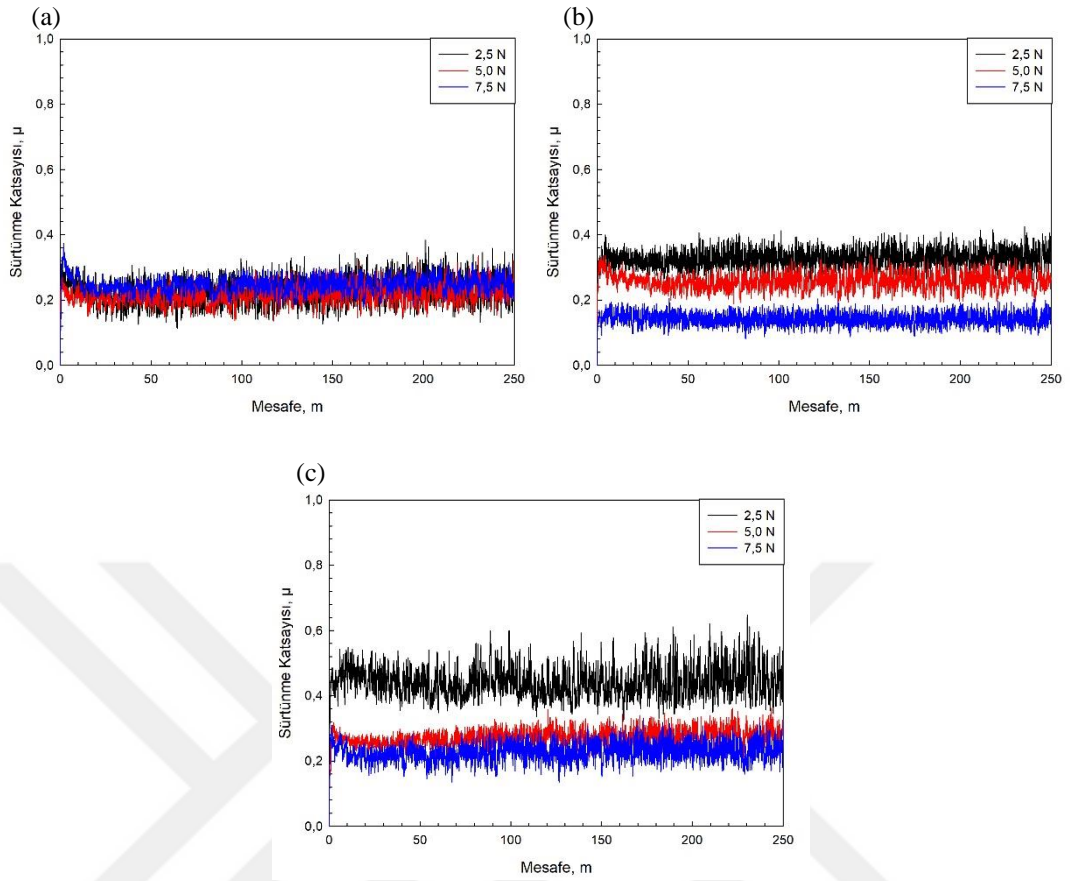


Şekil 4.31. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda nano Al_2O_3 ilave edilen ısıl işlemsiz Ni-B kaplamaların sertlik değerlerinin ilave miktarına göre değişimi.

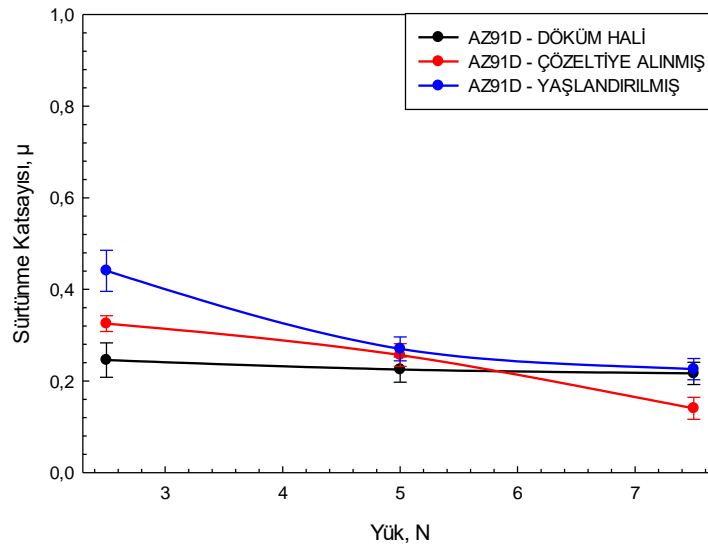
4.4. Aşınma Davranışları

4.4.1. Sürtünme özellikleri

AZ91D alaşımının; döküm, çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış halleri için Bölüm 3.7'de verilen parametrelere göre yapılan aşınma deneyleri sonucundaki sürtünme katsayısı-yol grafikleri Şekil 4.32. (a-c)'de ve uygulanan yük-ortalama sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4.33.'de verilmektedir. AZ91D alaşımının bütün halleri ve uygulanan yükler için sürtünme katsayısının artış gösterdiği bir rodaj durumu görülmemekte ve sürtünme katsayıları aşınma deneylerinin başlangıcından sonuna kadar sürtünme katsayılarının yatay seyirde kalacağı şekilde devam etmektedir. Şekil 4.32. (a)'da verilen döküm halindeki AZ91D alaşımına ait sürtünme katsayısı-yol grafiğine göre uygulanan yük değerinin sürtünme katsayısı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımları için ise uygulanan yükün sürtünme katsayısı üzerinde önemli etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.32.(b-c)'ye göre çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımı için 2,5 N yük için en yüksek sürtünme katsayısı değeri elde edilirken, 5,0 N ve 7,5 N yükler için düşüş görülmektedir. AZ91D alaşımı için sürtünme katsayısında meydana gelen düşüşün gerçek temas alanı ile ilgili olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. AZ91D alaşımı için artan temas alanı ile sürtünme katsayısı düşüş göstermektedir [187,188].



Şekil 4.32. AZ91D alaşımı için; (a) döküm, (b) çözeltiye alınmış ve (c) yaşlandırılmış haller için, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında, 250 m mesafede ve 0,1 m/s hız için sürtünme katsayısı-yol grafikleri.

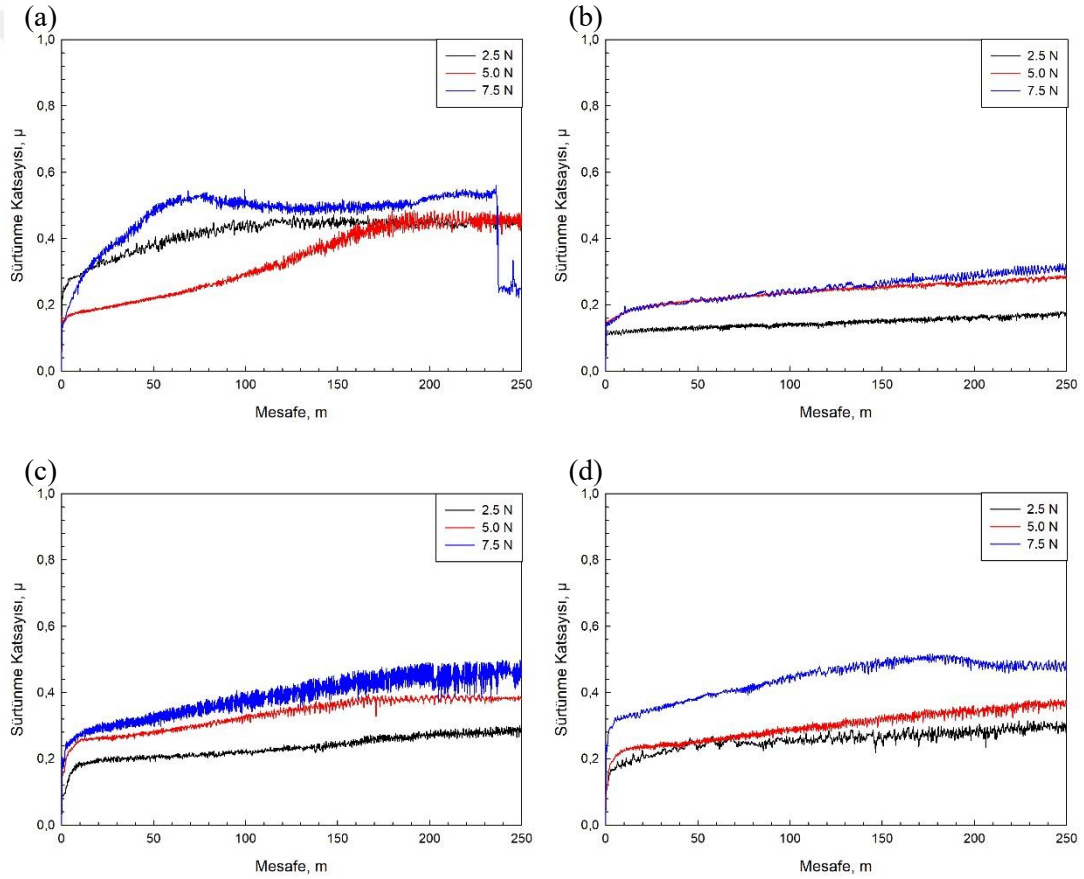


Şekil 4.33. AZ91D alaşımı için; döküm, çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış haller için uygulanan 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yüklerle bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimi.

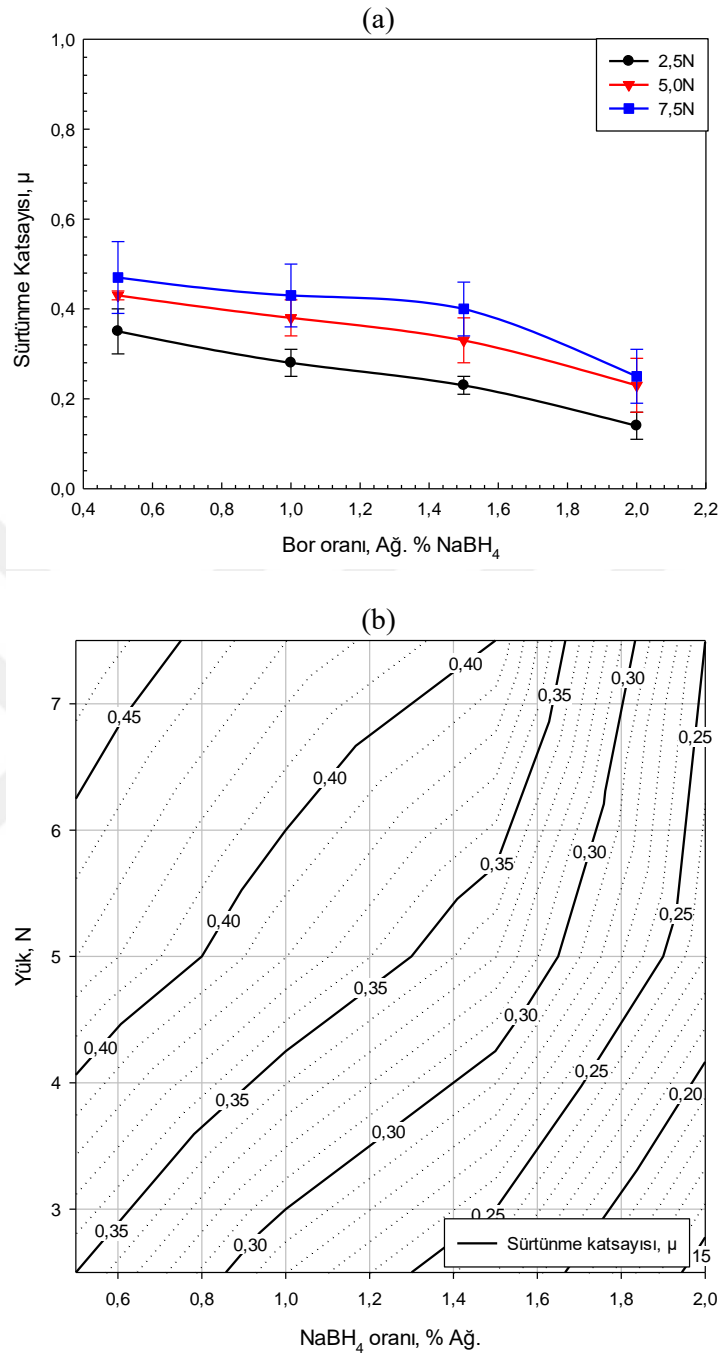
Farklı oranlarda NaBH_4 içeren banyolarda üretilmiş Ni-B kaplamalar için sürtünme katsayısı-yol grafikleri Şekil 4.34. (a-d)'de görülmektedir. Bütün kompozisyonlar ve uygulanan bütün yükler için ilk 1-2 metre içerisinde sürtünme katsayısı hızlı bir şekilde artış göstermekte ve sonrasında artış hızı azalmasına rağmen artış rejimi devam etmektedir. Çeşitli çalışmalarda farklı malzemelerin yüzeyine uygulanan Ni-B kaplamaların sürtünme katsayısı-yol grafiklerinde sürtünme katsayısının büyük oranda dalgalandığı belirtilmiştir [94,151,189]. Elde edilen sürtünme katsayısı-yol grafikleri literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında daha düşük dalgalanma söz konusudur. Düşük bir dalgalanmanın gerçekleşmesinde kullanılan AZ91D alaşımının çözeltiye alma işlemiyle homojen bir içyapıya sahip hale getirilmesi etkili olmuştur. Şekil 4.35.'de verilen uygulanan yük-ortalama sürtünme katsayısı grafikleri, bütün kaplama ortamı kompozisyonları için artan yüke bağlı olarak, sürtünme katsayısında bir artışın olduğunu göstermektedir. Yük sabit tutularak kaplama banyosundaki NaBH_4 miktarının artışına bağlı olarak yapılan incelemelerde; kaplama ortamında artan bor miktarının sürtünme katsayısını azaltıcı rol oynadığı belirlenmiştir. Bekish ve arkadaşları [183] tarafından yapılan bir çalışmada bakır altlık yüzeyinde akımlı olarak değişik miktarlarda bor içeren Ni-B kaplamalar üretilmiş ve sürtünme katsayısı değerleri incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla paralel doğrultuda en az bor içeren kompozisyon için en yüksek, en fazla bor içeren bileşimde ise en düşük sürtünme katsayısı tespit edilmiştir.

Ni-B kaplamalar kolonsal yapıya sahiptir (bkz. Bölüm 4.1.1). Bahsedilen kolonsal taneler arasında yükselti farkları mevcut olup, aşınma en fazla yükseltiye sahip olan tanelerin yüzeyinde başlamaktadır. Artan süreyle yüksekliği fazla olan tanelerle az olan taneler aynı yüksekliğe sahip olmakta ve bu tanelerde de aşınma başlamaktadır. Bu durum karşı malzeme ile yüzey arasında artan süre ve mesafeye bağlı olarak gerçek temas alanının artmasına sebep olmaktadır. Sürtünme katsayısı ile gerçek temas alanı arasındaki ilişki birçok çalışmada incelenmiştir [190,191]. Şekil 4.42.'de görülen SEM görüntülerinde görüleceği üzere, artan gerçek temas alanı ile beraber sürtünme katsayısında önemli derecede artış gerçekleşmektedir. Bahsedilen neden sebebiyle sürtünme katsayısı-mesafe grafiklerinin artan rejimde olması beklenen bir durumdur. Ayrıca uygulanan yükün de

aşınma oranını arttırdığı birçok çalışmada belirtilmektedir [99,189]. Uygulanan yükün artışı daha fazla aşınmaya neden olarak temas alanını arttırmaktadır. Bu nedenle yükteki artışın sürtünme katsayısında artışa neden olduğu söylenebilir. Kaplama banyosunda artan bor oranının sertlik üzerindeki etkisinden Bölüm 4.3’de bahsedilmiştir. Sertlik artışının aşınma dayanımını arttırdığı birçok çalışmada yer almakla birlikte, Archard eşitliği de bunu belirten bir formül sunmaktadır [192–194]. Kaplama ortamında artan bor oranı; Ni-B kaplamaların sertliğinin ve dolayısıyla aşınma oranını azaltmaktadır. Azalan aşınma miktarıyla temas alanı da azalma göstererek sürtünme katsayısının azalmasına neden olmaktadır.



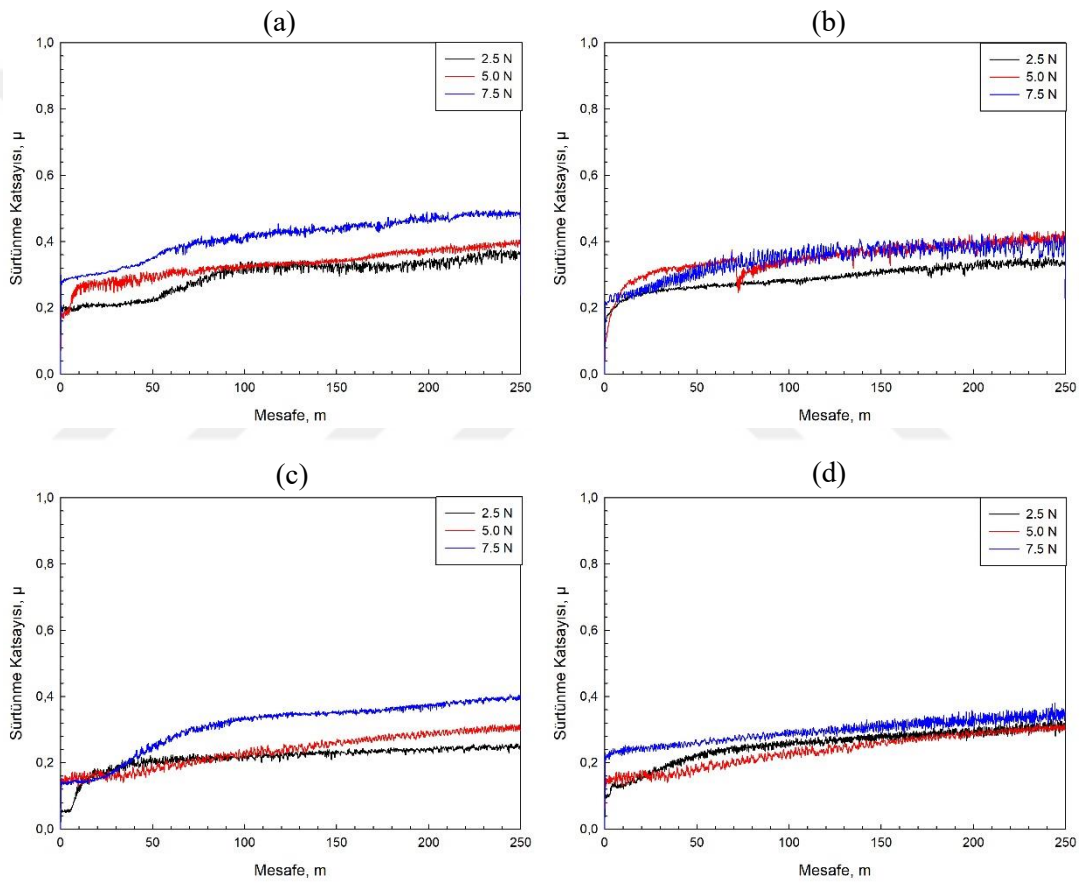
Şekil 4.34. Ağırlıkça (a) 0,5 gr/Lt , (b) 1,0 gr/Lt , (c) 1,5 gr/Lt ve (d) 2,0 gr/Lt NaBH_4 ilave edilmiş ortamda kaplanan ısıtılmış işlemsiz Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri.



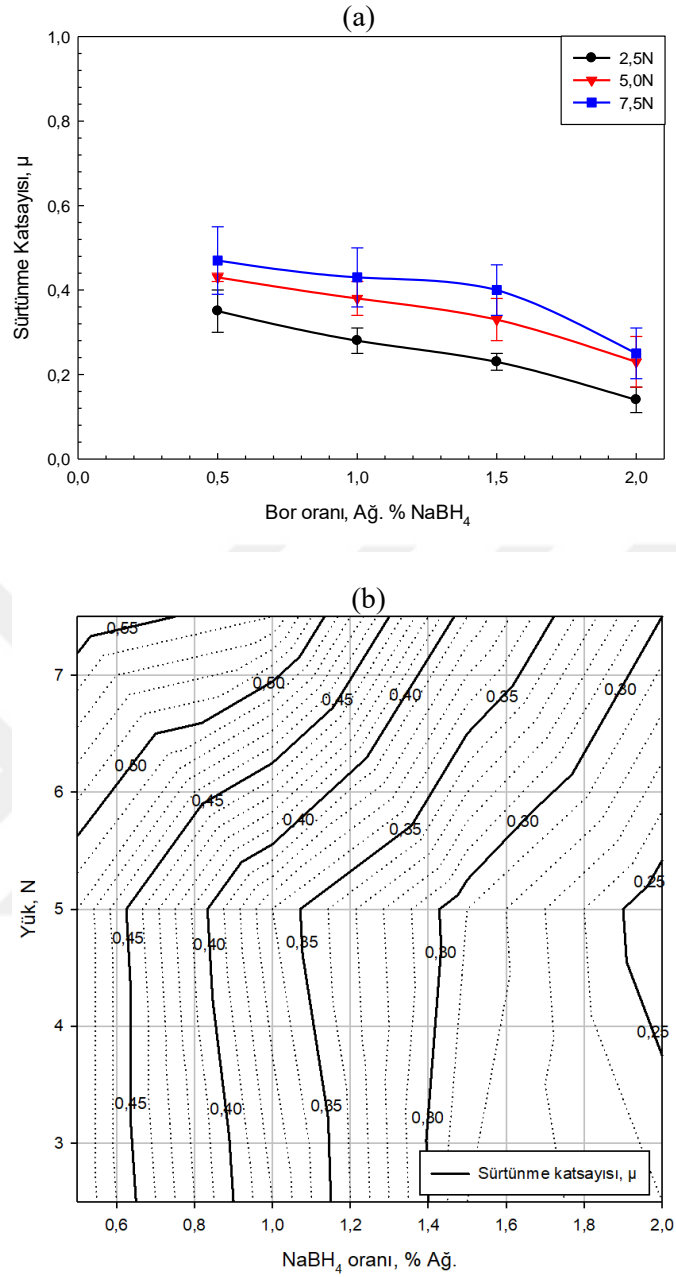
Şekil 4.35. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH₄ ilavesiyle elde edilen ısıl işlemsiz Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği.

Kristalizasyon işlemi uygulanmış Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler için sürtünme katsayısı-yol grafikleri Şekil 4.36. (a-d)'de verilmektedir. Kristalizasyon işlemi uygulanmış Ni-B kaplamalar için de ilk birkaç metre mesafe için sürtünme

katsayıları hızlı bir artış göstermekte ve ardından artış hızı azalmasına rağmen sürtünme katsayılarının artışı devam etmektedir. Ayrıca ısıl işlem görmemiş Ni-B kaplamalar gibi, sürtünme katsayısında dalgalanma oldukça düşük seviyede gerçekleşmiştir. Önceki paragrafta söz edildiği üzere; Ni-B kaplamalar kolonsal tanelerden oluşmaktadır ve bu kolonsal taneler farklı yüksekliklere sahiptir. Zamanla yüksekliği fazla olan taneler aşınarak yüksekliği daha az olan taneler için de aşınma gerçekleşmeye başlamış ve Şekil 4.44.'de görüleceği üzere, artan gerçek temas alanına bağlı olarak sürtünme katsayısı artmıştır.



Şekil 4.36. Ağırlıkça (a) 0,5 gr/Lt, (b) 1,0 gr/Lt, (c) 1,5 gr/Lt ve (d) 2,0 gr/Lt NaBH_4 ilave edilmiş ortamda kaplanan kristalin Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri.

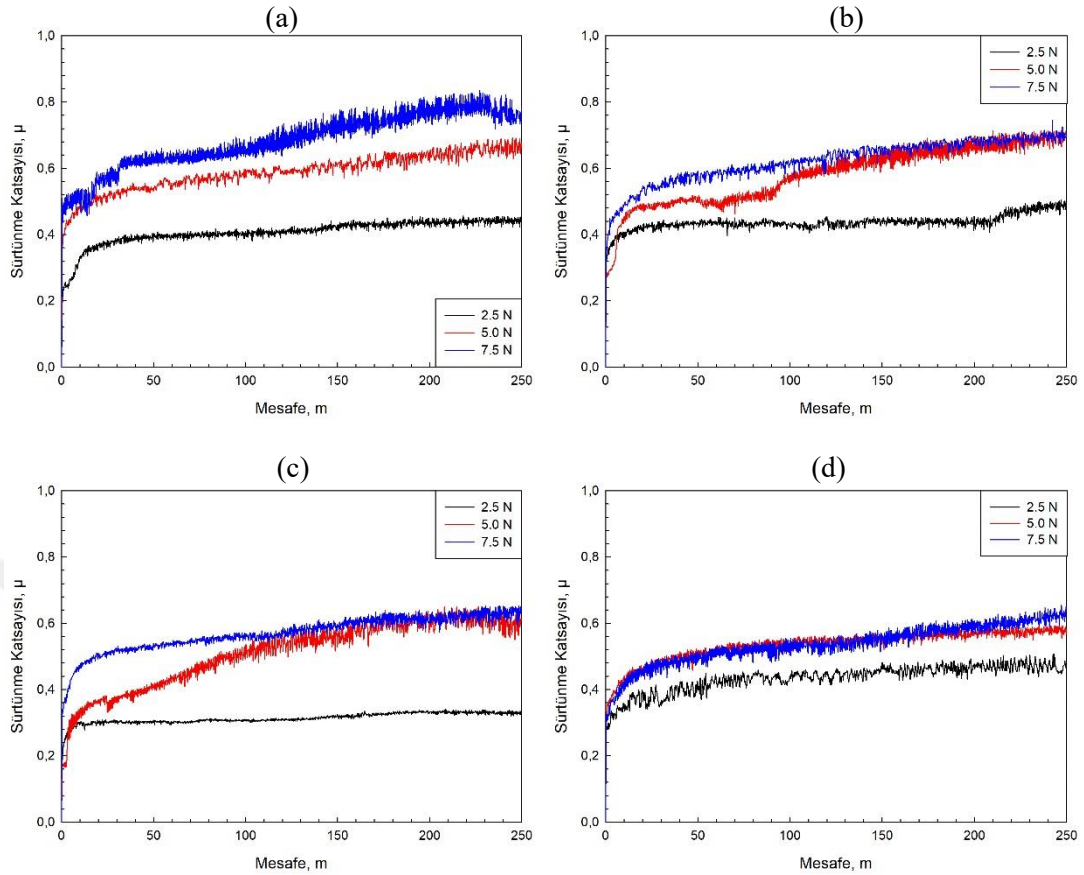


Şekil 4.37. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH₄ ilavesiyle elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği.

Kristalin yapıdaki Ni-B kaplamalar için sürtünme katsayısının bor oranı ve uygulanan yüke göre değişimi Şekil 4.37. (a-b)'de görülmektedir. Grafıklere göre kaplama ortamına ilave edilen NaBH₄ miktarının artmasıyla sürtünme katsayısında azalma meydana gelmektedir. Kaplamaların sertliğinde meydana gelen artışın; aşınma miktarının azalmasına neden olduğundan ve buna bağlı olarak da gerçek temas

oranının azaldığından Sayfa 115'te bahsedilmiştir. Bölüm 4.3.'te bahsedilen, kaplama ortamına ilave edilen NaBH_4 miktarındaki artışın kristalin Ni-B kaplamaların sertlik değerlerinin arttırması göz önüne alındığında, artan sertlik aşınma oranında azalama sağlayarak, Şekil 4.42'de verilen SEM görüntülerinde görüleceği üzere, gerçek temas alanında azalmaya neden olmuş ve bu durum ortama sürtünme katsayısının düşürmüştür. Kaplama kompozisyonu sabit tutularak uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme katsayıları incelendiğinde bütün bileşimler için benzer davranış görülmüş olup, artan yüke bağlı olarak daha yüksek ortalama sürtünme katsayıları belirlenmiştir. Uygulanan yükün artışıyla aşınma oranının artması genellikle karşılaşılan bir durumdur [195]. Aşınma oranında meydana gelen artış gerçek temas alanının da artışı sağlayarak ortalama sürtünme katsayısını arttırmıştır.

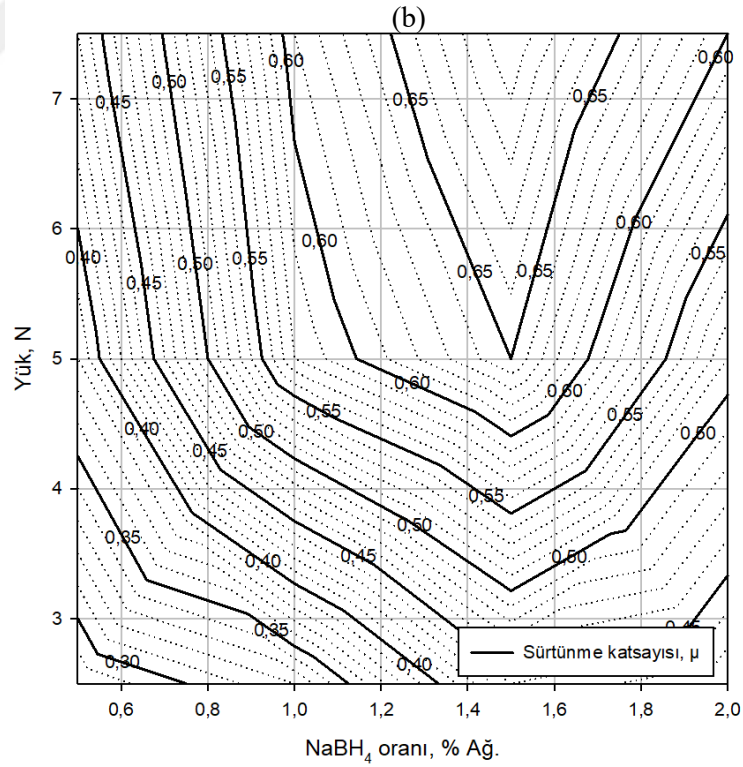
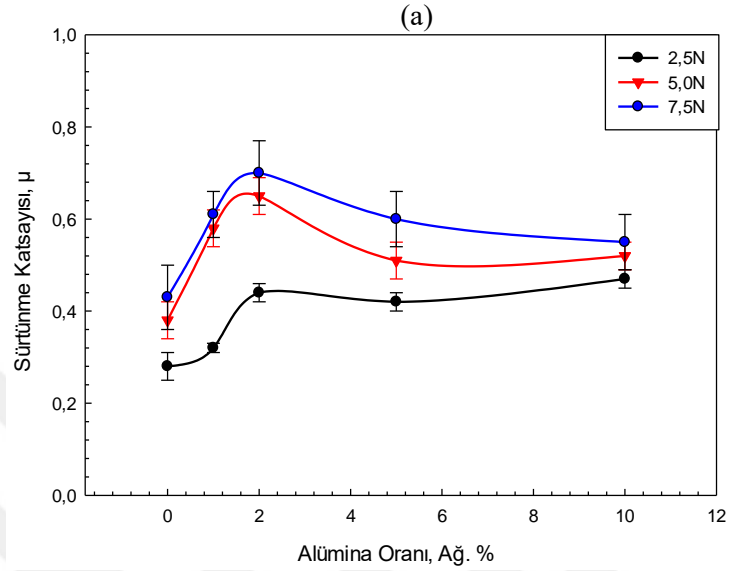
Kaplama banyo bileşimine farklı oranlarda nano Al_2O_3 ilave edilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için sürtünme katsayısı-yol grafikleri Şekil 4.38.'de verilmektedir. Sürtünme katsayısının mesafeye göre değişimi incelendiğinde 5,0 N ve 7,5 N yükler altında sürtünme katsayısı ilk birkaç metrede hızla artış göstermekte ve sonrasında düşük oranda artan bir rejimde devam etmektedir. 2,5 N yük uygulanan deneyler için rodaj sonrasında sürtünme katsayısı neredeyse stabil hale gelmektedir. Sürtünme katsayısında görülen dalgalanma, Ni-B kaplamalarda görülen durumla benzer şekilde, minimal olarak gerçekleşmektedir. %1,0 gr/lt, %2,0 gr/lt ve %5,0 gr/lt oranında nano- Al_2O_3 içeren ortamlarda yapılan kaplamalarda 5,0N yük için ikinci bir ani artış gerçekleşmektedir. Bu artış %1,0 gr/lt ve 2,0 gr/lt için yaklaşık 100m mesafede gerçekleşirken %5,0 gr/lt alümina ilavesi için 40 metrede gerçekleşmektedir. Ağırlıkça %10,0 gr/lt nano Al_2O_3 içeren kaplama için böyle bir durum söz konusu olmamıştır. Nano Al_2O_3 takviyeli kaplamalar için 5,0 N ve 7,5 N yüklerde sürtünme katsayısı değerinin birbirine oldukça yakın seyrettiği görülmektedir.



Şekil 4.38. Ağırlıkça (a) 1,0 gr/l, (b) 2,0 gr/l, (c) 5,0 gr/l ve (d) 10,0 gr/l Al_2O_3 ilave edilmiş ortamda kaplanan ısı işlemsiz Ni-B kaplamalara ait sürtünme katsayısı-yol grafikleri.

İlave edilen nano Al_2O_3 miktarına bağlı olarak sürtünme katsayısında meydana gelen değişim Şekil 4.39.(a-b)'de görülmektedir. Grafiklere göre Ni-B- Al_2O_3 kaplamalarda kaplama ortamına ilave edilen nano Al_2O_3 , ortalama sürtünme katsayısında artış yönünde bir değişime neden olmuştur. Ortalama sürtünme katsayısı değeri uygulanan tüm yükler için Ni-B kaplamalardan daha yüksektir. Seramik karakterli sert parçacıkların nikel esaslı kaplamalara ilave edilmesi aşınma deneyleri esnasında karşı malzemeye (bilye) karşı ilave bir direncin oluşmasına neden olmaktadır [196]. 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneylerinde tüm nano Al_2O_3 oranları için çok yakın değerlerde sürtünme katsayısı değerleri ölçülmüştür. 2,5 N yük değeri için ise diğer yüklere göre daha düşük sürtünme katsayısı değerleri söz konusudur. Kaplama kompozisyonuna bağlı olarak uygulanan yük-sürtünme katsayısı ilişkisi incelendiğinde, ağırlıkça %2,0 gr/l'te kadar tüm yükler için sürtünme katsayısı artış göstermiştir. Ağırlıkça %5,0 gr/l nano Al_2O_3 için bütün uygulanan yük değerleri için

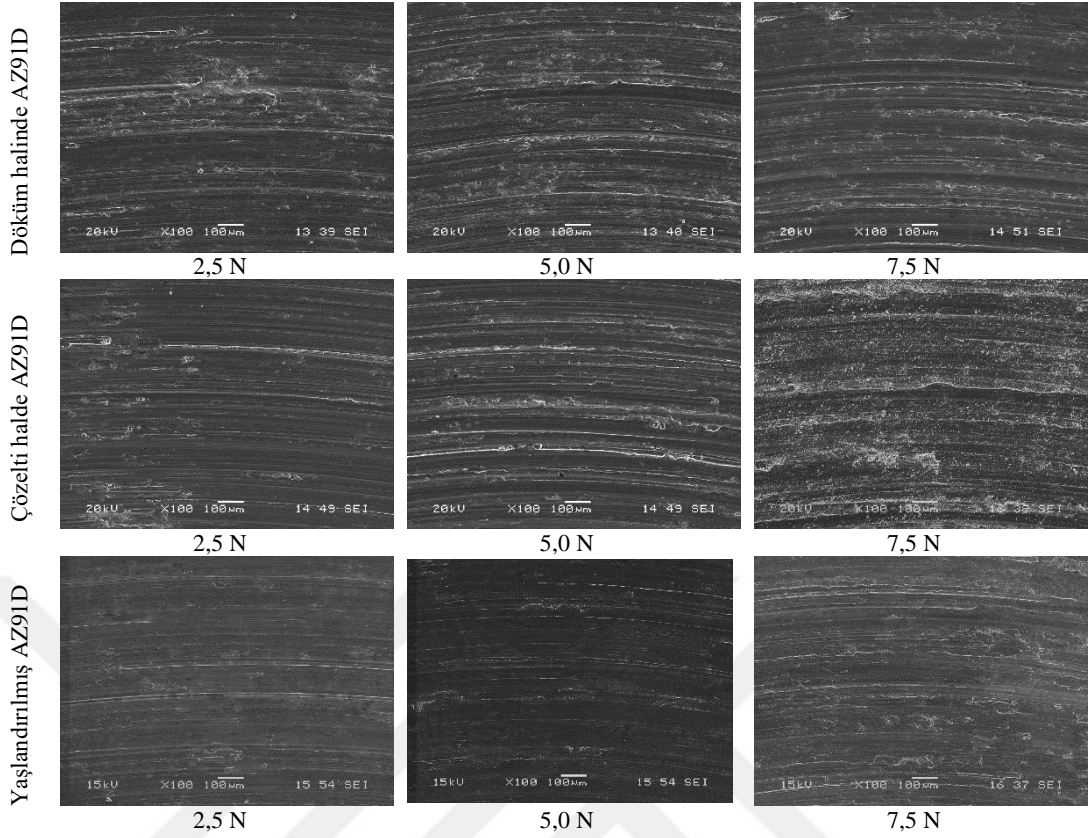
azalma görülmüş ve %10,0 gr/lt için 2,5 N ve 5,0 N yüklerde artış meydana gelirken, 7,5 N için düşüş devam etmiştir.



Şekil 4.39. Kaplama banyosuna farklı miktarlarda Al_2O_3 ilavesiyle elde edilen ısılsız Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında ortalama sürtünme katsayısının bor oranına göre değişimini gösteren (a) çizgi ve (b) kontur grafiği.

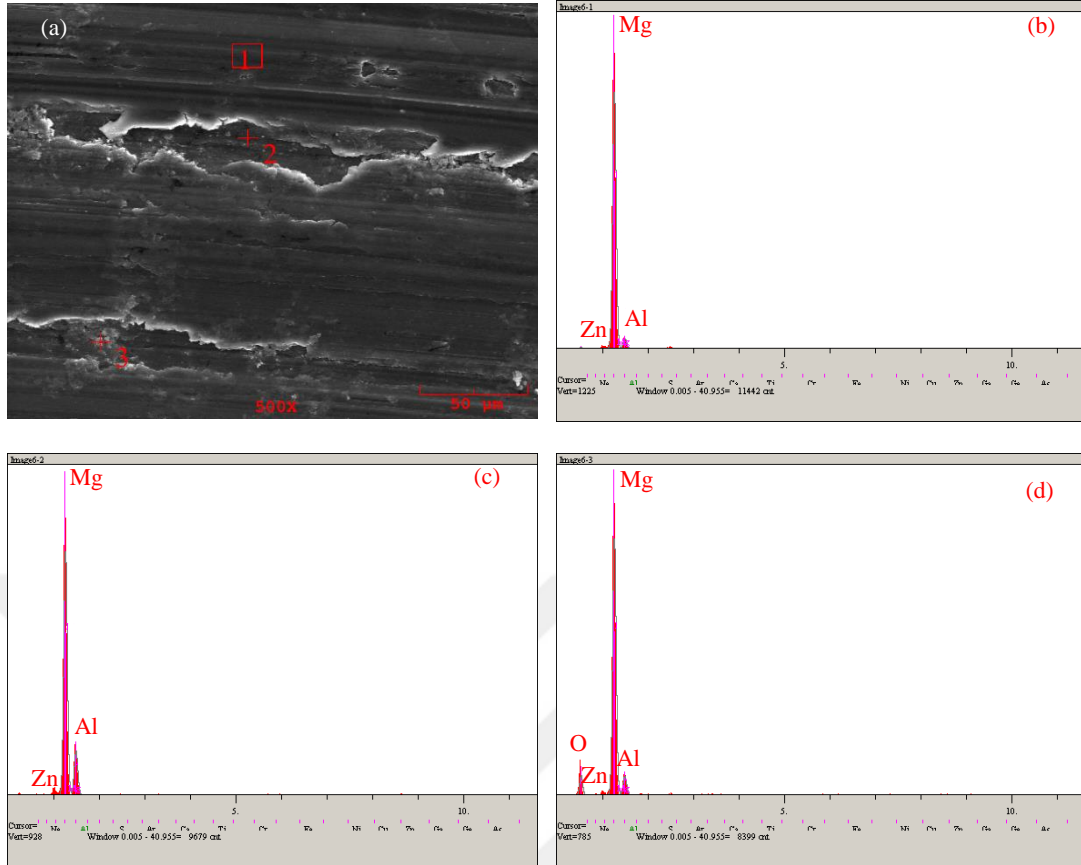
4.4.2. Aşınan yüzeylerin karakterizasyonu

Altlık malzeme olan AZ91D alaşımının, Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların aşınma türlerinin belirlenmesi SEM incelemeleri ve EDS analizleriyle yapılmıştır. Şekil 4.40.'da AZ91D alaşımının işlemsiz (döküm), çözeltiye alınmış ve yaşlandırılmış halleri için yapılan aşınma deneyleri sonucunda oluşan yüzeylerden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre bütün aşınma izleri için aşınma yönüne paralel doğrultuda birçok çizilme ve kazıma oluşmuştur. Ayrıca birtakım parçacıklar da görüntülerde göze çarpmaktadır. Oluşan aşınma yüzeyleri, Magnezyum alaşımlarının aşınma davranışını inceleyen çalışmalarının sonuçlarıyla kıyaslandığında; yüksek oranda benzerlik göstermektedir. AZ91D alaşımının bütün durumları ve aşınma deneyi koşulları için ana aşınma mekanizması abrasif aşınmadır. Abrasif aşınmada, sert karşı malzeme veya yüzey ile karşı malzeme arasındaki sert parçacıklar; yüzeyi küçük parçacıklar ve deformasyon yığılmalarının olduğu aşınma ürünlerini açığa çıkartacak şekilde çizmekte ve pulluklama yapmaktadır [187,197,198]. Genel olarak AZ91D alaşımının bütün durumları için uygulanan yükün artışı ile beraber oluşan çiziklerin ve kazımların sayısı da artış göstermektedir. 2,5 N yük için çizilmeler daha ağırlıktayken uygulanan yükün artışı ile kazıma aşınması artış göstermiştir.



Şekil 4.40. Döküm halinde, çözültüye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımının 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler uygulanarak yapılan aşınma deneyi sonucunda oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri.

AZ91D alaşımının bütün durumları için benzer aşınma özelliklerinin görülmesi nedeniyle incelemeler için sadece çözültüye alınmış durumdaki AZ91D alaşımının 7,5 N yük altındaki EDS analizi verilerek yorumlamalar yapılmıştır (Şekil 4.41.). Analizlere göre pulluklamanın olduğu bazı kısımlarda oksitlenme olduğu belirlenmiştir. Aşınma deneyleri esnasında artan yüzey ısı oksitlenmeye neden olabilmektedir [197]. Yüzeydeki abrasif aşınma ile kıyaslandığında oksidatif aşınma düşük oranda meydana gelmiştir.

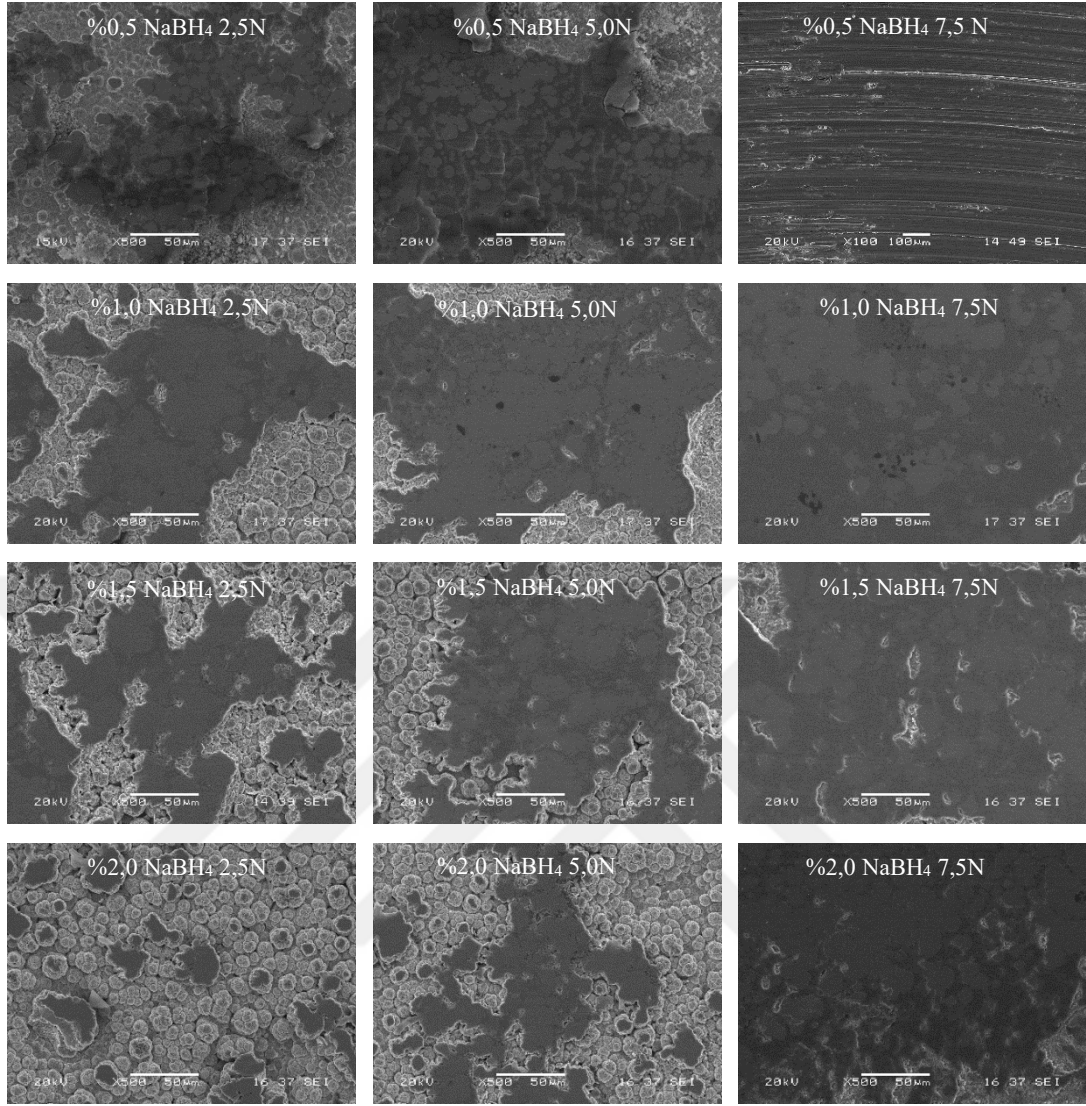


Şekil 4.41. 7,5 N yük altında, 250 m mesafede ve 0,1 m/s hızda aşınma deneyine tabi tutulan çözeltiye alınmış AZ91D alaşımının (a) SEM yüzey görüntüsü, (b-d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri.

Kaplama ortamına % 0,5 gr/lt ile % 2,0 gr/lt arasında NaBH_4 ilavesiyle üretilen Ni-B kaplamalarda, uygulanan farklı yüklerle bağlı olarak oluşan izlerden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.42.'de verilmektedir. Kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri incelendiğinde, öncelikle iri heterojen tanelerin aşındığı ve sonrasında daha az yüksekliğe sahip olan tanelerin aşındığı görülmektedir. Yük ve aşınma süresinin artmasına bağlı olarak aşınan alanın genişlediği ve yükün 7,5 N değerine çıkmasıyla aşınma yolunda bir patikanın oluştuğu görülmektedir. Kaplama tabakasının karnabahar yapısında oluşması sebebiyle, aşınma sırasında oluşan debrislerin (birikinti) bu yapıların arasına girerek doldurması sonucunda iki farklı tonda yapı oluşumu görülmektedir. İzlerden de anlaşılacağı üzere aşınma deneylerinde uygulanan yükün artışı genellikle aşınma oranında da artışa neden olmaktadır [199,200]. Yükün sabit tutularak bor oranının arttırıldığı durumlar için aşınan alanlarda azalmanın olduğu görülmektedir. Ni-B kaplamalarda artan bor oranının sertlikte artışa neden

olması ve aşınma direncinde artışa neden olduğu görülmektedir. Bu nedenle artan bor oranı ile aşınan yüzeylerde azalma görülmektedir.

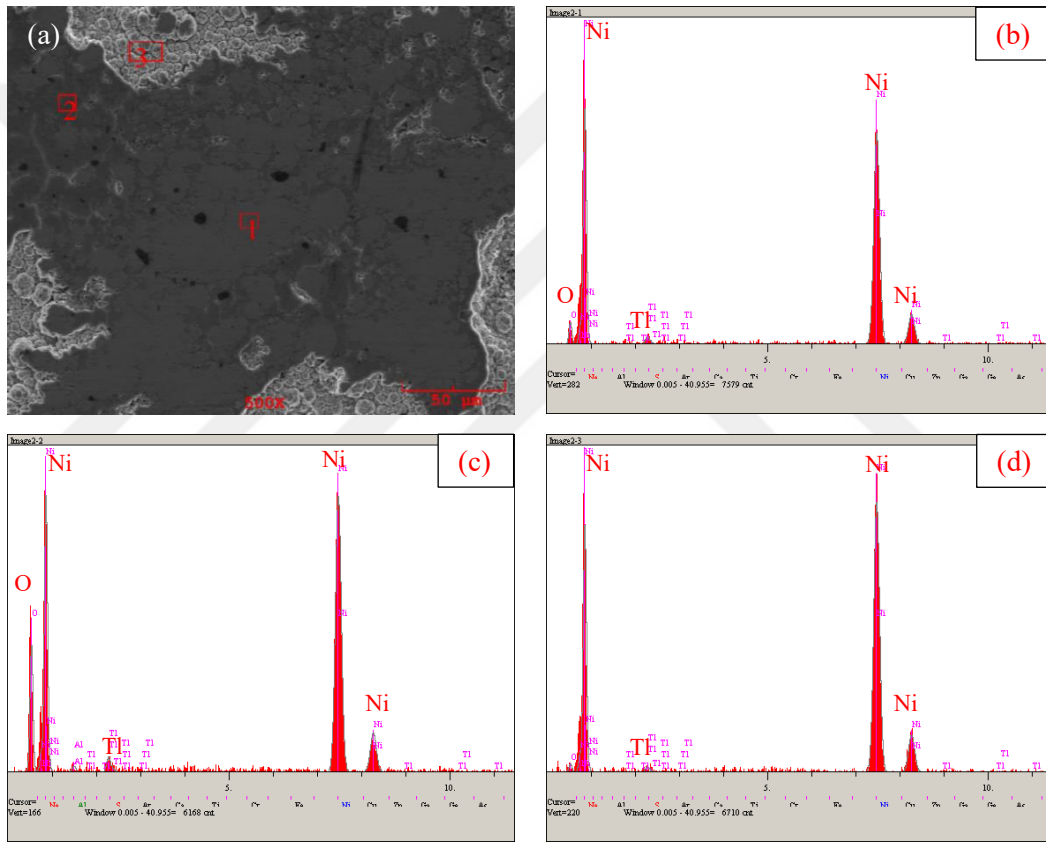
SEM görüntüleri kullanılarak yapılan diğer bir inceleme aşınma türünün incelenmesidir. Aşınma; genel olarak abrasif, adezif, parlatıcı ve oksitleyici aşınma olmak üzere 4 ana gruba ayrılmaktadır [201]. Değişen bor oranı ve uygulanan bütün yüklerle Ni-B kaplamalarda ince çizilmeler meydana gelmiş olup, mikro-abrasif karakterli bir aşınma açığa çıkmıştır. Ni-B kaplamaların aşınması üzerine yapılan çalışmalarda bu kaplamalar için ana aşınma mekanizmasının adezif aşınma olduğu belirtilmiştir [145,149,195]. Adesif aşınmanın en önemli göstergesi yüzeyden bölgesel ayrılmalar ve yırtılmalarıdır. Üretilen kaplamalarda, uygulanan bütün parametreler ve kompozisyonlar için adesif bir aşınma belirtisi tespit edilememiştir. Aşınma deneyleri esnasında kolonsal tanelerin üzerinden kalkan aşınma ürünleri taneler arasındaki boşlukları doldurarak pürüzsüz bölgelerin açığa çıkmasına neden olmuştur. Gerek aşınan, gerekse aşınma ürünlerinin doldurduğu bölümler yüzeylere parlatma aşınması (polishing) görünümü vermiştir. Literatürde ovma aşınması olarakta bilinen parlatma aşınması, kopan sert parçacıklar vasıtasıyla yüzeyi erozyona uğratarak, parlak bir yüzey oluşturmaktadır.



Şekil 4.42. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 NaBH₄ içeren ortamlarda elde edilen ısı işlemsiz Ni-B kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri.

Ağırlıkça sırasıyla % 0,5 gr/lit, % 1,0 gr/lit, % 1,5 gr/lit ve % 2,0 gr/lit NaBH₄ içeren ortamlarda üretilen Ni-B kaplamaların EDS analizleri incelendiğinde, bütün yük ve bileşim parametreleri için benzer sonuçlar görülmüştür. Bahsedilen durum sebebiyle sadece % 1,0 gr/lit NaBH₄ içeren ortamda üretilen Ni-B kaplamanın 5,0 N yük altında oluşan aşınma yüzeyinin EDS analizleri verilmiştir. Şekil 4.43. (a) EDS analizi alınan yüzeyi gösterirken; (b-d) farklı bölgelerden alınan analizleri göstermektedir. 4.43. (a) dikkatli incelendiğinde, aşınan bölge için (1) numaralı alan ile (2) numaralı alan arasında bir kontrast farkı olduğu görülmektedir. (1) ve (2) alanlarından alınan EDS analizleri incelendiğinde her iki bölgenin de Ni, Tl ve O içerdikleri, ancak (2)

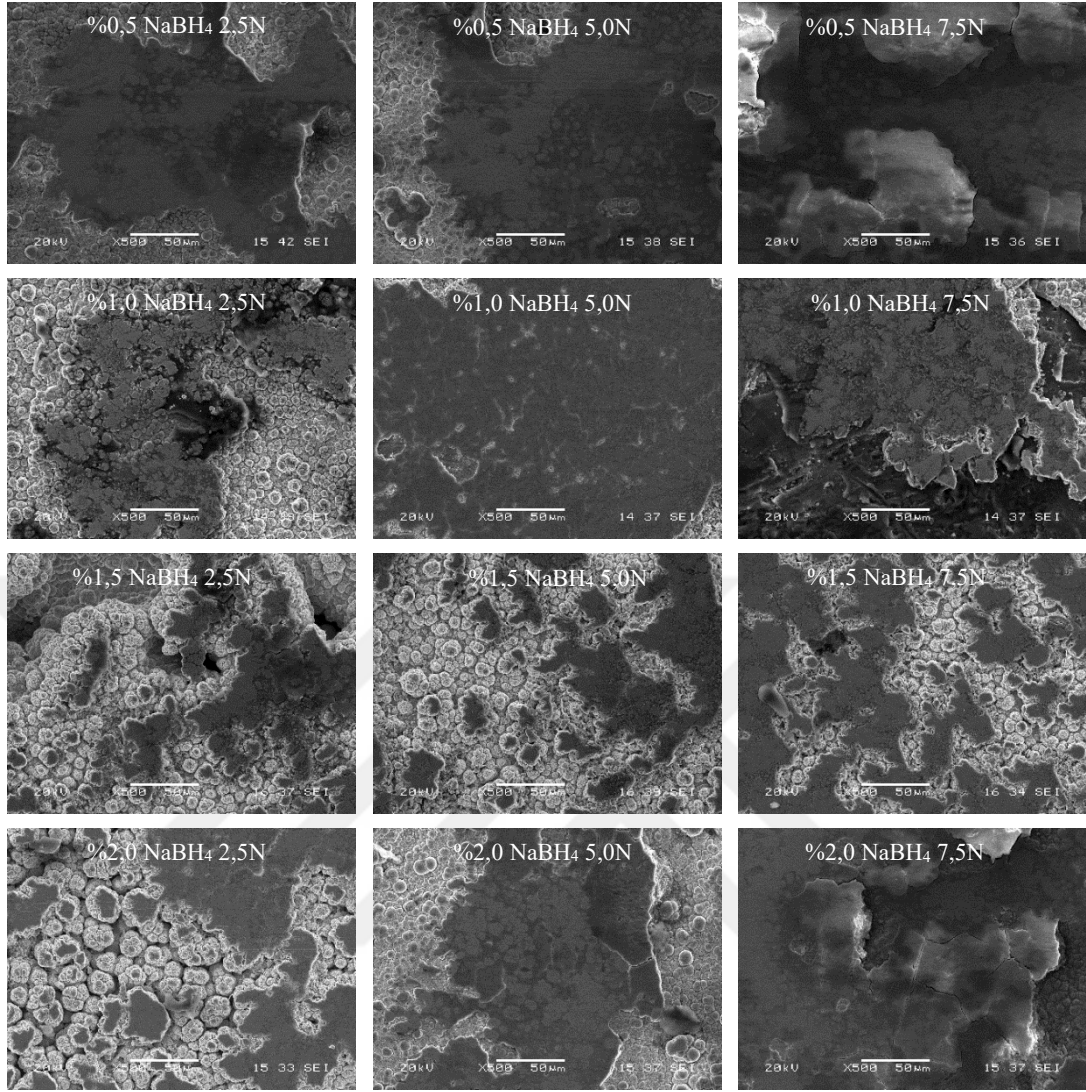
bölgesinin oksijen içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Aşınan bölgedeki koyu olan alanlar aşınma deneyi sırasında yüzeyden kalkan aşınma ürünlerinin kolonsal tanelerin arasına dolmasıyla oluşmuştur. Bu ürünlerin yüksek oksijen içerikleri deneyler esnasında atmosferle kaplama arasında kimyasal reaksiyonlar gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sebeple Ni-B kaplamalar için aşınma türü mikro-abrasif ve parlatma karakterli olmasının yanı sıra oksitleyici türdedir. (3) numaralı alandan alınan ve Şekil 4.43. (d)'de görülen analize göre, oksijen içeriği kaplama üzerinde oldukça düşüktür.



Şekil 4.43. Ağırlıkça % 1,0 NaBH₄ içeren ortamda kaplanan ve 5,0 N yük altında aşınma deneyine tabi tutulan Ni-B kaplamanın (a) aşınan bölgeden alınan yüzey SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri.

Farklı oranlarda NaBH₄ içeren ortamlarda kaplanan kristalin haldeki Ni-B kaplamaların 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında oluşan aşınma izlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.44.'de verilmektedir. Isıl işlem uygulanmayan Ni-B kaplamalardaki durumla benzer olarak uygulanan yükün artışıyla aşınan bölgenin büyüklüğünde artış görülmektedir. Uygulanan yükün sabit tutularak, kaplama

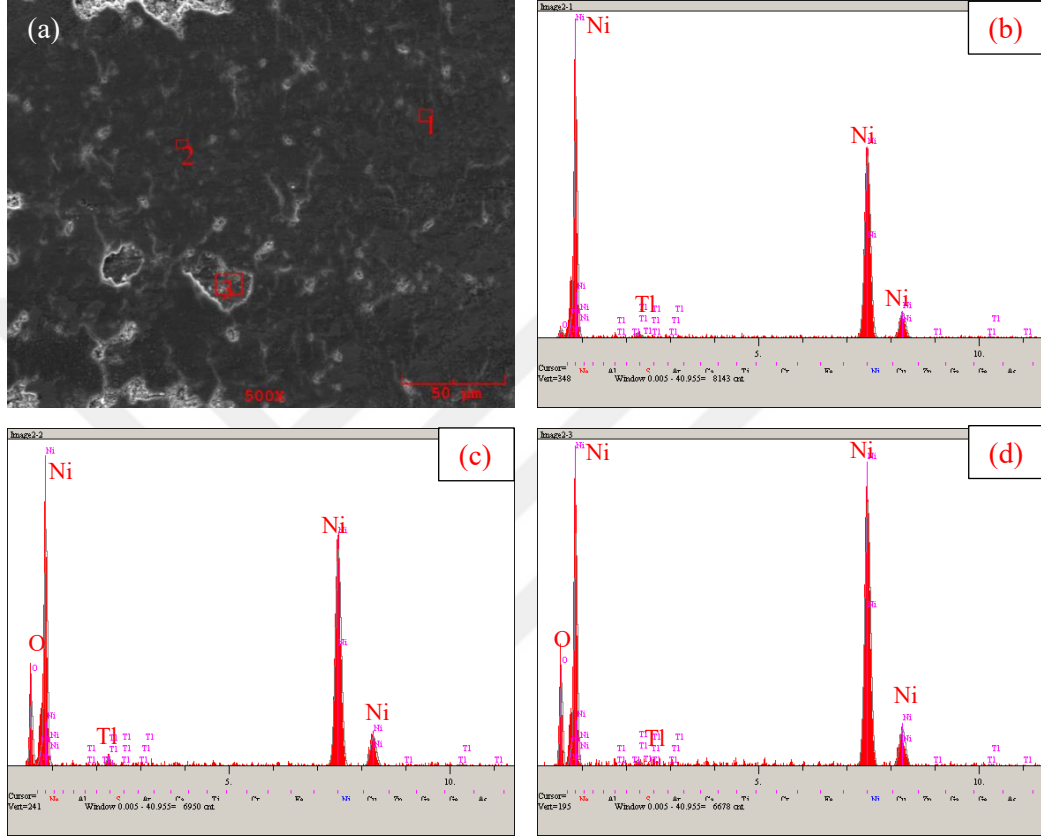
ortamındaki NaBH_4 miktarındaki değişime göre aşınan bölge alanı ele alındığında, %0,5 gr/lt NaBH_4 'den, %1,5 gr/lt NaBH_4 'e kadar azalırken, %2,0 gr/lt NaBH_4 içeren ortamda üretilen Ni-B kaplama için artmıştır. Bölüm 4.3'de açıklanan sertlik incelemeleri kısmında kristalin kaplamalar için sertliğin %1,5 gr/lt NaBH_4 'e kadar arttığı, bor miktarının artışıyla sonrasında sertlik değerinin korunduğu görölmektedir. Aşınan alanların büyüklüğü ve kaplama sertlik değerleri beraber ele alındığında, sonuçların paralellik gösterdiği görölmektedir. Kaplama ortamında % 0,5 gr/lt, % 1,0 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH_4 içeren kaplama için uygulanan bütün yükler altında mikro-abrasif aşınma belirtisi olan aşınma yönüne paralel çizilmeler görölmektedir. Uygulanan 5,0 N yükler için abrasif aşınmaya ilave olarak yorulma çatlakları oluşumu da meydana gelmiştir. 7,5 N yük uygulanması durumunda yorulma çatlaklarının birleştii ve kimi bölgelerde kalkmaların oluştuğu gözlemlenmiştir. %1,5 gr/lt NaBH_4 içeren ortamda üretilen kaplama için sadece parlatma (polishing) aşınma görölmektedir.



Şekil 4.44. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 NaBH₄ içeren ortamlarda elde edilen kristalin Ni-B kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.45.(a-d)'de ağırlıkça % 1,0 gr/lt NaBH₄ içeren ortamda üretilen kristalin Ni-B kaplamanın 5,0 N yük uygulayarak aşındırılan yüzeyinin (a) SEM görünütüsü ve (b-d)'de farklı bölgelerinden alınan EDS analizleri verilmiştir. İncelemeler neticesinde, ısıl işlemsiz Ni-B kaplamalara benzer şekilde Ni, O ve Ti elementlerine rastlanmıştır. Şekil 4.45. (a)'ya göre SEM mikroyapı görüntüsünde iki ayrı kontrast farkının mevcut olduğu görülmektedir. Şekil 4.45. (b)'de verilen (1) no'lu bölgenin EDS analizinde daha düşük miktarda oksijen mevcutken, Şekil 4.45. (c)'de verilen (2) numaralı bölgenin EDS analizinde artış görülmüştür. Şekil 4.45. (d)'de ise aşınma ürünlerinin yüzeyden kalktığı (3) numaralı alandan alınan analizlerde (2) numaralı bölgeden alınan

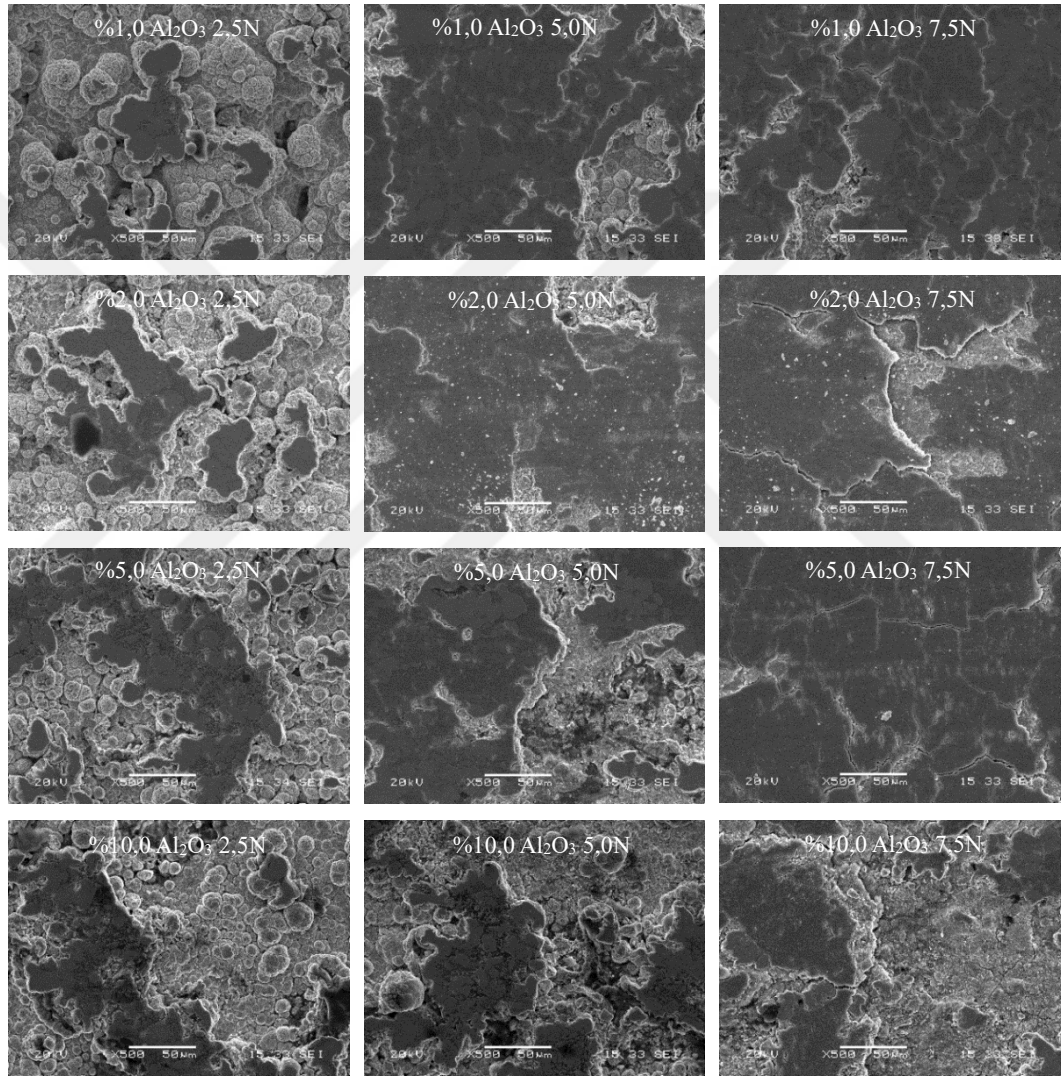
analizle aynıdır. Aşınma deneyleri esnasında oluşan aşınma ürünleri öncelikle taneler arası boşlukları doldurmakta ve sonrasında yüzeye sıvanmaktadır. Sıvanan ürünler zamanla karşı malzeme olan alümina bilyeye yapışarak aşınma bölgesinden ayrılmaktadır. Alümina bilyeden ayrılan aşınma ürünleri ise yüzeyde saptanamamıştır.



Şekil 4.45. Ağırlıkça % 1,0 NaBH₄ içeren ortamda kaplanan ve 5,0 N yük altında aşınma deneyine tabi tutulan kristalin Ni-B kaplamanın (a) aşınan bölgeden alınan yüzey SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri.

Ni-B-Al₂O₃ kaplamalara 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler uygulanarak yapılan aşınma deneyleri sonucunda oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.46.'da verilmektedir. Farklı oranlarda nano Al₂O₃ içeren banyo bileşimlerine sahip olan kaplamalara uygulanan aşınma deneylerinde uygulanan yükün artmasıyla aşınma derinliğinin arttığı, 2,5 N yükten itibaren öncelikle tepe kısımların aşınmaya başladığı, 5,0 N yük değerinde bu tepelerin aşınma miktarlarının büyüdüğü ve aşınma yüzeyinde görülen aşınmış bölgelerin derinleşerek birbirine yaklaştığı görülmektedir. 7,5 N yük değerinde aşınma derinliğinin çok daha fazla olduğu, aşınan bölgelerin birbirleriyle temaslarının sağlandığı, aşınma bölgelerinde yorulma çatlaklarının oluştuğu ve bu

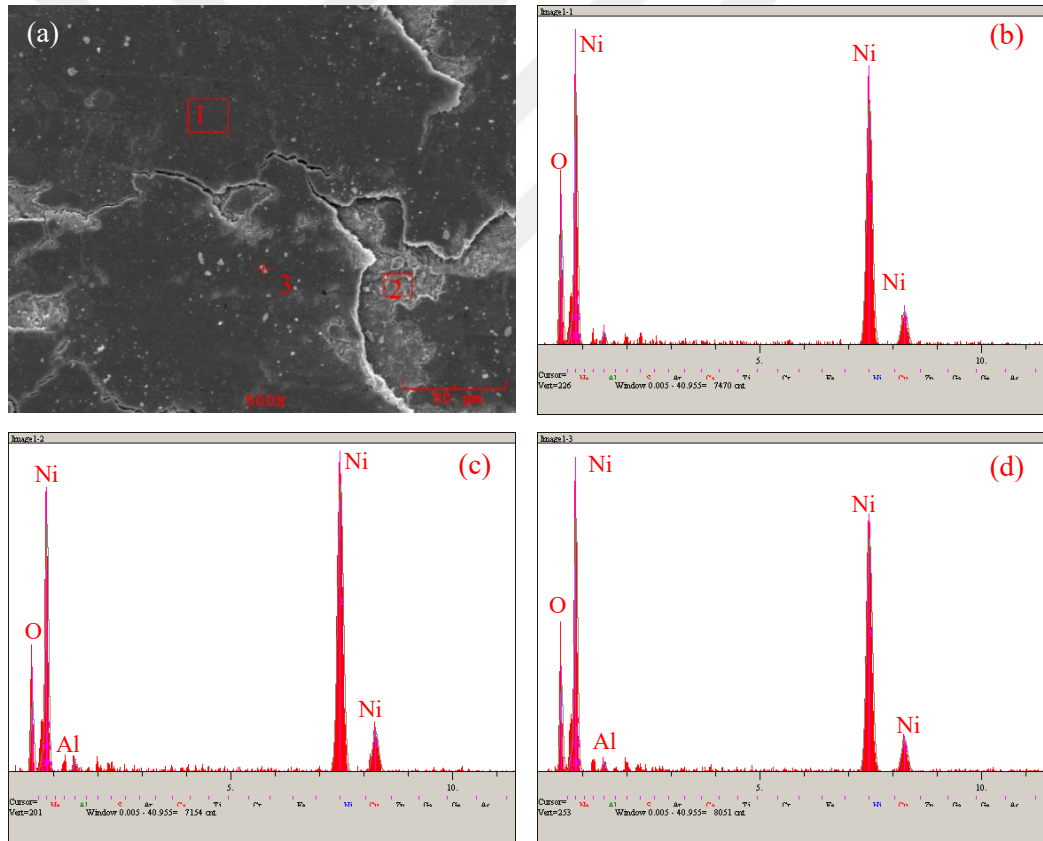
bölgelerde yüzeylerden tabaka şeklinde yorulmaya bağlı olarak kalkmaların (pull out) görüldüğü tespit edilmiştir. Artan nano Al_2O_3 miktarına bağlı olarak yorulma çatlakları sebebiyle oluşan kalkmalarda artış gözlemlenmiştir. Artan takviye fazı nano Al_2O_3 miktarıyla kaplama içerisinde oluşan gerilmelerin artış göstermesi ve bu bölgelerden çatlakların başlaması beklenen bir durumdur. Yapılan çalışma bu beklentiler doğrultusunda gerçekleşmiştir [99,202–204].



Şekil 4.46. Sırasıyla ağırlıkça % 1,0, %2,0, %5,0 ve %10,0 Al_2O_3 içeren ortamlarda elde edilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların, 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yükler altında yapılan aşınma deneyleri sonrasında oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri.

Ağırlıkça % 2,0 gr/lt nano Al_2O_3 ilave edilen ortamda üretilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamanın, 7,5 N yük uygulanarak aşındırılan yüzeyine ait SEM görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 4.47. (a-d)'de verilmiştir. EDS analizlerinde, aşınan yüzeyin Ni, O ve

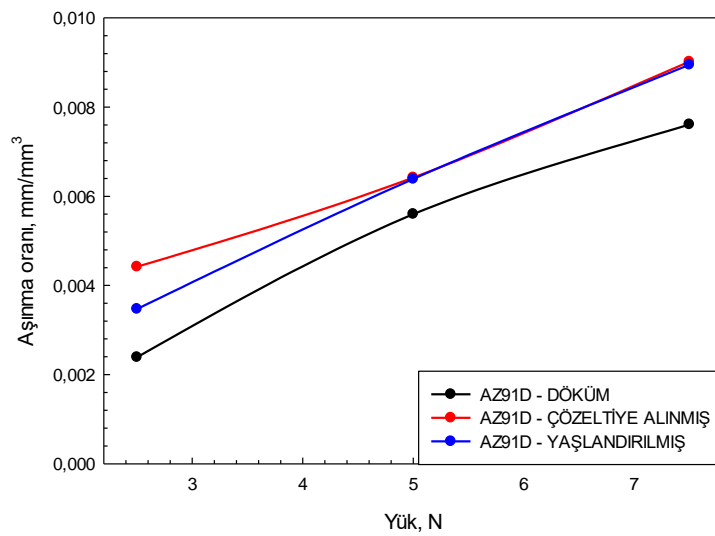
Tl elementlerine ilave olarak Al içerdiği görülmektedir. Ni-B kaplanan numunelerde karşı malzeme olarak Al_2O_3 bilye kullanılmasına rağmen EDS analizlerinde Al tespit edilememiş olup Ni-B- Al_2O_3 kaplamalarda görülme sebebi yapıya giren nano Al_2O_3 parçacıklarıdır. Şekil 4.47. (b-d) (1), (2) ve (3) bölgelerinin EDS analizlerinde oksijen miktarları incelendiğinde 3 bölgenin de aynı oranda oksijen içerdiği görülmektedir. Şekil 4.14.'de verilen nano Al_2O_3 ilave edilen ortamda elde edilen Ni-B kaplamaların yüzeyinden alınan EDS analizleri ile kıyaslandığında oksijen oranı aşınan yüzeylerde daha yüksektir. Bu nedenle aşınma deneyleri sırasında oksitlenmenin meydana geldiği söylenebilir. Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için yüzeyinde meydana gelen aşınmanın 2,5 N ve 5,0 N yükler için parlatma ve oksitleyici türde olduğu, 7,5 N için ise bu iki türe ilave olarak yorulma mekanizmasının da etkin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.47. Ağırlıkça % 2,0 Al_2O_3 içeren ortamda üretilen Ni-B- Al_2O_3 kaplama için 7,5 N yük uygulanarak elde edilen (a) SEM görüntüsü (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2 ve 3 bölgelerinden alınan EDS analizleri.

4.4.3. Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların aşınma dayanımları

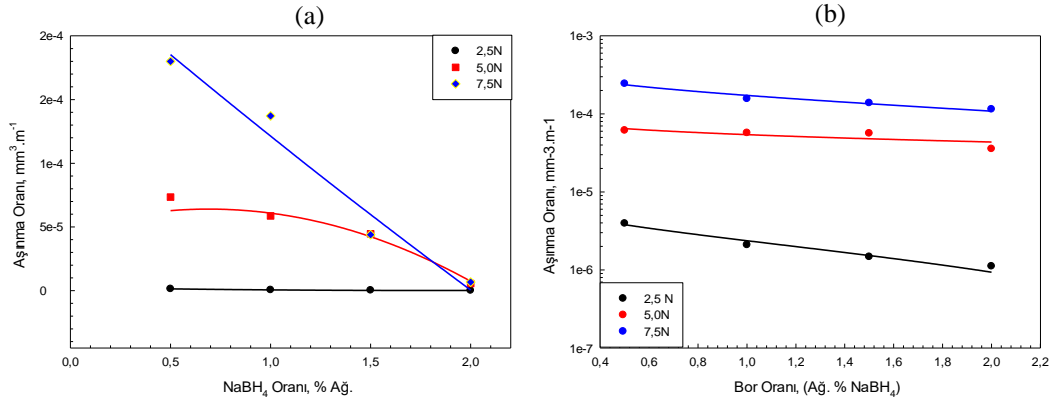
Döküm, çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış haldeki AZ91D alaşımları için aşınma oranları Tablo 3.5.'te detayları verilen eşitliklerle hesaplanmıştır. Uygulanan yüke göre aşınma oranının değişimi Şekil 4.48.'de verilmiştir. AZ91D alaşımının bütün halleri için artan yüke bağlı olarak aşınma oranı lineer bir artış göstermiştir. Bölüm 4.4.2.'de değinildiği üzere sert karşı malzeme ve karşı malzeme ile yüzey arasındaki sert parçacıklar yüzeyi çizmekte veya pulluklamaktadır. Artan yüke bağlı olarak yüzeydeki çizilme ve pulluklamanın artışı ile aşınma oranı da artış göstermiştir. AZ91D alaşımı için artan yüke bağlı olarak aşınma oranının lineer artış göstermesine diğer çalışmalarda da rastlanmıştır [188]. AZ91D alaşımının üç hali için aşınma oranları kıyaslandığında bütün yükler için döküm halindeki AZ91D alaşımı için en düşük aşınma oranı gözlemlenmiştir. Uygulanan 2,5 N yük değeri için çözeltiliye alınmış AZ91D alaşımında en yüksek aşınma oranı görülmüştür. 5,0 ve 7,5 N yük değerleri içinse çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış AZ91D alaşımlarında çok yakın aşınma oranları görülmektedir. Aşınma oranı-sertlik arasındaki ilişkiyi inceleyen çalışmalarda genellikle sertlikteki artışın aşınma oranını azalttığı bildirilmektedir. AZ91D alaşımı için yaşlandırılmış halde en yüksek sertlik değerine ulaşılmasına rağmen döküm hali için en düşük aşınma oranı belirlenmiştir.



Şekil 4.48. Döküm, çözeltiliye alınmış ve yaşlandırılmış haldeki AZ91D alaşımları için aşınma oranının uygulanan yüke göre değişimi.

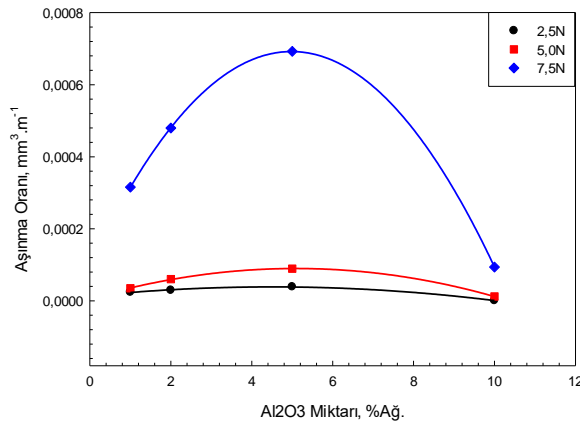
Ni-B kaplamaların en önemli avantajlarından birisi sahip olduğu yüksek aşınma dayanımıdır [129]. Birçok araştırmacı farklı altlık malzemelere kaplanan Ni-B kaplamaların aşınma oranlarını incelemiştir [94,195]. İncelemelerde aşınma oranı EN 1007-13:2008 standardına göre ağırlık kaybı hesaplanarak yapılmıştır. Ancak, ağırlık kaybı yönteminin Ni-B kaplamalara uygulanmasında bir takım zorluklar vardır. Ni-B kaplamalar, detayları Bölüm 4.1’de verilen, yükselteleri birbirinden farklı kolonsal tanelerden oluşan bir morfolojiye sahiptir. Öncelikle yüksekliği fazla olan heterojen taneler aşınarak düşük yükseltiyeye sahip tanelerle aynı yüksekliğe gelmektedir. Aşınma deneylerinde aşınma miktarının düşük olması durumunda sadece heterojen tanelerin aşınması neticesinde bölgesel izler açığa çıkmaktadır. Daha fazla aşınma olması durumunda bütün tanelerde aşınma gerçekleşerek aşınma kanalı (wear scar) oluşmaktadır. Bu sürede yüzeyden kalkan aşınma ürünleri kolonsal tanelerin arasındaki boşluklara yerleşmektedir. Ayrıca Bölüm 4.4.2’de de değinildiği üzere meydana gelen aşınma neticesinde kaplama yüzeyinde oksidasyon da meydana gelmekte ve ağırlıkta artış meydana getirmektedir. Meydana gelen oksidasyon ağırlık ölçümlerinde yanılmalara neden olabilmektedir. Bu nedenlerle aşınma oranlarının belirlenmesinde ağırlık kaybı yöntemi kullanılamamış olup, aşınan bölgelerden alınan yüzey ve kesit görüntüleri, 3-boyutlu profilometre ile alınan aşınma derinlik değerleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Şekil 4.49. (a) ve (b)’de sırasıyla ısıtılmış ve kristalin Ni-B kaplamalar için uygulanan yüke ve kaplama ortamındaki bor oranına bağlı olarak aşınma oranındaki değişim görülmektedir. Sonuçlara göre uygulanan yükte meydana gelen artış, aşınma oranında da artış meydana getirmektedir. Kuru sürtünme deneylerinde aşınma oranı-uygulanan yük arasında genellikle benzer sonuçlara rastlanılmaktadır [205]. Bor oranındaki artışa bağlı olarak aşınma oranları incelendiğinde, bütün yük değerleri için artan bor oranı ile aşınma oranının düştüğü görülmektedir. Sonuçlar sertlik ölçüm sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde, benzerlikler göze çarpmaktadır. Birçok çalışmada sertlikte meydana gelen artışla beraber aşınma dayanımının arttığı ortaya konulmuştur [206]. Isıtılmış numuneler için de artan bor oranı ile aşınma oranında azalma görülmektedir. Ancak ısıtılmamış numunelerden farklı olarak uygulanan yüke bağlı aşınma oranları arasındaki fark daha düşüktür. Ayrıca ısıtılmamış numunelerde bor oranı arttıkça

uygulanan yüke bağlı aşınma oranları arasındaki fark azalmasına rağmen, kristalin numuneler için sabit kalmıştır.



Şekil 4.49. (a) ısıt işlemsiz ve (b) kristalin Ni-B kaplamalar için uygulanan yüke ve kaplama ortamındaki bor oranına bağlı olarak aşınma oranındaki değişim.

Ni-B kaplama banyolarına nano Al_2O_3 ilavesi ile elde edilen Ni-B- Al_2O_3 nanokompozit kaplamaların aşınma oranları 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yük değerleri için incelenmiştir. Şekil 4.50.'de verilen aşınma oranı-uygulanan yük grafiklerine göre kaplama ortamına ağırlıkça %5,0 gr/lt'ye kadar ilave edilen nano alümina bütün uygulanan yük değerleri için aşınma oranında artışa neden olurken, %10,0 gr/lt için ise aşınma oranında bütün yükler için şiddetli bir düşüş meydana gelmektedir. Elektrolitik kaplamalara Al_2O_3 gibi sert parçacıkların ilavesinin aşınma dayanımını arttırdığından bahsedilmiştir [177,207]. Ancak bu çalışmada ağ. % 5,0 gr/lt Al_2O_3 ilavesine kadar aşınma oranlarında belirgin artış gözlenirken, % 10 gr/lt Al_2O_3 ilavesi ile düşüş görülmüştür. Bu durum Bölüm 4.2.'de ele alınan aşınma mekanizmaları göz önüne alınarak incelendiğinde, ısıt işlemsiz Ni-B kaplamalar için yüzeyde mikro abrasif, parlatici ve oksitleyici bir aşınma olduğu görülmektedir. Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için ısıt işlemsiz Ni-B kaplamalardan farklı olarak artan yükle beraber yorulma çatlakları oluşumu meydana gelmekte ve aşınma ürünlerinin oluşturduğu çatlaklar birleşerek laminasyona sebep olmaktadır. Ni-B kaplamalarda aşınma ürünleri yüzeye sıvanırken, Ni-B- Al_2O_3 kaplamalarda aşınma ürünleri yüzeyden ayrılmakta ve sonuçta aşınma oranında bir artış gerçekleşmektedir. Ağ. %10,0 gr/lt Al_2O_3 içeren kaplamalarda bahsedilen türde çatlaklar veya laminasyonlar oluşmaması neticesinde aşınma oranında da düşüş görülmüştür.



Şekil 4.50. Kaplama ortamına ağırlıkça 0 gr/lit, 1,0 gr/lit, 2,0 gr/lit, 5,0 gr/lit ve 10,0 gr/lit nano Al₂O₃ ilave edilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamalar için 2,5 N, 5,0 N ve 7,5 N yük değerlerinde aşınma oranları.

4.5. Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ Kaplamaların Korozyon Özellikleri

Kaplama banyosuna farklı miktarlarda NaBH₄ ilave edilerek üretilen Ni-B kaplamaların korozyon özelliklerinin incelenmesi; 0,1 M NaCl içeren korozif ortamda, potansiyodinamik ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle yapılmıştır. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan E_{kor} ve i_{kor} değerleri kaplamaların korozyona karşı direncinin belirlenmesinde önemli parametrelerdir. Yüksek E_{kor} ve düşük i_{kor} değerlerine sahip olan bir kaplama yüksek kompaktlıkta ve iyi korozyon direncine sahiptir [208]. Tablo 4.5'te Ni-B kaplamaların Tafel ekstrapolasyon sonuçlarından elde edilen değerler verilmektedir. Kaplama banyosuna ağırlıkça % 0,5 gr/lit NaBH₄ ilave edilmiş ortamda elde edilen kaplama için en yüksek i_{kor} değeri hesaplanırken (596,0 µA), % 1,0 gr/lit NaBH₄ içeren için en düşük değer hesaplanmıştır (27,70 µA). % 1,5 gr/lit ve % 2,0 gr/lit NaBH₄ ilavesi için akım değeri ilave edilen miktara bağlı olarak artış göstermektedir (% 1,5 gr/lit için 63,80 µA ve % 2,0 gr/lit için 234,0 µA). Alkali Ni-B banyolarına % 2,0 gr/lit'den daha fazla oranda NaBH₄ ilave edilmesi kaplama banyosunda bozulmaya neden olmaktadır [133]. Kaplamanın amorflik oranı için kaplama bileşiminde bulunan NaBH₄ miktarı önemlidir. NaBH₄'ün kaplama banyosuna ağırlıkça % 1,0 gr/lit'ye kadar ilave edilmesi ile kaplama tabakasının amorfliği artmaktadır [209]. Artan amorfliğe bağlı olarak korozyon dayanımı artış göstermiş ve % 1,0 gr/lit için en yüksek değeri almıştır. Daha

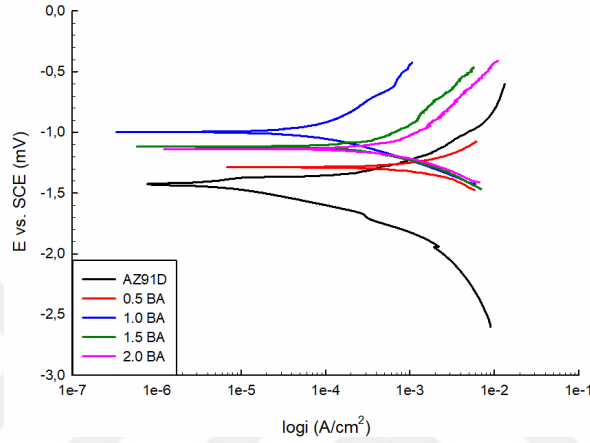
yüksek miktarlarda NaBH_4 ilavesi kaplama işlemi esnasında bozulmalar meydana getirerek korozyon dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir.

Tablo 4.5. NaCl çözeltisi ortamında ağırlıkça % 0,5 gr/lt, %1,0 gr/lt, %1,5 gr/lt ve %2,0 gr/lt NaBH_4 içeren banyolarda elde edilen Ni-B kaplamalar için potansiyodinamik polarizasyon sonuçları.

Kaplama	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	E_{corr}/V	$\beta_a/\text{V.dec}^{-1}$	$\beta_c/\text{V.dec}^{-1}$
AZ91D	8650	-1,300	4,121	3,737
0,5	596,0	-1,290	382,4e-3	327,3e-3
1,0	27,70	-0,997	279,4e-3	215,2e-3
1,5	63,80	-1,140	209,0e-3	132,4e-3
2,0	234,0	-1,561	613,0e-3	1,577

Şekil 4.51.'de çözütiye alınmış haldeki AZ91D alaşımı ve değişik miktarlarda NaBH_4 içeren ortamlarda üretilen Ni-B kaplamalara ait Tafel eğrileri verilmiştir. Tafel eğrilerinde katodik polarizasyon eğrisi çözünmüş oksijen sebebi ile oluşurken, anodik polarizasyon eğrisi incelenen malzemenin korozyon dayanımıyla ilgilidir [153]. Eğriler incelendiğinde hiçbir numune için pasif bölgeye rastlanılamamıştır. Bölüm 4.1.'de Ni-B kaplamaların kolonsal tanelerden oluşan bir mikroyapıda olduğu belirtilmektedir. Kolonsal tanelerin oluşturduğu mikroyapıdaki boşluklar Ni ve alaşımlarında sıklıkla görülen sürekli bir pasif tabakanın oluşumunu engellemektedir [210,211]. Kimyasal bileşim açısından Ni-B kaplamalar homojen yapıda olmayıp, bileşiminde bulunan B ve Tl elementleri kaplamanın farklı bölgelerinde farklı oranlarda bulunmaktadır. Bölgesel bileşim farklılığı nedeniyle oluşan potansiyel fark galvanik korozyon oluşumuna neden olmakta ve farklı bölgelerde farklı hızlarda çözünme gerçekleşmektedir [97,154,155,212]. Bölüm 4.2.'de Ni-B kaplamaların, kaplama ortamının NaBH_4 içeriğine göre yapısında bulunan faz ve bileşiklerin oranlarının değiştiğinden söz edilmiştir. Ni-B kaplamaların Tafel eğrilerinde farklılık görülmesindeki sebeplerden bir tanesi de sahip oldukları farklı kompozisyonlardır. Kristalin Ni-B kaplamaların korozyon deneyleri kristalizasyon işleminin birtakım olumsuz yönleri nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Kristalizasyon işlemi esnasında Ni-B kaplama tabakasında mikro çatlaklar meydana gelmektedir. Oluşan çatlaklar korozyon ortamıyla altlık malzemenin temasını sağlamak ve Ni-B ile AZ91D alaşımı arasında galvanik çift açığa çıkartmaktadır. Bu sebeple deneyler esnasında kaplama tabakası yüzeyden kalkarak doğru ölçümler alınmasını engellemektedir. Diğer bir

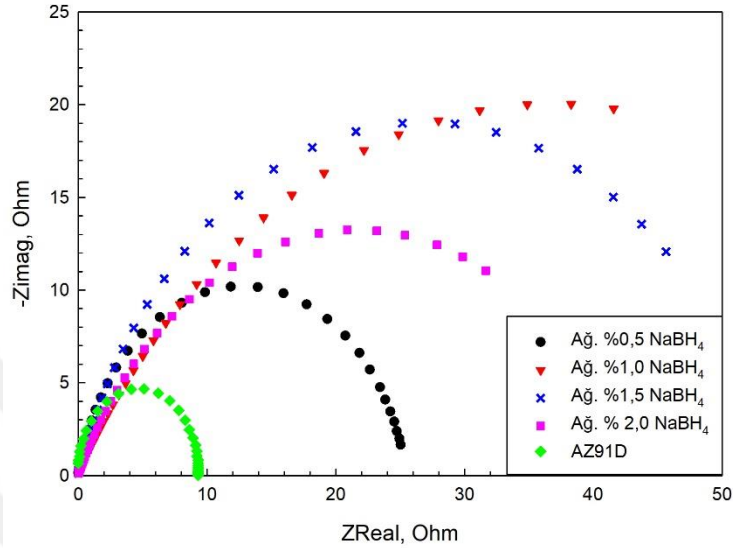
önemli sebep kristalizasyon sonucunda açığa çıkan fazların ve bileşiklerin farklı elektronegatifliğidir. Ni-B kaplamaların kristalizasyon işlemi sonucunda Ni, Ni₂B ve Ni₃B faz ve bileşiklerinden oluşan bir kompozit yapıya sahip olduğundan Bölüm 4.2.'de bahsedilmiştir. Farklı elektronegatiflikteki faz ve bileşikler korozyon deneylerinde galvanik çift oluşturarak kaplamaların korozyon dayanımını düşürmektedir.



Şekil 4.51. Sırasıyla ağırlıkça % 0,5 gr/lit, % 1,0 gr/lit, % 1,5 gr/lit ve % 2,0 gr/lit NaBH₄ içeren, kaplanmış haldeki Ni-B kaplamaların ve AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamındaki tafel eğrileri.

Korozyon dayanımı incelemelerinde kullanılan diğer bir araç Nyquist eğrileridir. Nyquist eğrilerindeki kapasitif çevrimin çapı genellikle korozyon hızı ile ters orantılı davranış göstermektedir. Diğer bir ifadeyle büyük bir kapasitif çevrim çapına sahip malzeme daha yüksek korozyon dayanımına sahiptir [213,214]. Şekil 4.52. farklı miktarlarda NaBH₄ içeren banyolarda üretilen Ni-B kaplamalara ait Nyquist diyagramlarını göstermektedir. Kapasitif çevrimin şekli incelendiğinde bütün kaplanmış numunelerde sadece bir yarım daire oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. Oluşan eğrilerin şekilleri benzerlik gösteren malzemeler için aynı tür korozyon mekanizmasının mevcut olduğu kabul edilmektedir [215,216]. Eğrilerin çapının farklı olması korozyon hızının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.51.'de verilen Tafel eğrileri ile Nyquist eğrileri beraber ele alındığında iki eğrinin birbirini doğruladığı görülmektedir. Her iki grafikte de de ağırlıkça % 1,0 gr/lit NaBH₄ içeren banyoda üretilen Ni-B kaplama en yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Kaplamanın kalitesinin incelenmesinde de Nyquist diyagramları göz önüne alınarak değerlendirme yapılabilmektedir. Tek yarım dairelik kapasitanslar incelenen

kaplamamın kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [217]. Bütün kaplamalar için elde edilen tek yarım dairelik kapasitans eğrileri göz önüne alındığında kaplama kalitesinin iyi olduğu sonucu çıkarılmaktadır.



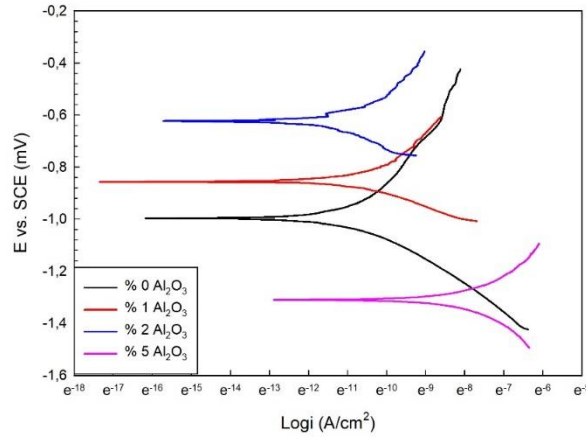
Şekil 4.52. Ağırlıkça % 0,5 gr/lit, %1,0 gr/lit, %1,5 gr/lit ve %2,0 gr/lit NaBH_4 içeren banyolarda Ni-B kaplanan AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamında yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları.

Kaplama banyosuna ilave edilen nano alümina miktarının elektrokimyasal özelliklere etkisi de Tafel ve Nyquist eğrileri vasıtasıyla incelenmiştir. Tablo 4.6.'de verilen Tafel ekstrapolasyon sonuçları, sırasıyla Şekil 4.53. ve Şekil 4.54.'de verilen Tafel ve Nyquist eğrileri, Ni-B kaplamalara ilave edilen nano Al_2O_3 'ün belirli bir miktar için korozyon dayanımını arttırdığını göstermektedir. Ağırlıkça %1,0 gr/lit nano Al_2O_3 ilavesi i_{kor} ve E_{kor} 'un sırasıyla $27,70 \mu\text{A}$ ve $-0,997 \text{ V}$ değerlerinden $22,10 \mu\text{A}$ ve $-0,856 \text{ V}$ değerlerine düşmesine neden olmuştur. Ağırlıkça nano Al_2O_3 'ün % 2,0 gr/lit'ye çıkması durumunda ise i_{kor} değeri artış göstererek $50,20 \mu\text{A}$ değerine ulaşırken E_{kor} ise düşmeye devam ederek $-0,623 \text{ V}$ değeri açığa çıkmıştır. Ağırlıkça % 5,0 gr/lit ilavesi ise i_{kor} ve E_{kor} değerlerini olumsuz etkilemiş, yaklaşık olarak AZ91D alaşımı ile yaklaşık korozyon değerlerine sahip olmasına neden olmuştur. Sonuçlara göre kaplama ortamına ilave edilen nano Al_2O_3 %2,0 gr/lit'ye kadar korozyon dayanımı üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Ni-B kaplamaların kolonsal taneleri arasında bulunan boşlukların korozyon ortamının altlık malzeme ile daha çabuk temas etmesine neden olabildiği bilinmektedir [97,208]. Taneler arası boşlukları doldurarak altlık malzeme

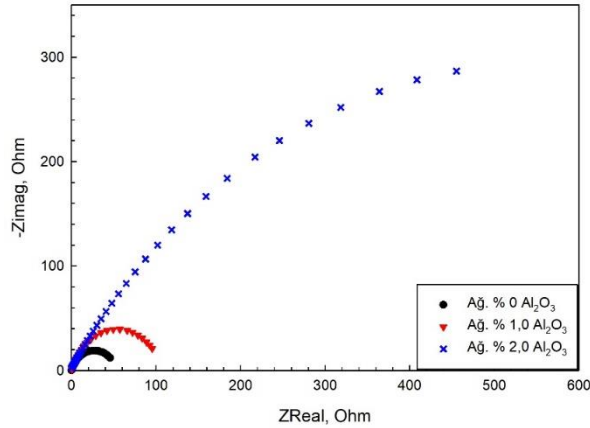
ile teması engellemesi veya daha ince bir tane yapısı oluşmasını sağlayan çekirdeklendirici etkisi nano Al_2O_3 ilavesinde korozyon dayanımını artırma nedenleri olarak görülmektedir [186,216]. %5,0 gr/lit ve %10,0 gr/lit Al_2O_3 ilavesi ile üretilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamalarda deney esnasında kaplama tabakasının hızlı bir şekilde yüzeyden kalktığı görülmüştür. Daha önceki Bölüm 4.1.1.'de SEM incelemelerinde de bahsedildiği üzere, artan nano Al_2O_3 yapıda topaklanmaların oluşmasına neden olmaktadır. Yapının içerdiği topaklanma gibi süreksizlikler korozyon dayanımında düşüşe neden olmaktadır [218,219].

Tablo 4.6. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lit, %2,0 gr/lit ve %5,0 gr/lit nano Al_2O_3 içeren banyolarda elde edilen Ni-B kaplamalar için potansiyodinamik polarizasyon sonuçları.

Nano Al_2O_3 % Ağı.	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	E_{corr}/V	$\beta_a/\text{V.dec}^{-1}$	$\beta_c/\text{V.dec}^{-1}$
Katkısız	27,70	-0,997	$279,4e^{-3}$	$215,2e^{-3}$
1,0	22,10	-0,856	$233,1e^{-3}$	$121,1e^{-3}$
2,0	50,20	-0,623	$520,0e^{-3}$	$674,4e^{-3}$
5,0	969,0	-1,310	$450,0e^{-3}$	$450,0 e^{-3}$



Şekil 4.53. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lit, %2,0 gr/lit ve %5,0 gr/lit nano Al_2O_3 içeren banyolarda elde edilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamaların ve AZ91D alaşımının 0,1 M NaCl ortamındaki tafel eğrileri.



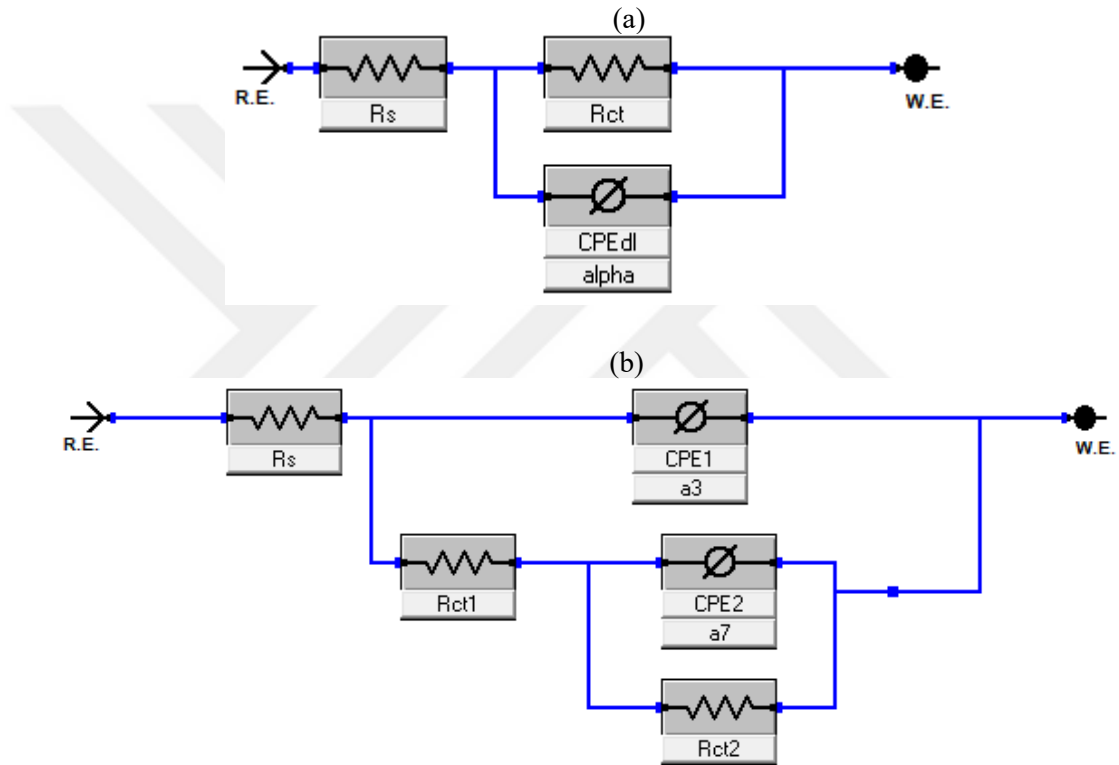
Şekil 4.54. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında katkısız, ağırlıkça %1,0 gr/lit ve %2,0 gr/lit nano Al₂O₃ içeren banyolarda elde edilen Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların Nyquist eğrileri.

Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ kaplamaların elektrokimyasal reaksiyona dayalı eş devre modellenmesinde kullanılan elektriksel eş devre modelleri sırasıyla Şekil 4.55. (a-b)'de verilmiştir. Tek bir kapasitif çevrim içeren kaplamalar için en yaygın olarak Randles elektriksel eş devresi kullanılmaktadır [220]. Önerilen modelde korozyon deneylerinin gerçekleştirildiği 0,1 M NaCl çözeltisinin direnci R_s ve kaplamanın polarizasyon direnci R_{ct} ile temsil edilmektedir. Polarizasyon direncinin (R_{ct}) yüksek olması, korozyon dayanımının da yüksek olduğunu göstermektedir [221]. Tablo 4.7.'de verilen empedans parametre değerlerine göre kaplama banyosuna ağırlıkça %1,0 gr/lit NaBH₄ ilave edilen ortamda elde edilen Ni-B kaplama için en yüksek R_{ct} değeri elde edilmiştir. Daha fazla oranda NaBH₄ ilavesi yapılan ortamlarda üretilen kaplamalar için ise R_{ct} değerinde düşüş görülmektedir. Devrede R_{ct} direncine paralel sabit faz elementi (CPE_1) ilave edilmiştir. CPE_1 genellikle kaplama tabasının homojensizliğinin sebep olduğu, kaplama tabakası/çözelti ara yüzeyindeki elektriksel çift katmanın ideal olmayan kapasitif davranışı sebebiyle kullanılmaktadır. CPE_1 'nin empedans değeri aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n} \quad (4.1)$$

Denklemden C zamana bağlı sabit ($s^{-n} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), j sanal sayı ($j=(-1)^{1/2}$), ω ; açısal gerilim (rad^{-1}) ve n yüzey homojensizliğini ifade eden CPE üssüdür (rad/sn) [222–

224]. Kaplama ortamına Nano Al_2O_3 ilave edilmesiyle elde edilen Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.55. (b)'de verilmiştir. 4.55. (a)'da Ni-B kaplamalar için verilen devreye ilave olarak R_1 direncine seri ve kendi aralarında ise paralel olarak bağlı olan R_{ct2} ve CPE_2 elemanları devrede mevcuttur. R_{ct2} nano Al_2O_3 parçacıklarının yapıya ilave edilmesi sebebiyle kaplama içerisinde oluşan ek direnci ifade etmektedir. CPE_2 de kaplamada mevcut olan poroziteler için ilave edilmiştir. Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 için empedans verilerinden elde edilen değerler Tablo 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.55. 0,1 M NaCl çözeltisi ortamında (a) Ni-B ve (b) Ni-B- Al_2O_3 kaplamalar için uygulanan elektriksel eşdeğer devre modelleri.

Tablo 4. 7. 0,1 M NaCl ortamında Ni-B ve Ni-B- Al_2O_3 kaplamalara uygulanan elektriksel eşdevre modelleriyle elde edilen empedans parametre değerleri.

Kaplama	$R_s(\Omega)$	$CPE_1(\Omega^{-1}S^n)$	$R_{ct1}(\Omega)$	$CPE_2(\Omega^{-1}S^n)$	$R_{ct2}(\Omega)$
Ni-B (%0,5 NaBH_4)	$2,56E^{+01}$	$7,71E^{-05}$	$9,72E^{+01}$	-	-
Ni-B (%1,0 NaBH_4)	53,94	$2,24 E^{-03}$	93,69	-	-
Ni-B (%1,5 NaBH_4)	73,95	$8,06E^{-04}$	93,71	-	-
Ni-B (%2,0 NaBH_4)	43,34	$6,08E^{-04}$	85,96	-	-
Ni-B- Al_2O_3 (%1,0 Al_2O_3)	97,44	$2,89E^{-08}$	$1,65E^{-03}$	$8,04E^{-05}$	106,2
Ni-B- Al_2O_3 (%2,0 Al_2O_3)	$8,50E^{-05}$	$4,00E^{-15}$	148,7	$8,98E^{-05}$	$1,10E^{-05}$

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, magnezyum alaşımları arasında yaygın olarak kullanılan AZ91D alaşımının yüzeyinde Ni-B ve Ni-B-Al₂O₃ esaslı kaplamalar üretilerek, değişen parametrelere bağlı olarak yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekildedir:

- AZ91D alaşımının içerdiği faz dağılımlarında dolayı, akımsız Ni-B kaplama işleminde birtakım zorluklar mevcuttur. İşlem öncesinde yapılacak ön işlemler AZ91D alaşımının başarıyla Ni-B kaplanmasını mümkün kılabilir.
- Üretilen kaplamaların kesit görüntülerine göre kaplama işlemi sonucunda Ni-P ve Ni-B veya Ni-B-Al₂O₃'den oluşan bir çift kaplama tabakası açığa çıkmaktadır. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak oluşan kaplama tabakasının kalınlığı, lineer bir artış göstermektedir. 90 °C sıcaklıkta 1 saat süre için yapılan işlem sonucunda yaklaşık 17 µm kalınlıkta bir kaplama tabakası meydana gelmektedir.
- Mikroyapı incelemelerine göre oluşan kaplama tabakası yüzeyden karnabahar, kesit görüntülerinde ise tüy-benzeri bir görünüme sahip olmaktadır. Kaplama yapısı sürekli ve yoğun bir yapıda olup porozite, çatlak, inklüzyon gibi hatalar içermemektedir.
- Kaplama ortamına ilave edilen bor ve nano alümina miktarları, tane boyutu üzerinde etkili olmaktadır. Buna göre artan bor ilavesinin miktarına bağlı olarak kaplamaların tane boyutu da artış göstermektedir.
- Kaplamaların ortalama pürüzlülük değerleri ilave edilen bor oranıyla önce düşüş gösterirken sonrasında artışa neden olmuştur. Nano Al₂O₃ için ise ağırlık %5 gr/lt'ye kadar ilave edilmesi ile, R_a değeri artış göstermekteyken, bu değer üzerinde sabit kalmaktadır.

- Faz analizlerine göre Ni-B kaplamalar üretildiği hali ile amorf ve nano kristalin fazlardan oluşmaktadır. Yapılan kristalizasyon ısı işlemi ile yapıda Ni, Ni₃B ve Ni₂B fazları açığa çıkmaktadır. Düşük bor oranı (Ağ. %0,5 NaBH₄) için yapıda Ni fazı ve Ni₃B bileşiği etkin olurken, artan bor oranıyla Ni₃B ve Ni₂B bileşikleri etkin hale gelmeye başlamaktadır. İlave edilen nano alümina miktarının artışı kristalit boyutunda azalmaya neden olmaktadır.
- Isıl işlem uygulanmayan kaplamalar için ilave edilen bor miktarının artmasıyla, ölçülen sertlik değeri de artış göstermiştir. 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle uygulanan ısı işlemlerle sertlik değerinde bütün bileşimler için artış meydana gelmiştir. ağ. %1,5 gr/lt'ye kadar ilave edilen NaBH₄ kristalin kaplamalarda sertliği arttırmaktadır. ağ. %1,0 gr/lt'e kadar nano alümina ilavesi ile sertlik artış gösterirken daha fazla oranda ilave önemli bir değişime neden olmamıştır.
- Farklı yükler altında yapılan aşınma deneylerinde artan yük değerleri ile bütün bileşimler için ortalama sürtünme katsayısı değerinde artış gözlemlenmiştir. Deneyler esnasında artan yük ve mesafeye bağlı olarak aşınma gerçek temas alanı artmakta ve buna bağlı olarak ortalama sürtünme katsayısı da artmaktadır. Artan bor oranı ile ortalama sürtünme katsayısı düşüş göstermektedir. İlave edilen nano alümina uygulanan yüke karşı direnci arttırmakta ve buna bağlı olarak sürtünme katsayısı da artış göstermektedir.
- Kaplanmış haldeki Ni-B kaplamalar için mikro abrasif, oksidatif ve parlatıcı türde bir aşınma mekanizması belirlenmiştir. Yapılan kristalizasyon işlemi ile ısı işlemisiz numunelerde görülen aşınma türlerine ilave olarak, artan yük için yorulma çatlakları oluşmakta ve çatlaklar ilerleyerek yüzeye sıvayan aşınma ürünlerinin laminasyona uğrayarak yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Alümina katkılı kaplamalar için de benzer aşınma türlerine ilave olarak artan yüklerle beraber yorulma çatlakları görülmüştür.
- Kaplama ortamına ilave edilen bor ve nano Al₂O₃ miktarı korozyon dayanımı üzerinde etkili olmaktadır. Tafel ve Nyquist eğrileri ve Tafel ekstrapolasyonu sonuçlarına göre Ni-B kaplamalar için en iyi korozyon dayanımının ağ. %1,0 gr/lt NaBH₄ ve Ni-B-Al₂O₃ ağ. %2,0 ilave edilen ortamda üretilen kaplama en yüksek korozyon dayanımını göstermektedir.

Yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde konu üzerinde birçok farklı çalışmanın daha yapılabileceği ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda aşağıdaki gibi çalışmalarla konu zenginleştirilebilir;

- Magnezyum esaslı farklı altlık malzemeler kullanılarak kaplama özelliklerinin incelenmesi yapılabilir.
- Nano Al_2O_3 'den farklı özelliklere sahip nano ilaveler yapılarak Ni-B kaplamalara etkileri incelenebilir.
- Ni-B kaplamaların özelliklerinin daha detaylı incelenmesi için X-ışınları foto elektron spektroskopisi, ışınma-deşarj optik emisyon spektroskopisi, geçirim elektron mikroskobu incelemeleri yapılabilir.
- Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde ısıtma işlemleri yapılarak özellikler üzerindeki etkisi araştırılabilir.
- Kaplamaların oksidasyon özellikleri araştırılabilir.
- Farklı yağlayıcı ortamlarda aşınma deneyleri yapılabilir.
- Farklı ortamlarda korozyon deneyleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Liu, W., Liu, X., Tang, C., Yao, W., Xiao, Y., Liu, X., Microstructure and texture evolution in LZ91 magnesium alloy during cold rolling. *Journal Of Magnesium And Alloys*, 6(1), 77-82, 2018.
- [2] Raj, R.V., N., R., Unnithan, R.S., Krishnan, G.R., The characteristics study of HVOF coated AZ91D magnesium alloy with silicon carbide and stainless steel. *AIP Conference Proceedings*, 2105(1), 020024, 2019.
- [3] Zheng, T., Hu, Y., Pan, F., Zhang, Y., Tang, A., Fabrication of corrosion-resistant superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step electrodeposition method. *Journal Of Magnesium And Alloys*, 7(2), 193-202, 2019.
- [4] Zhang, D., Peng, F., Tan, J., Liu, X., In-situ growth of layered double hydroxide films on biomedical magnesium alloy by transforming metal oxyhydroxide. *Applied Surface Science*, 496, 143690, 2019.
- [5] Li, H., Lu, S., Qin, W., Han, L., Wu, X., Improving the wear properties of AZ31 magnesium alloy under vacuum low-temperature condition by plasma electrolytic oxidation coating. *Acta Astronautica*, 116, 126-131, 2015.
- [6] Davis, J.R., *Alloying: Understanding the Basics.*, ASM International, ss., 658, 2001.
- [7] Rubshtein, A.P., Gao, K., Vladimirov, A.B., Plotnikov, S.A., Zhang, B., Zhang, J., Structure, wear and corrosion behaviours of Cr–Al–C and multilayer [Cr–Al–C/a-C]_n coatings fabricated by physical vapour deposition and plasma-assisted chemical vapour deposition techniques. *Surface And Coatings Technology*, 377, 124912, 2019.
- [8] Jayaraj, J., Rajesh, K.R., Amruth Raj, S., Srinivasan, A., Ananthakumar, S., Dhaipule, N.G.K., Kalpathy, S.K., Pillai, U.T.S., Mudali, U.K., Investigation on the corrosion behavior of lanthanum phosphate coatings on AZ31 Mg alloy obtained through chemical conversion technique. *Journal Of Alloys And Compounds*, 784, 1162-1174, 2019.
- [9] Kanani, N., Kanani, N. Chapter 2 - Materials that can be Electroplated *Science Direct Elsevier Oxford* 01 Ocak 2004.

- [10] Sukackienė, Z., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., Jasulaitienė, V., Balčiūnaitė, A., Naujokaitis, A., Norkus, E., Electroless deposition of CoBW coatings using morpholine borane as a reducing agent. *Thin Solid Films*, 636, 425-430, 2017.
- [11] Vitry, V., Bonin, L., Formation and characterization of multilayers borohydride and hypophosphite reduced electroless nickel deposits. *Electrochimica Acta*, 243, 7-17, 2017.
- [12] Gray, J.E., Luan, B., Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 336(1–2), 88-113, 2002.
- [13] Thakur, A., Gharde, S., Kandasubramanian, B., Electroless nickel fabrication on surface modified magnesium substrates. *Defence Technology*, 15(4), 636-644, 2019.
- [14] Friedrich, H.E., Mordike, B.L., *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications.*, Springer Science & Business Media,ss.,696, 2006.
- [15] Moosbrugger, C., *Engineering Properties of Magnesium Alloys.*, ASM International,ss.,191, 2017.
- [16] Frankel, G.S., Magnesium alloys: Ready for the road. 14(12), 1189-1190, 2015.
- [17] Pekguleryuz, M.O., Kainer, K., Kaya, A.A., *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy.*, Elsevier,ss.,381, 2013.
- [18] Czerwinski, F., *Magnesium Injection Molding.*, Springer,ss.,604, 2007.
- [19] Avedesian, M.M., Baker, H., *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys.*, ASM International,ss.,336, 1999.
- [20] <http://www.discoveryinvesting.com/blog/2015/8/10/a-closer-look-at-magnesium> , Erişim Tarihi:17.4.2019.
- [21] Kulekci, M.K., Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Int J Adv Manuf Technol*, 39(9), 851-865, 2008.
- [22] Campbell, F.C., *Lightweight Materials: Understanding the Basics.*, ASM International,ss.,720, 2012.
- [23] Friedrich, H.E., Mordike, B.L., *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Automotive Applications.*, Springer Science & Business Media,ss.,712, 2006.
- [24] Ditze, A., Scharf, C., *Recycling of Magnesium.*, Ditze & Scharf,ss.,188, 2008.
- [25] <https://asia.nikkei.com/Markets/Commodities/Magnesium-prices-rising-in-Japan-as-China-curtails-steel-production> , Erişim Tarihi:25.4.2019.

- [26] Orlov, D., Joshi, V., Solanki, K.N., Neelameggham, N.R., *Magnesium Technology 2018.*, Springer,ss.,429, 2018.
- [27] Tian, Y., Xu, B., Yang, B., Yang, C., Qu, T., Liu, D., Dai, Y., *Magnesium production by carbothermic reduction in vacuum. Journal Of Magnesium And Alloys*, 3(2), 149-154, 2015.
- [28] Bettles, C., Gibson, M., *Current wrought magnesium alloys: Strengths and weaknesses. JOM*, 57(5), 46-49, 2005.
- [29] Wan, D., Wang, H., Ye, S., Hu, Y., Li, L., *The damping and mechanical properties of magnesium alloys balanced by aluminum addition. Journal Of Alloys And Compounds*, 782, 421-426, 2019.
- [30] Li, Q., Zhang, Q., An, M., *Enhanced corrosion and wear resistance of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid via electrodeposition of nanocrystalline zinc. Materialia*, 4, 282-286, 2018.
- [31] Mohammed, S.M.A.K., Li, D.J., Zeng, X.Q., Chen, D.L., *Cyclic deformation behavior of a high zinc-containing cast magnesium alloy. International Journal Of Fatigue*, 125, 1-10, 2019.
- [32] Qian, M., Das, A., *Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains. Scripta Materialia*, 54(5), 881-886, 2006.
- [33] Xiaoqin, Z., Qudong, W., Yizhen, L., Yanping, Z., Wenjiang, D., Yunhu, Z., *Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys. Journal Of Materials Processing Technology*, 112(1), 17-23, 2001.
- [34] Cao, P., Qian, M., StJohn, D.H., *Grain coarsening of magnesium alloys by beryllium. Scripta Materialia*, 51(7), 647-651, 2004.
- [35] Suresh, K., Rao, K.P., Prasad, Y.V.R.K., Hort, N., Kainer, K.U., *Effect of calcium addition on the hot working behavior of as-cast AZ31 magnesium alloy. Materials Science And Engineering: A*, 588, 272-279, 2013.
- [36] Yan, X., Wan, P., Tan, L., Zhao, M., Qin, L., Yang, K., *Corrosion and biological performance of biodegradable magnesium alloys mediated by low copper addition and processing. Materials Science And Engineering: C*, 93, 565-581, 2018.
- [37] Kim, J.I., Nguyen, H.N., You, B.S., Kim, Y.M., *Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys. Scripta Materialia*, 162, 355-360, 2019.
- [38] Abdullaev, R.N., Khairulin, R.A., Kozlovskii, YU.M., Agazhanov, A.SH., Stankus, S.V., *Density of magnesium and magnesium-lithium alloys in solid and liquid states. Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 29(3), 507-514, 2019.

- [39] Tong, G., Liu, H., Liu, Y., Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 20, s336-s340, 2010.
- [40] Niu, J., Chen, Q., Xu, N., Wei, Z., Effect of combinative addition of strontium and rare earth elements on corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 18(5), 1058-1064, 2008.
- [41] Riquelme, A., Rodrigo, P., Escalera-Rodríguez, M.D., Rams, J., Characterisation and mechanical properties of Al/SiC metal matrix composite coatings formed on ZE41 magnesium alloys by laser cladding. *Results In Physics*, 13, 102160, 2019.
- [42] Westengen, H., Rashed, H. *Magnesium Alloys: Alloy and Temper Designation System Science Direct Elsevier* 01 Ocak 2016.
- [43] Thankachan, T., Sooryaprakash, K., Saranya, C., Inigovalan, V., Mathematical analysis on the effect of tin on mechanical, electrical and thermal properties in magnesium-tin alloys. *Materials Discovery*, 12, 55-62, 2018.
- [44] Mordike, B.L., Creep-resistant magnesium alloys. *Materials Science And Engineering: A*, 324(1), 103-112, 2002.
- [45] Song, G.-L., Song, G.1 - Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys *Science Direct Woodhead Publishing* 01 Ocak 2011.
- [46] Meifeng, H., Lei, L., Yating, W., Zhixin, T., Wenbin, H., Corrosion properties of surface-modified AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 50(12), 3267-3273, 2008.
- [47] Chen, J., Dong, J., Wang, J., Han, E., Ke, W., Effect of magnesium hydride on the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 50(12), 3610-3614, 2008.
- [48] Cui, Z., Ge, F., Lin, Y., Wang, L., Lei, L., Tian, H., Yu, M., Wang, X., Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate. *Electrochimica Acta*, 278, 421-437, 2018.
- [49] Saji, V.S., Review of rare-earth-based conversion coatings for magnesium and its alloys. *Journal Of Materials Research And Technology*, 8(5), 5012-5035, 2019.
- [50] Song, G.L., Atrens, A., Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. 1(1), 11-33, 1999.
- [51] Esmaily, M., Svensson, J.E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G.S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., Johansson, L.G., Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress In Materials Science*, 89, 92-193, 2017.

- [52] Saji, V.S., Organic conversion coatings for magnesium and its alloys. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 75, 20-37, 2019.
- [53] An, J., Li, R.G., Lu, Y., Chen, C.M., Xu, Y., Chen, X., Wang, L.M., Dry sliding wear behavior of magnesium alloys. *Wear*, 265(1), 97-104, 2008.
- [54] Dong, S., Yu, Q., Jiang, Y., Dong, J., Wang, F., Jin, L., Ding, W., Characteristic cyclic plastic deformation in ZK60 magnesium alloy. *International Journal Of Plasticity*, 91, 25-47, 2017.
- [55] Agnew, S.R., Duygulu, Ö., Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. *International Journal Of Plasticity*, 21(6), 1161-1193, 2005.
- [56] Aghion, E., Bronfin, B., Eliezer, D., The role of the magnesium industry in protecting the environment. *Journal Of Materials Processing Technology*, 117(3), 381-385, 2001.
- [57] Luo, A.A., Magnesium: Current and potential automotive applications. 54(2), 42-48, 2002.
- [58] Sezer, N., Evis, Z., Kayhan, S.M., Tahmasebifar, A., Koç, M., Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal Of Magnesium And Alloys*, 6(1), 23-43, 2018.
- [59] Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J., Dias, G., Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728-1734, 2006.
- [60] Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. 87, 68-79, 2018.
- [61] Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface. 45, 2-30, 2016.
- [62] Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review. 7(1), 72-79, 2019.
- [63] Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review. 29(6), 489-502, 2013.
- [64] Introduction to magnesium alloy processing technology and development of low-cost stir casting process for magnesium alloy and its composites. 6(3), 245-254, 2018.
- [65] Corrosion resistance of Mg4AlZn alloy aircraft brackets produced by new forging methods. 15, 419-426, 2018.
- [66] Alderliesten, R., Rans, C., Benedictus, R., The applicability of magnesium based Fibre Metal Laminates in aerospace structures. *Composites Science And Technology*, 68(14), 2983-2993, 2008.

- [67] Schubert, E., Klassen, M., Zerner, I., Walz, C., Sepold, G., Light-weight structures produced by laser beam joining for future applications in automobile and aerospace industry. *Journal Of Materials Processing Technology*, 115(1), 2-8, 2001.
- [68] Czerwinski, F., Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications. *Corrosion Science*, 86, 1-16, 2014.
- [69] Madhan Kumar, A., Kwon, S.H., Jung, H.C., Shin, K.S., Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications. *Materials Chemistry And Physics*, 149-150, 480-486, 2015.
- [70] Kim, Y.M., Yim, C.D., Kim, H.S., You, B.S., Key factor influencing the ignition resistance of magnesium alloys at elevated temperatures. *Scripta Materialia*, 65(11), 958-961, 2011.
- [71] Jiang, Y., Zhou, H., Zeng, S., Microstructure and properties of oxalate conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 19(6), 1416-1422, 2009.
- [72] Yang, K.H., Ger, M.D., Hwu, W.H., Sung, Y., Liu, Y.C., Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy. *Materials Chemistry And Physics*, 101(2), 480-485, 2007.
- [73] Wu, D.H., Chang, M.S., Use of Taguchi method to develop a robust design for the magnesium alloy die casting process. *Materials Science And Engineering: A*, 379(1), 366-371, 2004.
- [74] Seenuvasaperumal, P., Doi, K., Basha, D.A., Singh, A., Elayaperumal, A., Tsuchiya, K., Wear behavior of HPT processed UFG AZ31B magnesium alloy. *Materials Letters*, 227, 194-198, 2018.
- [75] Yan, H., Wang, Z., Effect of heat treatment on wear properties of extruded AZ91 alloy treated with yttrium. *Journal Of Rare Earths*, 34(3), 308-314, 2016.
- [76] Karakulak, E., Küçüker, Y.B., Effect of Si addition on microstructure and wear properties of Mg-Sn as-cast alloys. *Journal Of Magnesium And Alloys*, 6(4), 384-389, 2018.
- [77] Liu, J., Yu, H., Chen, C., Weng, F., Dai, J., Research and development status of laser cladding on magnesium alloys: A review. *Optics And Lasers In Engineering*, 93, 195-210, 2017.
- [78] Zeng, R.-C., Zhang, F., Lan, Z.-D., Cui, H.-Z., Han, E.-H., Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium–aluminium alloys. *Corrosion Science*, 88, 452-459, 2014.
- [79] Abela, S., Dong, H.9 - Physical vapour deposition of magnesium alloys Science Direct Woodhead Publishing 01 Ocak 2010.

- [80] Tokunaga, T., Ohno, M., Matsuura, K., Coatings on Mg alloys and their mechanical properties: A review. *Journal Of Materials Science & Technology*, 34(7), 1119-1126, 2018.
- [81] Han, B., Gu, D., He, Q., Zhang, X., Peng, G., Yang, C., Fabrication of a novel Mg-RE (Nd,Ce) intermetallic compound coating by molten salt diffusion and its effect on corrosion resistance of magnesium alloys. *Journal Of Rare Earths*, 34(7), 731-735, 2016.
- [82] Lu, D., Huang, Y., Jiang, Q., Zheng, M., Duan, J., Hou, B., An approach to fabricating protective coatings on a magnesium alloy utilising alumina. *Surface And Coatings Technology*, 367, 336-340, 2019.
- [83] Zhong, C., Liu, F., Wu, Y., Le, J., Liu, L., He, M., Zhu, J., Hu, W., Protective diffusion coatings on magnesium alloys: A review of recent developments. *Journal Of Alloys And Compounds*, 520, 11-21, 2012.
- [84] Muhaffel, F., Cimenoglu, H., Development of corrosion and wear resistant micro-arc oxidation coating on a magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 357, 822-832, 2019.
- [85] M.Rúa, J., Zuleta, A.A., Ramírez, J., Fernández-Morales, P., Micro-arc oxidation coating on porous magnesium foam and its potential biomedical applications. *Surface And Coatings Technology*, 360, 213-221, 2019.
- [86] Yang, W., Wang, J., Xu, D., Li, J., Chen, T., Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 283, 281-285, 2015.
- [87] An, L., Ma, Y., Liu, Y., Sun, L., Wang, S., Wang, Z., Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys. *Surface And Coatings Technology*, 354, 226-235, 2018.
- [88] Preparation and tribological characterization of graphene incorporated electroless Ni-P composite coatings. 369, 334-346, 2019.
- [89] Monolayered versus multilayered electroless NiP coatings: Impact of the plating approach on the microstructure, mechanical and corrosion properties of the coatings. 368, 138-146, 2019.
- [90] Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review. 369, 198-220, 2019.
- [91] Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. 691, 841-859, 2017.
- [92] Gray, J.E., Luan, B., Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 336(1), 88-113, 2002.

- [93] Zhang, J., Xie, Z.-H., Chen, H., Hu, C., Li, L., Hu, B., Song, Z., Yan, D., Yu, G., Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths. *Surface And Coatings Technology*, 342, 178-189, 2018.
- [94] Correa, E., Zuleta, A.A., Guerra, L., Gómez, M.A., Castaño, J.G., Echeverría, F., Liu, H., Skeldon, P., Thompson, G.E., Tribological behavior of electroless Ni-B coatings on magnesium and AZ91D alloy. *Wear*, 305(1), 115-123, 2013.
- [95] Wu, L., Yang, Z., Qin, G., Kinetic study of a novel electroless NiP deposition on AZ91D magnesium alloy using nickel hypophosphite as the metal salt. *Journal Of Alloys And Compounds*, 694, 1133-1139, 2017.
- [96] Sun, C., Guo, X., Wang, S., Guo, J., Ding, W., Homogenization pretreatment and electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 24(12), 3825-3833, 2014.
- [97] Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 254(16), 4949-4955, 2008.
- [98] Wang, Z.C., Jia, F., Yu, L., Qi, Z.B., Tang, Y., Song, G.-L., Direct electroless nickel-boron plating on AZ91D magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 206(17), 3676-3685, 2012.
- [99] Madah, F., Dehghanian, C., Amadeh, A.A., Investigations on the wear mechanisms of electroless Ni-B coating during dry sliding and endurance life of the worn surfaces. *Surface And Coatings Technology*, 282, 6-15, 2015.
- [100] Wang, H.-L., Liu, L.-Y., Dou, Y., Zhang, W.-Z., Jiang, W.-F., Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 286, 319-327, 2013.
- [101] Jin, J., Liu, C., Fu, S., Gao, Y., Shu, X., Electroless Ni-P plating on Mg-10Gd-4.8Y-0.6Zr magnesium alloy with a new pretreatment process. *Surface And Coatings Technology*, 206(2), 348-353, 2011.
- [102] Xu, C., Chen, L., Yu, L., Zhang, J., Zhang, Z., Wang, J., Effect of pickling processes on the microstructure and properties of electroless Ni-P coating on Mg-7.5Li-2Zn-1Y alloy. *Progress In Natural Science: Materials International*, 24(6), 655-662, 2014.
- [103] Yang, H.Y., Chen, X.B., Guo, X.W., Wu, G.H., Ding, W.J., Birbilis, N., Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*, 258(14), 5472-5481, 2012.
- [104] Shu, X., Wang, Y., Peng, J., Yan, P., Yan, B., Fang, X., Xu, Y., Recent Progress in Electroless Ni Coatings for Magnesium Alloys. 10, 13, 2015.

- [105] Gu, C., Lian, J., Li, G., Niu, L., Jiang, Z., Electroless Ni–P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution. *Journal Of Alloys And Compounds*, 391(1–2), 104-109, 2005.
- [106] Zhang, W.X., He, J.G., Jiang, Z.H., Jiang, Q., Lian, J.S., Electroless Ni–P layer with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 201(8), 4594-4600, 2007.
- [107] Yan, D., Yu, G., Hu, B., Zhang, J., Song, Z., Zhang, X., An innovative procedure of electroless nickel plating in fluoride-free bath used for AZ91D magnesium alloy. *Journal Of Alloys And Compounds*, 653, 271-278, 2015.
- [108] Gao, Y., Liu, C., Fu, S., Jin, J., Shu, X., Gao, Y., Electroless nickel plating on ZM6 (Mg–2.6Nd–0.6Zn–0.8Zr) magnesium alloy substrate. *Surface And Coatings Technology*, 204(21), 3629-3635, 2010.
- [109] Singh, C., Tiwari, S.K., Singh, R., Deposition and characterization of electroless Ni on fluoride free pretreated AZ91 magnesium alloy. *Materials Today: Proceedings*, 5(9, Part 1), 17312-17319, 2018.
- [110] Tang, J., Azumi, K., Influence of zincate pretreatment on adhesion strength of a copper electroplating layer on AZ91 D magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 205(8–9), 3050-3057, 2011.
- [111] Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl₂·2H₂O DES. 238, 165-173, 2014.
- [112] Zhou, Y., Zhang, S., Nie, L., Zhu, Z., Zhang, J., Cao, F., Zhang, J., Electrodeposition and corrosion resistance of Ni–P–TiN composite coating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 26(11), 2976-2987, 2016.
- [113] Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni–P coating on AZ91D magnesium alloy. 257(21), 9213-9220, 2011.
- [114] Zarebidaki, A., Mahmoudikohani, H., Aboutalebi, M.-R., Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nano-crystalline nickel coating on AZ91 Mg alloy. *Journal Of Alloys And Compounds*, 615, 825-830, 2014.
- [115], A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath. 53(24), 7235-7241, 2008.
- [116] Tang, J., Azumi, K., Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent electroplating of a protective copper/nickel deposit on the AZ91D magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8776-8782, 2011.
- [117] Ramalho, A., Miranda, J.C., Friction and wear of electroless NiP and NiP+PTFE coatings. *Wear*, 259(7), 828-834, 2005.

- [118] Shoghi, P., Seifzadeh, D., Gholizadeh-gheshlaghi, M., Habibi-yangjeh, A., Pretreatment-free Ni–P plating on magnesium alloy at low temperatures. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 28(12), 2478-2488, 2018.
- [119] Hu, R., Su, Y., Liu, H., Deposition behaviour of nickel phosphorus coating on magnesium alloy in a weak corrosive electroless nickel plating bath. *Journal Of Alloys And Compounds*, 658, 555-560, 2016.
- [120] Rajabalizadeh, Z., Seifzadeh, D., Application of electroless Ni-P coating on magnesium alloy via CrO₃/HF free titanate pretreatment. *Applied Surface Science*, 422, 696-709, 2017.
- [121] Zuleta, A.A., Correa, E., Castaño, J.G., Echeverría, F., Baron-Wiecheć, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., Study of the formation of alkaline electroless Ni-P coating on magnesium and AZ31B magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 321, 309-320, 2017.
- [122] Ansari, M.I., Thakur, D.S.G., Improvement of wear resistance of AZ91 magnesium alloy by electroless Ni-P coatings with influence of surfactant. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 9870-9874, 2017.
- [123] Huo, H., Li, Y., Wang, F., Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer. *Corrosion Science*, 46(6), 1467-1477, 2004.
- [124] Huang, Z., Nguyen, T.T., Zhou, Y., Qi, G., A low temperature electroless nickel plating chemistry. *Surface And Coatings Technology*, 2019.
- [125] Lin, J.-D., Chou, C.-T., The influence of phosphorus content on the microstructure and specific capacitance of etched electroless Ni-P coatings. *Surface And Coatings Technology*, 368, 126-137, 2019.
- [126] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 571, 183-204, 2013.
- [127] Correa, E., Zuleta, A.A., Guerra, L., Gómez, M.A., Castaño, J.G., Echeverría, F., Liu, H., Baron-Wiecheć, A., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G.E., Coating development during electroless Ni–B plating on magnesium and AZ91D alloy. *Surface And Coatings Technology*, 232, 784-794, 2013.
- [128] Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., Cobley, A.J., Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings. *Ultrasonics*, 77, 61-68, 2017.
- [129] Vitry, V., Bonin, L., Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions. *Surface And Coatings Technology*, 311, 164-171, 2017.

- [130] Vitry, V., Delaunois, F., Aliofkhazraei, M.7 - Nanostructured electroless nickel-boron coatings for wear resistance Science Direct Woodhead Publishing 01 Ocak 2015 .
- [131] Ghosh, S., Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 669, 641-658, 2019.
- [132] Sahoo, P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*, 32(4), 1760-1775, 2011.
- [133] Srinivasan, K.N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P.R., John, S., Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications. 26(3), 153-158, 2010.
- [134] Mallory, G.O., Hajdu, J.B., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications.*, William Andrew,ss.,552, 1990.
- [135] Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., Gao, W., Properties of electrodeposited Ni–B–Al₂O₃ composite coatings. *Materials & Design*, 64, 127-135, 2014.
- [136] Krishnaveni, K., Narayanan, T.S.N.S., Seshadri, S.K., Electroless Ni-B-Si₃N₄ Composite Coating: Deposition and Evaluation of Its Characteristic Properties. 42(7), 920-927, 2012.
- [137] Pancrecious, J.K., Deepa, J.P., Jayan, V., Bill, U.S., Rajan, T.P.D., Pai, B.C., Nanoceria induced grain refinement in electroless Ni-B-CeO₂ composite coating for enhanced wear and corrosion resistance of Aluminium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 2018.
- [138] Georgiza, E., Gouda, V., Vassiliou, P., Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings. *Surface And Coatings Technology*, 325, 46-51, 2017.
- [139] Aruna, S.T., Ezhil Selvi, V., William Grips, V.K., Rajam, K.S., Corrosion- and wear-resistant properties of Ni–Al₂O₃ composite coatings containing various forms of alumina. *J Appl Electrochem*, 41(4), 461-468, 2011.
- [140] Góral, A., Nowak, M., Berent, K., Kania, B., Influence of current density on microstructure and properties of electrodeposited nickel-alumina composite coatings. *Journal Of Alloys And Compounds*, 615, S406-S410, 2014.
- [141] Shafiee, Z., Bahrololoom, M.E., Hashemi, B., Electrodeposition of nanocrystalline Ni/Ni–Al₂O₃ nanocomposite modulated multilayer coatings. *Materials & Design*, 108, 19-26, 2016.
- [142] Ansari, MOHD.I., Thakur, D.G., Influence of surfactant: Using electroless ternary nanocomposite coatings to enhance the surface properties on AZ91 magnesium alloy. *Surfaces And Interfaces*, 7, 20-28, 2017.

- [143] Sudagar, J., Lian, J.S., Jiang, Q., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Elansezhian, R., The performance of surfactant on the surface characteristics of electroless nickel coating on magnesium alloy. *Progress In Organic Coatings*, 74(4), 788-793, 2012.
- [144] Delaunois, F., Lienard, P., Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface And Coatings Technology*, 160(2–3), 239-248, 2002.
- [145] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface And Coatings Technology*, 190(1), 115-121, 2005.
- [146] Sha, W., Wu, X., Keong, K.G., Sha, W., Wu, X., Keong, K.G.1 - Introduction to electroless copper and nickel–phosphorus (Ni–P) depositions Science Direct Woodhead Publishing Ocak 2011.
- [147] Improving hardness of electroless Ni–B coatings using optimized deposition conditions and annealing. 29(7), 1412-1418, 2008.
- [148] Dervos, C.T., Novakovic, J., Vassiliou, P., Vacuum heat treatment of electroless Ni–B coatings. *Materials Letters*, 58(5), 619-623, 2004.
- [149] Narayanan, T.S.N.S., Krishnaveni, K., Seshadri, S.K., Electroless Ni–P/Ni–B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry And Physics*, 82(3), 771-779, 2003.
- [150] Influence of alumina nanoparticles on microstructure and properties of Ni–B composite coating. 762, 133-142, 2018.
- [151] Effect of microstructure on the hardness and dry sliding behavior of electroless Ni–B coating. 4, 47-64, 2018.
- [152] Vitry, V., Bonin, L., Effect of temperature on ultrasound-assisted electroless nickel-boron plating. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 327-336, 2019.
- [153] Kanta, A.-F., Poelman, M., Vitry, V., Delaunois, F., Nickel–boron electrochemical properties investigations. *Journal Of Alloys And Compounds*, 505(1), 151-156, 2010.
- [154] Bonin, L., Vitry, V., Delaunois, F., Corrosion behaviour of electroless high boron-mid phosphorous nickel duplex coatings in the as-plated and heat-treated states in NaCl, H₂SO₄, NaOH and Na₂SO₄ media. *Materials Chemistry And Physics*, 208, 77-84, 2018.
- [155] Contreras, A., León, C., Jimenez, O., Sosa, E., Pérez, R., Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni–B coated steel. *Applied Surface Science*, 253(2), 592-599, 2006.

- [156] Hamid, Z.A., Hassan, H.B., Attyia, A.M., Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni–B films. *Surface And Coatings Technology*, 205(7), 2348-2354, 2010.
- [157] Waware, U.S., Hamouda, A.M.S., Pradhan, A.K., Effect of codeposition of mixed nanoparticles (V₂O₅ and ZrO₂) on the structure and properties of Ni-B nanocomposite coating. *Journal Of Alloys And Compounds*, 752, 253-259, 2018.
- [158] Zhang, L., Wang, Q., Liao, W., Guo, W., Ye, B., Jiang, H., Ding, W., Effect of homogenization on the microstructure and mechanical properties of the repetitive-upsetting processed AZ91D alloy. *Journal Of Materials Science & Technology*, 33(9), 935-940, 2017.
- [159] Xu, Y., Chen, C., Zhang, X., Dai, H., Jia, J., Bai, Z., Dynamic recrystallization kinetics and microstructure evolution of an AZ91D magnesium alloy during hot compression. *Materials Characterization*, 145, 39-52, 2018.
- [160] Liu, X., Liu, Z., Liu, P., Xiang, Y., Hu, W., Ding, W., Properties of fluoride film and its effect on electroless nickel deposition on magnesium alloys. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 20(11), 2185-2191, 2010.
- [161] Barajas, J.D., Joya, J.C., Durán, K.S., Hernández-Barrios, C.A., Coy, A.E., Viejo, F., Relationship between microstructure and formation-biodegradation mechanism of fluoride conversion coatings synthesised on the AZ31 magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 374, 424-436, 2019.
- [162] Vitry, V., Sens, A., Kanta, A.-F., Delaunois, F., Experimental study on the formation and growth of electroless nickel–boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel. *Applied Surface Science*, 263, 640-647, 2012.
- [163] Vitry, V., Kanta, A.-F., Delaunois, F., Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface And Coatings Technology*, 206(7), 1879-1885, 2011.
- [164] Mukhopadhyay, A., Barman, T.K., Sahoo, P., Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperatures. *Surface And Coatings Technology*, 321, 464-476, 2017.
- [165] Synthesis and characterization of Ni-B/Al₂O₃ nanocomposite coating by electrodeposition using trimethylamine borane as boron precursor. 337, 186-197, 2018.
- [166] Mittal, K.L., *Contact Angle, Wettability and Adhesion.*, BRILL,ss.,412, 2009.
- [167] Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films. 202(9), 1718-1727, 2008.

- [168] Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P., Jacob-Duliere, M., Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface And Coatings Technology*, 124(2-3), 201-209, 2000.
- [169] Vitry, V., Delaunois, F., Formation of borohydride-reduced nickel-boron coatings on various steel substrates. *Applied Surface Science*, 359, 692-703, 2015.
- [170] Vitry, V., Delaunois, F., Dumortier, C., Mechanical properties and scratch test resistance of nickel-boron coated aluminium alloy after heat treatments. *Surface And Coatings Technology*, 202(14), 3316-3324, 2008.
- [171] Baskaran, I., Sakthi Kumar, R., Sankara Narayanan, T.S.N., Stephen, A., Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface And Coatings Technology*, 200(24), 6888-6894, 2006.
- [172] Gaevskaya, T.V., Novotortseva, I.G., Tsybulskaya, L.S., The effect of boron on the microstructure and properties of electrodeposited nickel films. *Metal Finishing*, 94(6), 100-103, 1996.
- [173] Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Chubarov, V.M., Levinskaya, M.KH., Salibekov, S.E., Phase diagram of the system nickel-boron. *Powder Metall Met Ceram*, 6(2), 99-103, 1967.
- [174] Mukhopadhyay, A., Duari, S., Barman, T.K., Sahoo, P., Tribological Performance Optimization of Electroless Ni-B Coating under Lubricated Condition using Hybrid Grey Fuzzy Logic. *J. Inst. Eng. India Ser. D*, 97(2), 215-231, 2016.
- [175] School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University, Taiwan, Chang, C.-R., Characteristics of Nickel Boron Coatings prepared by Direct Current Electrodeposition Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2055-2069, 2017.
- [176] Góral, A., Czeppe, T., Berent, K., Oxidation behaviour of thin Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings electrodeposited on steel substrate. *Surface And Coatings Technology*, 369, 95-104, 2019.
- [177] Karthikeyan, S., Ramamoorthy, B., Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating. *Applied Surface Science*, 307, 654-660, 2014.
- [178] Ghasemi Hajiabadi, M., Zamanian, M., Sour, D., Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles. *Ceramics International*, 45(11), 14084-14089, 2019.
- [179] Nie, J.-F., Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys. *Metall And Mat Trans A*, 43(11), 3891-3939, 2012.

- [180] Zhang, M.-X., Kelly, P.M., Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy. *Scripta Materialia*, 48(5), 647-652, 2003.
- [181] Regev, M., Botstein, O., Bamberger, M., Rosen, A., Continuous versus interrupted creep in AZ91D magnesium alloy. *Materials Science And Engineering: A*, 302(1), 51-55, 2001.
- [182] Liang, Y., Li, Y.-S., Yu, Q.-Y., Zhang, Y.-X., Zhao, W., Zeng, Z.-X., Structure and wear resistance of high hardness Ni-B coatings as alternative for Cr coatings. *Surface And Coatings Technology*, 264, 80-86, 2015.
- [183] Bekish, YU.N., Poznyak, S.K., Tsybulskaya, L.S., Gaevskaya, T.V., Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2223-2231, 2010.
- [184] Ogihara, H., Udagawa, K., Saji, T., Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films. *Surface And Coatings Technology*, 206(11), 2933-2940, 2012.
- [185] Electroless Ni-P/nano-WO₃ coating and its mechanical and corrosion protection properties. 769, 149-160, 2018.
- [186] Mohanty, D., Barman, T.K., Sahoo, P., Characterisation and corrosion study of electroless Nickel-Boron coating reinforced with alumina nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [187] Sun, H.Q., Shi, Y.-N., Zhang, M.-X., Wear behaviour of AZ91D magnesium alloy with a nanocrystalline surface layer. *Surface And Coatings Technology*, 202(13), 2859-2864, 2008.
- [188] Huang, W., Hou, B., Pang, Y., Zhou, Z., Fretting wear behavior of AZ91D and AM60B magnesium alloys. *Wear*, 260(11), 1173-1178, 2006.
- [189] Madah, F., Amadeh, A.A., Dehghanian, C., Investigation on the phase transformation of electroless Ni-B coating after dry sliding against alumina ball. *Journal Of Alloys And Compounds*, 658, 272-279, 2016.
- [190] Bay, N., Wanheim, T., Real area of contact and friction stress at high pressure sliding contact. *Wear*, 38(2), 201-209, 1976.
- [191] Eguchi, M., Yamamoto, T., Shear characteristics of a boundary film for a paper-based wet friction material: friction and real contact area measurement. *Tribology International*, 38(3), 327-335, 2005.
- [192] Jeong, D.H., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G., The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings. *Scripta Materialia*, 48(8), 1067-1072, 2003.

- [193] Sriraman, K.R., Ganesh Sundara Raman, S., Seshadri, S.K., Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. *Materials Science And Engineering: A*, 418(1), 303-311, 2006.
- [194] Dyck, T., Bund, A., An adaption of the Archard equation for electrical contacts with thin coatings. *Tribology International*, 102, 1-9, 2016.
- [195] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electrodeposited Ni–B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance. *Materials Chemistry And Physics*, 99(2), 300-308, 2006.
- [196] Vojtěch, D., Properties of Hard Ni–P–Al₂O₃ and Ni–P–SiC Coatings on Al-Based Casting Alloys. 24(7-8), 754-757, 2009.
- [197] Shanthi, M., Lim, C.Y.H., Lu, L., Effects of grain size on the wear of recycled AZ91 Mg. *Tribology International*, 40(2), 335-338, 2007.
- [198] Habibnejad-Korayem, M., Mahmudi, R., Ghasemi, H.M., Poole, W.J., Tribological behavior of pure Mg and AZ31 magnesium alloy strengthened by Al₂O₃ nano-particles. *Wear*, 268(3), 405-412, 2010.
- [199] Kundu, S., Das, S.K., Sahoo, P., Friction and wear behavior of electroless Ni-P-W coating exposed to elevated temperature. *Surfaces And Interfaces*, 14, 192-207, 2019.
- [200] Zhang, J., Zhang, X., Liu, Q., Yang, S., Wang, Z., Effects of Load on Dry Sliding Wear Behavior of Mg–Gd–Zn–Zr Alloys. *Journal Of Materials Science & Technology*, 33(7), 645-651, 2017.
- [201] Chattopadhyay, R., *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention.*, ASM International, ss.,319, 2001.
- [202] Holmberg, K., Matthews, A., *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering.*, Elsevier,ss.,577, 2009.
- [203] Yazdani, A., Isfahani, T., Hardness, wear resistance and bonding strength of nano structured functionally graded Ni-Al₂O₃ composite coatings fabricated by ball milling method. *Advanced Powder Technology*, 29(5), 1306-1316, 2018.
- [204] Liu, Y., Yu, S., Liu, J., Han, Z., Yuan, D., Microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-SiO₂ nano-composite coatings on AZ91HP magnesium alloy substrate. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 21, s483-s488, 2011.
- [205] Qiu, X., Wei, X., Xu, X., Xu, W., Zhu, M., Dependence of fretting wear resistance on microstructural features of alloyed steels. *Tribology International*, 137, 39-45, 2019.

- [206] Diabb, J., Juárez-Hernandez, A., Colas, R., Castillo, A.G., García-Sánchez, E., Hernández-Rodríguez, M.A.L., Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys. *Wear*, 267(1), 550-555, 2009.
- [207] Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University. Giza 12613, Egypt., El-Taib Heakal, F., Role of Some Plating Parameters in the Properties of Ni-P/Al₂O₃ Nanocomposite Coatings on Mg alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7198-7215, 2016.
- [208] Hu, C., Xu, M., Zhang, J., Hu, B., Yu, G., High corrosion resistance of electroless Ni/Ni-B coating from fluoride-free baths on AZ31 magnesium alloy. *Journal Of Alloys And Compounds*, 770, 48-57, 2019.
- [209] Kumar, P.S., Nair, P.K., X-ray diffraction studies on the relative proportion and decomposition of amorphous phase in electroless Ni-B deposits. *Nanostructured Materials*, 4(2), 183-198, 1994.
- [210] Song, X., Lei, J., Xie, J., Fang, Y., Microstructure and electrochemical corrosion properties of nickel-plated carbon nanotubes composite Inconel718 alloy coatings by laser melting deposition. *Optics & Laser Technology*, 119, 105593, 2019.
- [211] Singh, C., Tiwari, S.K., Singh, R., Effect of carbonate and phosphate conversion pretreatments and optimization on corrosion behaviour of subsequent electroless nickel coating on AZ91 alloy. *Applied Surface Science*, 483, 334-354, 2019.
- [212] Gu, C., Lian, J., He, J., Jiang, Z., Jiang, Q., High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 200(18-19), 5413-5418, 2006.
- [213] Mamizadeh Janqour, L., Sarabi, A.A., Optimization of coating process parameters and surface characterization for vanadium-based conversion coating on 2024 aluminum alloy. *Progress In Organic Coatings*, 133, 33-43, 2019.
- [214] Rahmani, S., Omrani, A., Shabanpanah, S., Structure, surface properties and corrosion resistance of St 37 steel coated with PS/Ni-Ba-B duplex coatings. *Surface And Coatings Technology*, 373, 1-6, 2019.
- [215] Ezhilselvi, V., Balaraju, J.N., Subramanian, S., Chromate and HF free pretreatment for MAO/electroless nickel coating on AZ31B magnesium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 325, 270-276, 2017.
- [216] Luo, H., Leitch, M., Behnamian, Y., Ma, Y., Zeng, H., Luo, J.-L., Development of electroless Ni-P/nano-WC composite coatings and investigation on its properties. *Surface And Coatings Technology*, 277, 99-106, 2015.

- [217] Madram, A.R., Pourfarzad, H., Zare, H.R., Study of the corrosion behavior of electrodeposited Ni-P and Ni-P-C nanocomposite coatings in 1M NaOH. *Electrochimica Acta*, 85, 263-267, 2012.
- [218] Dehgahi, S., Amini, R., Alizadeh, M., Corrosion, passivation and wear behaviors of electrodeposited Ni-Al₂O₃-SiC nano-composite coatings. *Surface And Coatings Technology*, 304, 502-511, 2016.
- [219] Chen, Y., Hao, Y., Huang, W., Ji, Y., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Ling, X., Corrosion behavior of Ni-P-nano-Al₂O₃ composite coating in the presence of anionic and cationic surfactants. *Surface And Coatings Technology*, 310, 122-128, 2017.
- [220] Gholizadeh-Gheshlaghi, M., Seifzadeh, D., Shoghi, P., Habibi-Yangjeh, A., Electroless Ni-P/nano-WO₃ coating and its mechanical and corrosion protection properties. *Journal Of Alloys And Compounds*, 769, 149-160, 2018.
- [221] Yusuf, M.M., Radwan, A.B., Shakoor, R.A., Awais, M., Abdullah, A.M., Montemor, M.F., Kahraman, R., Synthesis and characterisation of Ni-B/Ni-P-CeO₂ duplex composite coatings. *J Appl Electrochem*, 48(4), 391-404, 2018.
- [222] Heshmati, M., Seifzadeh, D., Shoghi, P., Gholizadeh-Gheshlaghi, M., Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment. *Surface And Coatings Technology*, 328, 20-29, 2017.
- [223] Cui, C., Du, H., Liu, H., Xiong, T., Corrosion behavior of the electroless Ni-P coating on the pore walls of the lotus-type porous copper. *Corrosion Science*, 108202, 2019.
- [224] Abdel-Gawad, S.A., Sadik, M.A., Shoeib, M.A., Preparation and properties of a novel nano Ni-B-Sn by electroless deposition on 7075-T6 aluminum alloy for aerospace application. *Journal Of Alloys And Compounds*, 785, 1284-1292, 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Eray Abakay, 12 Nisan 1986 tarihinde Çorum'a bağlı Sungurlu ilçesinde dünyaya gelmiştir. İlköğretimi; 1992-1995 arasında Sungurlu Atatürk İlkokulu ve 1995-2000 yılları arasında İstanbul Bağcılar Fûruzan Sadıkoğlu İlköğretim Okulu'nda olmuştur. 2000-2004 yılları arasında İstanbul Bahçelievler Dede Korkut Anadolu Lisesi'nde lise eğitimini gerçekleştirmiştir. 2005 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesinde başladığı lisans eğitimimi 2010 yılında "Otomobil Motorlarında Kullanılan Kam Millerinin Malzeme Özelliklerinin Geliştirilmesi" bitirme teziyle tamamlamıştır. 2010-2011 yılları arasında Çetin Cıvata Sanayi A.Ş.'de vardiyeli mühendisliği, 2012 yılında 6 ay süre ile Bilge Döküm Makine Sanayi A.Ş.'de kalite güvence mühendisi olarak görev yapmıştır. 2011-2012 yılları arasında K.K.K. Malatya ASAL Bölge Başkanlığına bağlı Adıyaman Askerlik Şubesi'nde askerlik görevini yerine getirmiştir. 2010 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı lisansüstü eğitimime 2012 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında devam etmiş ve "Termo-Reaktif Difüzyon Yöntemiyle Çeliklerin Nb-Al-N Kaplanması" teziyle tamamlamıştır. 2013 yılından beri Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında doktora öğrencisi olup ve aynı bölümde de Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.