

**SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CuO NANOPARÇACIK
TAKVİYELİ ELEKTRİKSİZ Ni-B
KAPLAMALARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Dursun EKMEKÇİ

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL
2012
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CuO NANOPARÇACIK TAKVİYELİ
ELEKTRİKSİZ Ni-B KAPLAMALARIN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Dursun EKMEKÇİ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CuO NANOPARÇACIK TAKVİYELİ ELEKTRİKSİZ
Ni-B KAPLAMALARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL danışmanlığında, Dursun EKMEKÇİ tarafından hazırlanan bu çalışma 07/02/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mehmet KARAKAN

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. K. Vefa EZİRMİK

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

.....

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CuO NANOPARÇACIK TAKVİYELİ ELEKTRİKSİZ Ni-B KAPLAMALARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Dursun EKMEKÇİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL

Elektriksiz kaplama işlemi delikli, pürüzlü ve karmaşık geometriye sahip parçalar üzerinde üniform bir film yüzeyi oluşturabilmekte ve kaplama işleminden sonra ayrıca bir yüzey işlemi gerektirmemektedir. Birçok elektriksiz kaplama türü arasında elektriksiz Ni-B kaplama sert, aşınma ve korozyona dirençli bir yüzey sunduğu için büyük bir rağbet görmüştür. Son yıllarda bu kaplamaların özelliklerini daha da iyileştirmek amacıyla nano parçacıklar ile katkılı halde üretilen elektriksiz nanokompozit Ni-B kaplamalar dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine sırasıyla takviyesiz elektriksiz Ni-B kaplama, SiO₂ nano parçacık takviyeli, Al₂O₃ nano parçacık takviyeli, TiO₂ nano parçacık takviyeli ve CuO nano parçacık takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamalar üretildi. Ayrıca elektriksiz Ni-B kaplamalar için bazı literatür çalışmalarında mekanik ve tribolojik özelliklerin geliştiği ifade edilen ısıtma işlemler dikkate alınarak ürettiğimiz kaplamalara 450°C’de ısıtma işlemi uygulandı. Isıtma işlemleri ve ısıtma işlemi uygulanan kaplamaların hepsi yapısal özellikler açısından incelendi. Mikroyapı özellikleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) ile ve kristalografik özellikler de X ışını kırınım ölçer (XRD) ile araştırıldı.

Elektriksiz Ni-B kaplama çözeltisine ilave edilen nanoparçacık türüne bağlı olarak uygulanan ısıtma işlemi, kaplama yoğunluklarını artırarak kaplamaların kristalleşmesini destekler yönde bir etki yaptı.

2012, 45 sayfa

Anahtar kelimeler: Elektriksiz Ni-B, nanoparçacık, kaplama, SEM, XRD, ısıtma işlemi

ABSTRACT

Master Thesis

AN INVESTIGATION ON STRUCTURAL PROPERTIES OF ELECTROLESS Ni-B COATINGS BY INCORPORATION OF NANO - SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and CuO PARTICLES

Dursun EKMEKÇİ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL

Electroless plating process generates the surface of a uniform film on the parts with hollow, rough and complex geometry and after deposition it doesn't require a surface treatment. Electroless Ni-B deposition among various types of electroless platings has seen great demand because it provides a hard, wear and corrosion resistant surface. Recently, electroless nanocomposite Ni-B coatings incorporated with nano particles produced in order to further improve the properties of these coatings attract attention.

In this study, non-reinforced electroless Ni-B coating and SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CuO-nano particle reinforced electroless Ni-B coatings were produced on AISI 304 stainless steel substrate. In addition, a heat treatment process was applied at 450°C for the produced coatings taking into account some literature studies in which are discussed, that the heat treatment develops the mechanical and tribological properties of electroless Ni-B coatings. All of coatings non-heat treatment and applied heat treatment were discussed in terms of structural properties. Microstructural and crystallographic properties were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction meter (XRD), respectively.

The heat treatment applied depending on the type of nanoparticle added into the electroless Ni-B coating solution supported the crystallization of coatings by improving the density of the coatings.

2012, 45 pages

Keywords: Electroless Ni-B, nanoparticle, coating, SEM, XRD, heat treatment

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında her zaman yardımından istifade ettiğim yöneticim Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e teşekkür ederim.

Deneysel çalıőmalarım sırasında destek ve teőviklerini esirgemeyen Sayın Arő. Gör. İlhan ÇELİK'e őükranlarımı bildirirken yaptıkları manevi desteklerden dolayı da aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Dursun EKMEKÇİ

Őubat 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	9
2.1. Elektriksiz Ni-B Kaplama	9
2.2. Deneyde Kullanılacak Taban Malzemenin Özellikleri	10
2.3. Elektriksiz Ni-B kaplama için banyo bileşenleri.....	11
2.3.1. Kullanılacak indirgeyici madde.....	11
2.3.2. Bileşik yapıcı maddeler	14
2.3.3. Hızlandırıcılar.....	15
2.3.4. Dengeleyiciler veya Engelleyiciler	15
2.4. Elektriksiz Ni-B Kaplamaların Kullanım Alanları.....	16
2.4.1. Petrol ve kimya sanayi	16
2.4.2. Tıp, diş hekimliği ve eczacılık	16
2.4.3. Yazı ve dokuma sanayi.....	17
2.4.4. Uzay sanayi	17
2.4.5. Paketleme ve nakliye sanayi.....	17
2.4.6. Madencilik sanayi.....	18
2.4.7. Ağaç, kâğıt ve ahşap sanayi	18
2.4.8. Otomotiv sanayi	18
2.4.9. Kalıp ve döküm sanayi.....	18
2.4.10. Elektronik sanayi.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.2. Yöntem	21
3.3. Elektriksiz Ni-B Kaplama İşlemleri	23

3.3.1. Parçacık takviyesiz elektriksiz Ni-B kaplama hazırlama	23
3.3.2. Parçacık takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamalar	23
3.4. Üretilen Kaplamaların Yapısal Analizleri	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	26
4.1. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve XRD spektrumu	26
4.2. Kaplamaların Film Kalınlığı:	26
4.3. Kaplamaların SEM görüntüleri	27
4.4. Kaplamaların XRD spektrumları.....	30
4.5. Isıl İşlemsiz Ni-B ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B Kaplamalar.....	31
4.6. Isıl İşlemsiz Ni-B/SiO ₂ ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/SiO ₂ Kaplamalar	33
4.7. Isıl İşlemsiz Ni-B/Al ₂ O ₃ ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/Al ₂ O ₃ Kaplamalar ..	35
4.8. Isıl İşlemsiz Ni-B/TiO ₂ ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/TiO ₂ Kaplamalar.....	37
4.9. Isıl İşlemsiz Ni-B/CuO ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/CuO Kaplamalar	39
5. SONUÇ	41
5.1. Mikroyapı	41
5.2. Kristal yapı	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Sıcaklık birimi, santigrat
μ	Sürtünme katsayısı
Å	Angstrom
EDS	Enerji dağılım spektrometre
HV	Vickers sertliği
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kV	Gerilim birimi, kilovolt
mA	Akım birimi, miliamper
pH	Potansiyel hidrojen birimi
SEM	Taramalı elektron mikroskop
XRD	X ışını kırınım ölçer
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
μm	Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektriksiz kaplama sistemi	9
Şekil 2.2. Östenitik çelik mikro yapısı.....	11
Şekil 3.1. Deneyde kullanılan parlatılmış AISI 304 taban malzemeler.....	20
Şekil 3.2. Elektriksiz Ni-B kaplamada kullanılan ekipman.....	21
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskop (SEM).....	24
Şekil 3.4. X ışını kırınım ölçer (XRD).....	25
Şekil 4.1. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve XRD spektrumu	26
Şekil 4.2. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan elektriksiz Ni-B kaplamanın kesit görünümü.....	27
Şekil 4.3. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan ısıl işlemsiz ve 450°C’de ısıl işlemlili elektriksiz Ni-B ve elektriksiz Ni-B/nano kompozit kaplamaların SEM görüntüleri	29
Şekil 4.4. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan ısıl işlemsiz ve 450°C’de ısıl işlemlili elektriksiz Ni-B ve elektriksiz Ni-B/nano kompozit kaplamaların XRD analizleri	30
Şekil 4.5. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu	32
Şekil 4.6. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/SiO ₂ kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/SiO ₂ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu...	34
Şekil 4.7. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/Al ₂ O ₃ kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/Al ₂ O ₃ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu.	36
Şekil 4.8. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/TiO ₂ kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/TiO ₂ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu...	38

Şekil 4.9. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/CuO kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/CuO kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu... 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Genel elektriksiz banyo bileşimi	11
Çizelge 3.1. Paslanmaz çelik taban malzemenin kimyasal bileşimi	20
Çizelge 3.2. Kullanılan taban malzeme, yöntem ve kaplama parametreleri.....	22

1. GİRİŞ

Sulu çözeltilerle metal kaplama, genellikle elektrolitik (elektro kaplama) ve elektriksiz (electroless) kaplama olarak iki temel sınıfa ayrılır. Elektrikli kaplama işleminde, elektriksel güç tertibatı, anot ve katot elemanlarının kullanılması gerekmektedir ve elektrik akımının çözeltinin her tarafına homojen olarak dağıtılamaması sebebiyle, üretilen kaplamaların kalınlıklarında farklılıklar olmaktadır. Şöyle ki, karmaşık şekilli parçaların kaplanması farklı kesit kalınlıklarında kaplamaların ortaya çıkması kaçınılmaz olmakta, bu da film kalitesini düşürmektedir. Elektriksiz metal kaplama işleminde ise, taban malzeme üzerine kaplama yapmak için dışarıdan herhangi bir akım kaynağı gerekmemektedir. Elektriksiz kaplama metalik iyon kaynağı, indirgeyici madde, dengeleyici ve diğer unsurları içeren bir banyo (elektriksiz kaplama çözeltisi) içerisine bir taban malzeme daldırıldığında, bir potansiyelin oluşturulduğu oto katalitik bir işlemdir (Delaunois *et al.* 2000). Oluşan potansiyelden dolayı, hem (+), hem de (-) iyonlar, taban malzeme yüzeyine çekilir ve yük taşınım olayı ile enerji açığa çıkarırlar. Ayrıca elektriksiz kaplama işlemi, delikli, girintili, karmaşık geometriye sahip parçalar üzerinde uniform bir film yüzeyi oluşturabilmekte ve kaplama işleminden sonra ayrıca bir yüzey işlemi gerektirmemektedir. Elektriksiz kaplama işlemi, 1946'da Brenner ve Riddell'in bu işlemi icadından bu yana, çok çeşitli sanayi uygulamalarında karşılaşılan talepleri karşılamak için önemli ölçüde değişimler geçirmiştir. Birçok elektriksiz kaplama türü arasında elektriksiz nikel kaplama, sert, aşınma ve korozyona dirençli bir yüzey sunduğu için, büyük bir rağbet görmüştür (Gawrilov 1979; Riedel 1991).

Önceleri hipofosfit indirgeyicili elektriksiz nikel kaplamalar üretilirken ve son yıllarda dikkatler, bor hidrür indirgeyiciler kullanılan elektriksiz nikel kaplamalara yönelmiştir. Bor, en önemli amorf elementlerden biri olduğu için birçok araştırmada çok iyi özelliklere ulaşmak için değişik türde bor içeren alaşımlar üretilmiştir. Sıvı ile su verme yöntemiyle amorf katı oluşturmak son derece zordur, oysa elektriksiz kaplama işlemi, makul bir seçenek sunmaktadır. Ni-B alaşım kaplamaların

elektriksiz kaplanması için, sodyum borhidrür ya da dimetilamin boran gibi bor içeren indirgeyiciler yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün indirgeme verimi, dimetilamin boran ve sodyum hipofosfitinkinden çok daha yüksektir. Bu, benzer tepkimede sodyum hipofosfit ile sağlanabilen 2 elektrona karşılık geldiği gibi bazı metallerin indirgenmesi için de 8 elektrona çıkarabilmektedir (Duncan and Arney 1984). Yüksek indirgeme veriminin yanı sıra, borhidrür indirgeme banyoları, maliyet açısından dimetilamin boran esaslı banyolara tercih edilir (Lo and Huang 1994). Sodyum borhidrürle indirgenmiş elektriksiz nikel kaplamaların özelliklerinin, genelde diğer bor bileşikleri ya da sodyum hipofosfit ile indirgenen çöktülerinden çok daha iyi olduğu gözlenmiştir (Baurand 1994; Delaunois and Lienard 2002). Ni-P ile Ni-B kaplamalar arasında birkaç fark göze çarpar. Ni-B kaplamalarda, kaplama özellikleri bor içeriğinden dolayı mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri değişiklik arz edecektir. Elektriksiz Ni-B kaplamalarda bor içeriği yaklaşık %1–10 (ağırlıkça) aralığındadır. Ni-B kaplamalarda yapı mikro kristal ve/veya amorf Ni-B fazlarından meydana gelir. Bor içeriğinin artışıyla amorflaşma artar (Agarwala 2003; Dervos *et al.* 2004; Narayanan *et al.* 2004). Yapılan çalışmalarda kaplanmış halde ısıtma işlemi yapılmamışken, Ni-B'nin sertliğinin Ni-P'nin ısıtma işlemi yapılmışken elde edilen sertliğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Elektriksiz olarak üretilen Ni-B kaplamaların, takım çeliği ve sert krom kaplamalardan aşınmaya çok daha dirençli olduğu ve elektronik sanayide (altının yerine) çok önemli bir yer işgal edebileceği beyan edilmiştir (Duncan and Arney 1984).¹ Elektriksiz nikel kaplama işlemleri için yapılan ön işlemler, elektro kaplamada yapılan ön işlemlere benzemesine rağmen daha çok titizlik gerektirir (ASM Handbook 1994). Ni-B kaplamaların kolonlu yapısının, adezif aşınma şartlarında çalışan yağlayıcılar içerisinde faydalı olacağı belirtilmiştir (Gawrilov 1979; Keong *et al.* 2002). Elektrikli ve elektriksiz üretilen Ni-P kaplamaların üretimi ve özellikleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, elektriksiz nikel kaplama türlerinden olan Ni-B kaplamalar üzerindeki çalışmalar çok asgari düzeyde kalmıştır. Elektriksiz Ni-B kaplama, hiçbir elektriksel güç tertibatı kullanılmadan, sulu çözelti içerisinde nikel iyonlarının katalitik işlemine ve buna müteakiben nikel metalinin çöktürülmesine bağlı olan bir kimyasal indirgenme işlemidir. Bu kaplama türü, iletken ve yalıtkan birçok türde

¹ <http://ieeexplore.ieee.org/iel5/9362/29726/01353131.pdf>

farklı taban malzemeye uygulanabilir. Bu kaplamalar, yüksek korozyon ve yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik ve mükemmel elektriksel özellikler sunması nedeniyle ağır iş yapan mühendislik elemanları, yakıt, gaz valf elemanları, pompalar, boru bağlantı elemanlar, otomotiv ve uzay sanayi, kimyasal işlemler ve eczacılık sanayi gibi çok geniş bir sahada kullanım potansiyeline sahiptir. Ni-B kaplamalara dair yapılan son çalışmalar çok asgari düzeyde dahi olsa, sertlik ve aşınma direnci açısından olumlu sonuçlar alındığından umut vericidir. Isıl işlem sıcaklığı, süresi, ortamı gibi faktörlere bağlı olarak Ni-B kaplamalarda yapısal, tribolojik ve mekanik özellikler açısından değişiklikler gözlenmiştir. Şöyle ki, Hamid et al. (2010) bakır taban malzeme üzerine 60°C ve 80°C kaplama sıcaklıklarında Ni-B kapladıktan sonra üretilen kaplamaları 250°C ve 400°C’de 2 saat ısıl işlem fırını içerisinde normal hava ortamında ısıl işleme maruz bırakmışlardır. Daha sonra numuneleri normal hava ortamında soğutmuşlardır. Sıcaklığın artmasıyla mikro yapı amorf tan kristal yapıya doğru bir eğilim göstermiştir, Ni₃B fazları oluşmuştur ve sertlik artmıştır. Kaplamalara 250°C ve 400°C’de yapılan ısıl işlemler sonucu metastable Ni₃B kristalizasyon oluşumundan dolayı Ni-B kaplama sertliği önemli miktarda yükselmiştir. Fakat 500°C’de yapılan ısıl işlemde sertliğin azalması gözlemlenmiştir. Çünkü çelik taban malzemeler kullanıldığı zaman demir boritlerin oluşması ve nikel boritlerin büyümesinden dolayı sertlik azalmıştır (Krishnaveni *et al.* 2005). Krishnaveni et al. (2004) bakır ve paslanmaz çelik (AISI 304) taban malzemeler üzerine elektriksiz Ni-B kaplamışlar, daha sonra bu kaplanmış malzemeleri 350°C, 450°C ve 600°C sıcaklıklarında ısıl işleme maruz bırakmışlardır. 350°C sıcaklıkta Ni₃B ve Ni fazları, 450°C sıcaklıkta Ni, Ni₃B ve Ni₂B fazları ve 600°C sıcaklıkta ise Ni ve Ni₃B fazları oluşmuştur. Isıl işlem yapılmamış Ni-B kaplama, 570 HV₁₀₀ sertlik değerini göstermiştir. Fakat 450°C sıcaklığındaki Ni-B kaplama 908 HV₁₀₀ sertlik değerini göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla aşınma oranı ve sürtünme katsayısı azalmıştır. Isıl işlem görmemiş durumda $\mu_{ort} = 0.770$, 350°C sıcaklıkta $\mu_{ort} = 0.732$ ve 450°C sıcaklıkta ise $\mu_{ort} = 0.703$ değerlerinde sürtünme katsayıları elde edilmiştir. Aşınma oranları ise, ısıl işlem görmemiş durumda $1.36 \text{ kgN}^{-1}\text{m}^{-1}10^{-10}$, 350°C sıcaklıkta $0.68 \text{ kgN}^{-1}\text{m}^{-1}10^{-10}$ ve 450°C sıcaklıkta $0.59 \text{ kgN}^{-1}\text{m}^{-1}10^{-10}$ olarak bulunmuştur. Oraon et al. (2007), elektriksiz Ni-B kaplamaların mikro sertliğinin ısıl işlem yapılmamış durumda 650–750 HV₁₀₀ iken, 350–400°C arasında ısıl işlem

uygulandığında yaklaşık olarak 1200 HV₁₀₀'ye yükseldiğini görmüşlerdir. Aynı kaplamaları 200–300°C arasında ısıl işleme maruz bırakıp 30–40 hafta belettikten sonra 1700 ile 2000 HV₁₀₀ arasında daha yüksek sertlik değerlerine ulaşmışlardır. Dervos et al. (2004) yüksek vakum ortamında 850°C'de 1670 HV sertlik değerine ulaşmışlardır ve bu sıcaklıkta Ni₃B fazları oluşmuştur. Baskaran et al. (2006) ise elektriksiz Ni-B kaplamayı 300°C sıcaklığında ısıl işleme maruz bıraktıklarında kristal Ni ve Ni₃B fazlarını elde etmişlerdir. 420°C sıcaklık değerindeki ısıl işlem sonucunda ise daha yüksek oranda Ni₃B fazına rastlamışlardır. Sankara et al. (2004) elektriksiz Ni-B kaplamanın 306°C sıcaklıkta bir ısıl işlem neticesinde metalik Ni ile ortorombik Ni₃B fazlarını ve 427°C'de ise Ni₂B fazının oluştuğunu rapor etmişlerdir. Oraon et al. (2008) bakır taban malzeme üzerine elektriksiz Ni-B kaplamışlardır. Kaplama, 300°C ısıl işlem yapılmamış durumda 1118 HV₁₀₀ değerinde bir sertliğe sahip iken, 400°C'de ısıl işleme maruz bırakıldığında 633 HV₁₀₀ değerinde daha düşük bir sertlik elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası kaplamanın mikro yapısı amorf kristal yapıya dönüşmüştür. Şöyle ki, kristal nikel ve nikel boritler (Ni₂B, Ni₃B ve Ni₄B₃) gibi kristalin fazlar oluşmuştur. Delaunois and Lienard (2002) alüminyum 1050 taban malzeme üzerine dengeleyici olarak talyum nitrat ve kurşun kullanılarak elektriksiz Ni-B kaplamışlardır. 180°C ısıl işlem sıcaklığında alüminyum ve Ni₂B fazları, 400°C'de ise Ni, Ni₃B ve Ni₂B fazları gözlenmiştir. Vitry et al. (2008) Al-Cu-Mg alaşımının üzerine elektriksiz Ni-B kaplamışlardır. Isıl işlem görmemiş ve 180°C'de ısıl işlem görmüş kaplamada sadece alüminyum fazı gözlenirken, 400°C'de alüminyumun yanısıra Ni₃B fazlarına da rastlanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla sertlik değerleri de artmıştır. Kaplamanın yüzeyi karnabahar (cauliflower) şekline benzemektedir. Samani et al. (2009) ürettikleri elektriksiz Ni-B kaplamaların 200°C, 400°C, 600°C ve 800°C ısıl işlem sıcaklıklarında faz yapılarını incelemişler. 200°C'de saf Ni, 400°C'de saf Ni ve Ni₃B fazlarının, 600°C'de saf Ni ve Ni₃B'nin ve 800°C'de ise Ni₂B ve Ni₃B fazlarının oluştuğunu incelemişlerdir. Dong et al. (2009) AISI-1045 çeliği üzerine elektriksiz Ni-P kaplarken, kaplama çözeltisi içerisine SiO₂ nano parçacıkları eklemişlerdir. Daha sonra oluşan Ni-P/nano-SiO₂ kompozit kaplamalar 1 saat süre ile 200°C, 400°C ve 600°C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu sıcaklıklar neticesinde Ni, Ni₃P ve NiO fazlarının oluşumu gözlenmiştir. 200°C'de 375 HV, 400°C'de 1350 HV ve 600°C'de de 550 HV

değerinde sertlik elde edilmiştir. Sonuç olarak, 400°C sıcaklıkta en yüksek sertlik, en iyi aşınma direnci ve en düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta, en iyi sonuçların elde edilmesi kaplamanın mikroyapısındaki değişikliklere ve SiO₂ nano parçacıkların takviye edilmesine bağlanmıştır. Makul sıcaklık artışlarında amorf Ni-P matriksin kristalleşmesi mikroyapıda değişikliklere yol açar ve bu nedenle kompozit kaplamaların aşınma direnci ve sertliği önemli ölçüde artar. Dislokasyon çoğalmasının artması ve tane boyutunun büyümesinden dolayı 600°C’de sertliğin azaldığını ileri sürmüşlerdir. Rabizadeh and Allahkaram (2011), kompozit kaplamaları 4.6 pH ve 92°C sıcaklık değerinde, 7 g/L SiO₂ nano-parçacıklarını içeren ve hipofosfit indirgeyicili bir elektriksiz nikel banyosu ile üretmişlerdir. Elde edilen Ni-P/nano-SiO₂ kompozit kaplamanın kalınlığı yaklaşık olarak 29 µm’dir. Banyoya nano-SiO₂ parçacıkların eklenmesi banyo ayrışmasını yönlendirir. Kompozit kaplama amorf yapıya sahiptir. Banyo çözeltisine nano-SiO₂ parçacıkların eklenmesi korozyon direncini önemli oranda etkilemiştir. SiO₂ nano-parçacıkları hiçbir hızlandırıcı kullanılmadan başarılı bir şekilde kaplanmıştır. SiO₂ nano-parçacıkları elektriksiz Ni-B kaplamanın mekaniksel özelliklerini geliştirmede önemli kabiliyettedir. Kaplamanın mikro-sertliğini arttırmıştır. Novák et al. (2010) elektriksiz Ni-P kaplamasına Al₂O₃ fiber takviyesi yapmış ve bu takviyeli kaplamanın ısıtılma sonrasında mikroyapısını, faz yapısını ve adezyonunu incelemişlerdir. 400, 450 ve 550°C’lerde yapılan ısıtılma işlemler neticesinde Al₃Ni ve Al₃Ni₂ fazları görülmüştür. Balaraju et al. (2006), Ni-P matriksine 1 µm, 0.3 µm ve 50 nm boyutlarında alüminyum parçacıkları ilave ederek elektriksiz kompozit kaplamalar hazırlamışlardır. Hazırlanan bu kaplamaların, saf Ni-P kaplamaya göre kaplamalar 400°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulduğunda sertlik değerinin yaklaşık olarak iki katına çıktığı görülmüştür. Guang-hong et al. (2008) Al₂O₃ takviyeli Ni-P nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik (921 HV) ve aşınma direnci (3.62 kgN⁻¹m⁻¹10⁻¹⁰) 400°C’de elde etmişlerdir. 400°C ısıtılma işlem sıcaklığında, sertlik ve aşınma açısından kaydedilen iyileşmeler, nano Al₂O₃ parçacıklarının Ni-P anafazı içerisinde çökmesine bağlanmıştır. Kaplanmış numuneler 200°C, 300°C, 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ni-P esaslı kaplamaların sertlik ve aşınma direnci sıcaklık artışına bağlı olarak önce artma eğilimi gösterdikten sonra, 400°C sıcaklıkta en yüksek seviyeye ulaşmıştır ve daha sonra

birden azalmıştır. Çünkü ısı işlem sıcaklıklarının artmasıyla Ni-P kaplamaların yapısı amorf kristale doğru bir değişim göstermiştir ve daha sonra Ni₃P fazının çökmesi 400°C sıcaklıkta meydana gelmiştir. 400°C sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kaplamaların yapısında Ni, P ve Ni katı çözümleri gözlenmiştir. Kaplamanın mikro yapısında oluşan böyle bir değişim, hem kaplamanın sertliğini ve hem de aşınma direncini azaltmıştır. Luo et al. (2009) imalat takım-ış çeliği olan alaşımsız AISI 1045 (karbon içeriği: ağırlık % 0.45) karbon çeliği üzerine Ni-P-Al₂O₃ nano kompozit kaplamışlardır. Elde edilen üniform bir kompozit kaplama yapısı sayesinde karbon çeliğinde korozyon direnci açısından önemli oranda gelişme kaydedilmiştir. Zhang et al. (2010) 3Cr13 paslanmaz çeliği üzerine Ni-P-nano-Al₂O₃ elektriksiz kaplamadan sonra lazerle sertleştirme (laser strengthening) tekniği uygulamışlardır. Bu teknik uygulanırken, düşük ve yüksek lazerden faydalanılmıştır. Kaplamanın elementel dağılımı, fazları ve kristal yapısı X ışını kırınımı (XRD) ve enerji spektrometre (EDS) yardımıyla analiz edilmiştir. Düşük lazer gücüyle ısı işlem görmüş kompozit kaplamalarda yüksek sertlik ve amorf yapıdan kristal yapıya doğru geçişi gözlenmiştir. León et al. (2010) 90°C kaplama sıcaklığında API X52 karbon çeliği üzerine Ni-P ve Ni-P-Al₂O₃ kaplamalarını oto katalitik olarak kaplamışlardır. 400°C'den daha yüksek tavlama sıcaklıklarında en iyi korozyon özellikleri elde edilmiştir. Kristal Ni-P ve Ni-P-Al₂O₃ kaplamaların amorf yapıya kıyasla daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Shrestha et al. (2004) saf bakır taban malzeme üzerine Ni-P kapladıktan sonra alüminyum parçacıklarını üniform bir şekilde kaplamaya dağıtmışlardır. Üretilen kompozit kaplamaların parçacık kullanılmayan Ni-P kaplamalardan daha yüksek aşınma direnci gösterdiği anlaşılmıştır. Novakovic and Vassiliou (2009) silindirik geometride paslanmaz çelik taban malzeme üzerine elektriksiz kaplama ile Ni-P-TiO₂ kaplama büyütmüş ve yapısal, morfolojik ve sertlik özellikleri yönünden karakterize etmişlerdir. Banyo içerisinde kaplama madde miktarının artması ile daha iyi bir kompozit yapının oluştuğu gözlenmiştir. Üretilen kompozit kaplamalar, elektriksiz Ni-P kaplamalara kıyasla daha düşük korozyon direnci sergilemişlerdir. Fakat öte yandan vakum ortamında uygulanan ısı işlem, hem elektriksiz Ni-P hem de kompozit kaplamaların korozyon direncini daha da azaltmıştır. Ranganatha et al. (2010) düşük karbonlu çelik üzerinde elektriksiz olarak Ni-Zn-P/nano-TiO₂

kompozit kaplamalar büyütmişlerdir. Üretilen kaplamalar X-ışını kırınım ölçer (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometre (EDS) ile karakterize edilmiştir. Saf ve kompozit kaplamanın yüzey morfolojisi ısı işleminden sonra değişmiştir ve kompozit kaplamalarda daha yüksek mikrosertlik değeri elde edilmiştir. Novakovic and arkadaşları (2006) Ni-P-TiO₂ içeren homojen bir kaplama malzemesi üretmişlerdir. Bu malzemenin kimyasal ve faz analizlerini incelemişlerdir. Elektriksiz olarak kaplanmış Ni-P-TiO₂ kaplamaların ısı işlem görmediği takdirde amorf bir yapı oluşacağını bulmuşlardır. Bu kaplamalara vakum ortamında ısı işlem uygulandığında Ni, Ni₃P ve TiO₂ fazlarından oluşan kristal bir tabakanın oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Novakovic ve arkadaşları yarım saatten daha az sürede vakum ortamında yapılan ısı işlem tekniği ile 1500 HV yüzey mikrosertliğine ulaşmışlardır. Hem kaplanmış hem de vakum ortamında ısı işlem görmüş kompozit Ni-P-TiO₂ kaplamaların korozyon direncini mükemmel bulmuşlardır. Kaplama çözeltisine TiO₂ parçacıkları eklendiğinde, Ni matriks içinde gözenek oluşmadığını farketmişlerdir. İletken, korozyon direncine sahip ve korozyonu arttıran oksit tabakasını engelleyen ve aşınma direnci veya sistemin katalitik özelliklerini iyileştiren metal matriks, TiO₂ ve nikel matriksten oluşan kompozit kaplamalar için kullanılabileceğini söylemişlerdir. Zhang et al. (2010) AZ91D magnezyum alaşımının üzerine kompozit Ni-TiO₂ kaplamışlardır. Ni-TiO₂ kompozit kaplamanın mikrosertliğinin AZ91D magnezyum alaşımınınkinden 5 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Ranganatha et al. (2010) ısı işlem görmüş kompozitlerde elektriksiz kaplama tekniği ile düşük karbonlu çelik üzerine kompozit Ni-Zn-P-TiO₂ kaplamışlardır. Daha yüksek sertlik ve mikroyapı değişimleri ısı işlem görmüş kompozitlerde dikkat çekmiştir. Yu et al. (2011) elektriksiz kaplama tekniği ile AZ31 magnezyum alaşımları üzerine Ni-P-nano TiN kompozit kaplamaları büyütmüş ve karakterize etmişlerdir. Kompozit kaplamaların aşınma direnci ve sertliğinin, Ni-P kaplamaya ve AZ31 magnezyum alaşımlarına kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Ni-P-nano TiN kompozit kaplamalar amorf yapınının 400°C’de uygulanan ısı işlem ile kristal yapıya ulaştığı görülmüştür.

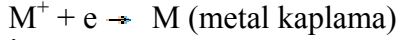
Bu çalışmada AISI 304 taban malzeme üzerine Ni-B, Ni-B-nano kompozit SiO₂, Ni-B-nano kompozit CuO, Ni-B-nano kompozit Al₂O₃ ve Ni-B-nano kompozit TiO₂

kaplamaları yapıldı. Elektriksiz kaplama banyo çözeltisi oda sıcaklığında hazırlandı. Kaplanan numunelerden bir kısmına 450°C'de ısıl işlem yapıldı. Üretilen tüm kaplamaların yapısal özellikleri X Işını Kırınım Ölçer (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) kullanılarak araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektriksiz Ni-B Kaplama

Elektriksiz kaplama, bir indirgenme yükseltgenme sürecidir (Şekil 2.1). Elektronlar, biri Me/Me^{n+} ve diğeri indirgen olan iki oksido (yükseltgeme)-indirgeme çiftleri arasında bir değış tokuş olan bir çözeltili içerisinde kimyasal bir tepkime ile tedarik edilir (Gots 1984; Mallory and Hadju 1990; Riedel 1991).



Şekil 2.1. Elektriksiz kaplama sistemi

Oksidize (yükseltgenmesi) olması kolay (hazır) indirgeyici madde, çözeltili içerisinde mevcut olduğunda, işlem elektriksiz indirgeme işlemidir. Parametreler doğru uygulandığında sınırsız kalınlıkta kaplama yapılabilir. Katalitik kaplamada, çözeltili içerisindeki metal iyonlarının indirgenmesi, kontrol altındadır ve banyolar sadece metalik taban malzemeler üzerine kaplama yapar. Karışık çözeltili ve dengeleyicilerin ilavesi ile çözeltilideki indirgeme tepkimesi, termodinamik olarak mümkündür ve potansiyel $U_{\text{ind/yüks}}$, $U_{Me^{n+}/Me}$ sisteminin denge potansiyelinden daha negatif olmalıdır. Fakat çok yavaş olan kinetiklerden dolayı meydana gelmeyebilir (Şekil

2.1). Katalitik yüzeyin daldırılması, bu ataleti kırar ve indirgeme tepkimesi, sadece daldırılmış katalitik yüzey üzerinde meydana gelir. Kaplanmış metal de katalitik olursa, tepkime, kendi kendine devam eder ve kaplamalar oto katalitik olarak tanımlanır (Gots 1984). Bu nedenle, katalitik destekle, indirgeyici maddenin anodik yükseltgenme (oksidasyon) üst voltajı sınırlıdır ve karışık potansiyel daha negatif değerlere kayar. Katalitik olmayan metal (İnd._{d2}) üzerinde elde edilen indirgeyici maddenin yükseltgenme eğrisi, $U_{Me^{n+}/Me}$ potansiyeline yakın bir değere kadar çok düşük yükseltgenme akımı sunar. Diğer taraftan, katalitik metal (İnd._{d1}) için elde edilen aynı eğri, bu $U_{Me^{n+}/Me}$ 'ye yakın bir önemli yükseltgenme akımına neden olur.

Başarılı bir elektriksiz kaplama için ön işlem yapmak şarttır. Taban malzemenin yeter derecede temizliğinin yapılmaması, taban malzeme-kaplama arasındaki adezyonu kötüleştirir, pürüzlülük, kaplamada gözeneklilik meydana gelerek çabuk bozunmayı doğurur. Elektriksiz nikel kaplama işlemleri için yapılan ön işlemler, elektro kaplamada yapılan ön işlemlere benzer, yalnız daha çok titizlik gerektirir (ASM Handbook 1994).

2.2. Deneyde Kullanılacak Taban Malzemenin Özellikleri

Gerek kullanım, gerekse alaşım kalitelerinin çokluğu açısından en zengin grup östenitik çeliklerdir. Manyetik olmayan bu çelikler hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda yüzey merkezle kübik kafese sahip östenitik içyapılarını koruduklarından, normalleştirme ve sertleştirme ısı işlemi yapılamaz. Tavlanmış halde süneklikleri, toklukları ve şekillendirilebilme kabiliyetleri düşük sıcaklıklarda bile mükemmeldir. Mukavemetleri ancak soğuk şekillendirme ile artırılabilir. Östenitik paslanmaz çelikler genellikle %16 ile %26 krom, %35'e kadar nikel ve %20'ye kadar mangan içerirler. Nikel ve mangan temel östenit oluşturucularıdır. Katı çözeltide bulunan kristal kusurların içine yerleşen azot, östenit içyapının mukavemetini artırır. 301 ve 304 kaliteleri en az alaşımlı olan türlerdir. Mükemmel şekillendirilebildiği, sünekliği ve yeterli korozyon dayanımı ile 304 kalite östenitik

çelik en yaygın olarak kullanılan paslanmaz çeliktir. Şekil 2.2’de östenitik paslanmaz çeliğin mikro yapısı gösterilmiştir.²



Şekil 2.2. Östenitik çelik mikro yapısı

2.3. Elektriksiz Ni-B kaplama için banyo bileşenleri

Çizelge 2.1’de banyo bileşenlerinin görevleri verilmiştir. Elektriksiz banyoları kontrol eden temel parametreler, nikel iyon miktarı, bileşik yapıcı madde miktarı, sıcaklık, pH, dengeleyici miktarı, banyo yaşı, banyo yükü ve karıştırıcıdır (Mallory and Hadju 1990; Riedel 1991).

Çizelge 2.1. Genel elektriksiz banyo bileşimi

Bileşikler	İşlevi
Metalik iyonlar	Kaplanacak metal kaynağı
İndirgeyici madde	Elektron kaynağı
Bileşik yapıcı madde	Metalle bir bileşik oluşturur, metalik iyon çözünürlüğünü artırır, hidroksitlerin çökmesini önler, bu da kararlılığı artırır.
Dengeleyici	Kararlılığı artırır

2.3.1. Kullanılacak indirgeyici madde

Borhidrür iyonu elektriksiz kaplamalar için mevcut en iyi indirgeyici maddedir.

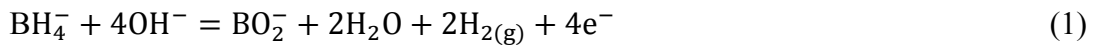
² www.saritas.com.tr/ktlg/.../Paslanmaz%20Celik%20Saritas%2004.pdf

Sodyum borhidrürün indirgeme verimi sodyum hipofosfitden ve dimetilaminborandan daha yüksektir (Keong *et al.* 2002). Bu, benzer tepkimede sodyum hipofosfit ile sağlanabilen 2 elektrona karşılık geldiği gibi bazı metallerin indirgenmesi için de 8 elektrona çıkabilmektedir. Yüksek indirgeme veriminin yanı sıra, bor hidrür indirgeme banyoları, maliyet açısından dimetilaminboran esaslı kaplamalara tercih edilir. Bununla birlikte, borhidrür iyonları asit ve nötr çözeltilerde çabucak hidroliz edilir ve kaplama banyosu içinde nikel iyonlarına karşı nikel borit kendiliğinden çökecektir. Bu nedenle, pH' ın kontrolü işlem masraflarının azalması ve banyo çözeltilisinin kendi kendine çözünmesini engellediği için önemlidir. Çözeltilerin pH' ı 12 ve 14 arasında sürdürülürse, nikel boritin oluşumu engellenir ve reaksiyon ürünü başlıca elementel nikeldir. Bu nedenle genellikle alkalın banyolar kullanılır.

Sodyum borhidrürün indirgediği elektriksiz nikel kaplamaların özellikleri çoğu kez sodyum hipofosfitle veya diğer boron bileşikleriyle indirgenen kaplamalardan daha iyidir. Elektriksiz nikel kaplamaları indirgeyen borhidrürün en önemli avantajı kaplama koşullarına uygun sertliği ve aşınma direncidir.

Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Borhidrür elektriksiz kaplama esnasında aşağıdaki reaksiyonlarla oksidize olur:



Kaplama banyosunda oluşan indirgenme reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Bu reaksiyon 4 elektronun serbest kalmasından dolayı (reaksiyon 3) nikel iyon indirgenmesinin sürdüğü ana reaksiyondan dolayı dikkat edilebilir. Reaksiyon 2 film yapısındaki boron kaplamasının oluşmasından sorumludur. O yüzden, yaklaşık olarak elde edilen aşınma veya kaplama oranı (metalik nikelin kaplaması: reaksiyon 3) reaksiyon 1 tarafından belirlendiği farz edilebilir ve kaplama filmindeki boron içeriği reaksiyon 2 tarafından belirlendiği farz edilebilir. Her faktör benzer büyüklükteki 1. ve 2. reaksiyonların oranlarını etkilerse, kaplama oranındaki değişiklik 1. reaksiyondaki elektronların 4 kat serbest bırakılmasından dolayı kaplama filmindeki boron içeriğinden çok daha yüksek olmalıdır. Reaksiyon 1 ve 2 arasındaki rekabet eşit olmalıdır. Çünkü BH_4 aynı zamanda iki farklı reaksiyon arasında oksidize olur. Sonuç olarak, dolayısıyla suyun indirgenmesi (reaksiyon 4) kuvvetli alkalın sulu çözeltisi olan kaplama banyosunda meydana gelir (Sahoo and Das 2011).

Elektriksiz nikel kaplama işleminde, çeşitli indirgeyici maddeler kullanılabilir. En çok kullanılanları, (a) sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2) (Ni-P kaplama için), (b) amino-boranlar (DMAB), (c) sodyum borhidrit ($NaBH_4$), (d) hidrazin (NH_2NH_2)'dir (Baurand 1994). Bu banyolar, iyi kaplama oranı elde etmek için yüksek sıcaklıkta ($>90^\circ C$) kullanılırlar. Elektriksiz kaplama yönteminde kullanılacak en güçlü indirgeyici madde borhidrit iyonudur. Asidik veya nötral çözeltilerde, borhidrit iyonlarının hidrolizi çok hızlıdır. Nikel iyonlarının varlığında, nikel borit aynı anda oluşabilir. Fakat kaplama çözeltisinin pH'ı 12–14 arasında sürdürülebilmesine rağmen, borit oluşumu durabilir ve tepkime ürünü ilke olarak elementel nikeldir. Sodyum borhidritin bir molu, nikelin yaklaşık 1 molunu indirgeyebilir, bu nedenle 1 kg nikelin indirgenmesi, 0,6 kg sodyum bor hidrit gerektirir. Borhidritle indirgenmiş elektriksiz nikel çözeltilerinden elde edilen kaplamalar, %3–8 arasında (bazı kaynaklarda %1–10 olarak) bor içerirler (Mallory and Hadju 1990). Nikel hidroksit çökmesini önlemek için, 12–14 pH arasında etkili olan etilen daimin gibi bileşik yapıcı maddeler kullanılmalıdır. Fakat bu tür güçlü maddeler, kaplama hızını azaltır. $90-95^\circ C$ çalışma sıcaklığında, ticari banyolardaki kaplama hızı, 25–30 $\mu m/saat$ 'tir (ASM Handbook 1994).

İndirgenme sırasında-bir alkali hidroksitin sabit ilavelerini gerektirdiği için çözeltinin pH'ı azalır. Banyonun pH'ı 12'nin altına düşerse, aynı anda çözelti çözünmesi meydana gelebilir. Yüksek çalışma pH'ından dolayı, borhidrit kaplama banyoları alüminyum taban malzemeler için kullanılamaz (Gorbunova and Nikiforova 1960; Gawrilov 1979; Mallory 1979). Hidrazin kullanılarak indirgenme yapılan banyolar, kararsız ve kontrolü çok zordur. Oluşan kaplamada metalik görünüm yoktur. Kaplama gevrek ve düşük korozyon direncine sahiptir. Sertliği hipofosfit ve bor indirgeyicili banyolarda üretilen kaplamalarınki gibi, ısı ile artmaz. Tüm bu sebeplerden dolayı hidrazin indirgeyici maddeler elektriksiz nikel kaplama üretiminde çok az kullanıma sahiptir. Elektriksiz nikel kaplama işleminde sıcaklık çok önemli bir parametredir. Çünkü bir kaplama işleminde, sıcaklık enerji seviyesinin bir ölçüsüdür. Kaplama hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artışıyla kaplama hızı da artar. Asit hipofosfit indirgeyici işlemlerde, 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda kaplama hızı çok düşüktür. Çoğu çözelti için tercih edilen sıcaklık aralığı 85–95°C'dir (ASM Handbook 1994).

2.3.2. Bileşik yapıcı maddeler

Elektriksiz nikel kaplamaların kendiliğinden çözünmesini engellemek ve sadece tepkimenin katalitik yüzey üzerinde meydana gelecek şekilde olmasını ayarlamak için, bileşik yapıcı maddeler eklenir. Bu maddeler, organik asitler ya da onların tuzlarıdır. Bu maddeler, tepkimede serbest mevcut nikel miktarını ayarlamak için katılır. Böylece onlar, çözeltinin dengelenmesini ve nikel fosfitin çökmesinin oluşumunu geciktirir (elektriksiz Ni-P kaplamalar için). Bileşik yapıcı maddeler, aynı zamanda kaplama çözeltisinde tampon (şiddet azaltıcı, sönümleyici) görevi yapar ve hidrojen iyonlarını indirgenme tepkimesi ile üretilen kadar pH'nın çok hızlı bir şekilde düşmesini engeller. Fakat amonyak, hidroksitler ya da karbonatlar hidrojeni periyodik olarak etkisizleştirmek için de eklenebilirler. Ayrıca, kaplama çözeltisi içerinden kullanılan bileşik yapıcı element, kaplamanın kalitesi, iç gerilmesi ve gözenekliliği açısından önemli etkilere sahiptir.

2.3.3. Hızlandırıcılar

Bileşik yapıcı maddeler, kaplama hızını azaltabilirler. Bunu ortadan kaldırmak için, genellikle çözelti içerisinde hızlandırıcılar ya da coşturucu denilen organik maddeler, az miktarda eklenirler. Hızlandırıcıların hidrojen ile fosfor arasındaki bağı zayıflatma görevi ifa ettiği düşünülmektedir (elektriksiz Ni-P kaplamalarda hipofosfit molekülü için). Bu nedenle, kolaylıkla kaldırılır ya da emilebilir. Hipofosfitle indirgenen çözeltilerde, succinic asit hızlandırıcı olarak kullanılırken, diğer karbonik asit, çözünür floritler ve bazı çözücüler de kullanılabilir.

2.3.4. Dengeleyiciler veya Engelleyiciler

Bir elektriksiz nikel kaplama banyosundaki indirgenme tepkimesi, uygun bir hızda taban malzeme kaplanacak seviyede ayarlanmalıdır. Bunu sağlamak için, dengeleyiciler olarak da adlandırılan engelleyiciler katılır. Elektriksiz nikel kaplama çözeltileri, engelleyici maddeler olmadan saatler ya da günlerce çalışabilir. Çözünme genellikle çözelti içerisinde koloidal, katı çekirdeklerin olması halinde meydana gelir. Bu parçacıklar, yabancı maddeden (toz ya da püskürtme ortamı gibi) kaynaklanabilir ya da ortofosfitin yoğunluğu, çözünürlük sınırını aştıkça ortaya çıkabilir. Kaynak her ne olursa olsun, büyük yüzey alanına sahip parçacıklar, kendiliğinde hızlanan zincir tepkimesine ve çözünmeye yol açarak indirgenmeyi hızlandırır (katalize eder). Bu genellikle, hidrojen gelişimini artırılması ile önce meydana gelir ve çözeltilerden ince dağılmış siyah çökelti görünümündedir. Bu çökelti ise, nikel, nikel fosfit veya nikel borit olabilir.

Kendiliğinden çözünme, çözeltilere az miktarda katalitik engelleyicilerin eklenmesi ile kontrol edilebilir. Bu engelleyiciler, çözeltilerde mevcut koloidal parçacıkları üzerinde emilir ve yüzeyleri üzerindeki nikel indirgenmesini önler. Geleneksel olarak, hipofosfitle indirgenmiş elektriksiz nikel ile kullanılan engelleyiciler, üç türdür: (a) thiourea gibi kükürt bileşikler, (b) molibdat ya da iyodatlar gibi oksijen anyonlar, (c) kurşun, bizmut, kalay ya da kadmiyum gibi ağır metaller. Daha sonraları, oleates ve doymuş asitler içeren organik bileşikler, bazı çözeltiler için kullanılmışlardır.

Organik sülfid, thio bileşikleri, selenyum ve talyum gibi metaller, aminoboran ve borhidrür indirgemeli elektriksiz nikel çözeltilerinde engelleyici olarak kullanılırlar (ASM Handbook 1994). Engelleyici maddelerin ilavesi, kaplama banyosu ve kaplama üzerinde faydalı etkilerin yanı sıra zararlı etkilere de yol açabilir. Az miktarlarda ilave edilen bazı engelleyiciler, kaplama hızını ve/veya kaplamanın (özellikle metal veya kükürt bileşikleri) parlaklığını, iç gerilmeyi ve gözenekliliği artırırken, kaplamanın sünekliğini, korozyon ve aşınma direncini azaltır (Gawrilov 1979; Mallory 1979).

2.4. Elektriksiz Ni-B Kaplamaların Kullanım Alanları

2.4.1. Petrol ve kimya sanayi

Saldırgan tuzlu sulu ortamlarda, asitlerde ve gazlarda korozyon ve erozyona direnç potansiyeli dikkate alındığında bu kaplamalar valfler, tıkaçlar (choke), patlak önleyiciler (blowout preventers), çamur pompaları (mud pump), emiş cubuğu (sucker rod), dalgıç (submergible) pompalar, borularda (pipe), ısı eşanjörlerinde, ayırıcılarda (separator), ambalaj makinelerinde, güvenlik valflerinde, boru üretiminde kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.2. Tıp, diş hekimliği ve eczacılık

Korozyon ve aşınma direnci potansiyeli dikkate alındığında, bu kaplamalar, çelik ya da alüminyumun ve paslanmaz çelik yerine kullanılabilen düşünebilir. Buna göre, makaslar, dikme (suture) iğneleri, kısıkaçlar (clamp), pensler kullanıldıktan sonra atılan deri altı (*hipodermik*) iğneleri için kullanılabilir ve aynı zamanda eczacılıkta, çıkmalar (extrudes), ayırma elekleri (sizing screen), hap tasnifleyiciler (pill sorter) ve doldurma teçhizatları olabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.3. Yazı ve dokuma sanayi

Ni-B'nin üniform bir kaplama olması nedeniyle, silindirin sonradan yüzey bitirme ya da öğütme yapmadan boyutlanması, dengeleme ve kaplanması için işlenmesine imkân verir. Teçhizatın ömrü, Ni-B'nin yağlayıcılık özelliği ve aşınma direnci nedeniyle büyük oranda artar. Diğer dokuma sanayi uygulamaları olarak, vida açıcı kılavuzlar, lif takviyeciler (fiber feed), dokuma bıçakları, dokuma tezgâhı takımları (heedle), makaralar (bobin), masuralar (shuttle), ince sivri uçlu bıçaklar (rapier), örgü makineleri (knitting needle) ve kazıma aletleri (pick)' ler düşünülebilir (Bülbul vd 2008).

2.4.4. Uzay sanayi

Uzay sanayinde, Ni-B kaplamalar alüminyum gibi hafif metalleri korozyon ve aşınmadan korumak amacıyla kullanılabilir. Aynı zamanda parlatılmış bir paslanmaz çelik gibi bu metallerin görünümünü iyileştirmek için kaplanabilir. Motor elemanları, yapısal uçak iskeletleri (air frame) ve iniş (landing) dişli parçaları, yakıt ikmal (refueling) sistemleri, kompresör kanatları ve servo valfleri gibi pek çok uçak parçasında kullanılabilir. Delikli ve girintili yüzeylerde üniform kalınlıkta kaplanabilmesinden dolayı Ni-B, kaynaklı tanklarda, karmaşık hidrolik valflerde ve manifold sistemlerinde ideal bir kaplama olabilir (Bülbul vd 2008).

2.4.5. Paketleme ve nakliye sanayi

Ni-B'nin aşınma ve korozyon direnci dikkate alındığında, paketleme makineleri ve gıda ambalajlama makinelerinde de kullanılabilir. Sodyum hidroksit, çeşitli gıda asitleri, balık yağları gibi çok farklı türde ürünü ambalajlamak için kullanılabilir. Ni-B'nin üniformluğu sayesinde, özellikle hidrolik silindirlerde, solucan tipi besleyiciler (worn feeds) ve extrudes, şaftlar, zincir-kayış tertibatları (chain belt) ve diğer kapalı sızdırmazlık parçalarında uygulanabilir. Yine gıda nakliye-ambalaj uygulamaları olarak, pnömatik konserve makineleri, hamburger kalıpları, ızgaralar, çörek vs.

ısıtıcıları (bun warmer), pişirme kapları (baking pans), tava, fritözler (fryer) ve çikolata kalıpları düşünülebilir (Bülbül vd 2008).

2.4.6. Madencilik sanayi

Kazıma ortamları hem çok korozif hem de abrazyondur. Maden ocak suları, genellikle asidiktir ve korunamayan çelikte yüksek oranda hasar olabilir. Ayrıca kazıma sırasında ortaya çıkan toz toprak ciddi erozyona sebep olabilir. Ni-B'nin bu tür ortamlara dayanabilecek düzeyde olduğu düşünüldüğünde, hidrolik elemanları, jet pompalarında silindir başları, boru hattı bağlantıları ve parçalarında, maden mühendisliği alet, araç ve gereçlerinde uygulanabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.7. Ağaç, kâğıt ve ahşap sanayi

Ağaç, kâğıt, ahşap takımları ciddi korozyon ve abrazyon şartlarında çalışır. Odun içerisindeki tuz ve organik asitler saldırgan ortamlardır. Ni-B kaplamalar, bu şartlara karşı iyi koruma sağlayacaktır ve ağaç kesme ve dilimleme amacıyla kullanılan bıçak tutucu kapak levhaları ve yontma plakaları için kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.8. Otomotiv sanayi

Ni-B kaplamalar diskli frenlerde yastık tutucu, fren silindiri, senkromeç dişliler, piston çubukları, amortisörler, direksiyon sistemi, egzoz susturucusu, egzoz borusu, egzoz manifoldu ve kilitleme elemanları olarak kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.9. Kalıp ve döküm sanayi

Ni-B kaplamaların üniform bir yapı sergilemesi dikkate alındığında, kalıplama sanayinde önemli bir yer tutabileceğini akla getirmektedir. Yine yağlayıcılık özelliği nedeniyle, enjeksiyon (akıtma) sırasında düzgün akış ve parçanın hızlı ve kolay çıkması sağlanacaktır. Yüksek sıcaklıklardaki yüksek sertliğinden dolayı, kalıp ve

dökümlerin erozyonunu ve abrazyonunu asgariye seviyeye indirip, ömürlerinin artmasını sağlayabilir. Ni-B kaplama, ABS, PVC, polikarbonat, akrilik, termoplastik ilaveli malzemeler gibi plastikleri kalıplama sırasında üretilen korozif buharlara karşı koruma sağlayabilir (Bülbül vd 2008).

2.4.10. Elektronik sanayi

Ni-B'nin korozyona direnç ve lehimlenebilme kabiliyeti, üniform kalınlıkta olması, uygun elektriksel, ısıl ve fiziksel özellikleri göz önüne alındığında, bu kaplamalar, eş eksenli konnektörler, başlıklar (header), muhafaza elemanları (housing), kutular (case), ısı alıcılar (heat sink), diyot kutuları, kapaklar (shutter), kilitleme elemanları (interlock), hafıza diskleri ve makaralar (drum)' da kullanılabilir (Bülbül vd 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Elektriksiz Ni-B kaplama işlemleri için taban malzeme olarak 15mmx15mmx5mm boyutlarında AISI 304 östenitik paslanmaz çelikler kullanıldı. Bu çelik taban malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Paslanmaz çelik taban malzemenin kimyasal bileşimi

Element	C	Cr	Mn	P	Si	Ni	S
ağr.%	≤0.07	18–20	≤2	0.045	≤1	9	≤0.03



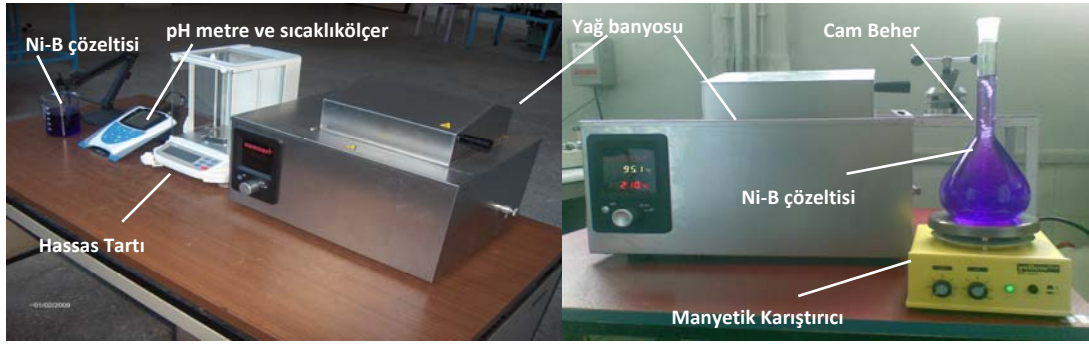
Şekil 3.1. Deneyde kullanılan parlatılmış AISI 304 taban malzemeler

Uygun ebatlarda kesilen ve pah kırma işlemlerinden geçen taban malzemelere, kaba parlatma (SiC mesh zımparalar ile 1200 meshe kadar) ve ince parlatma (0.05 µm tane boyutunda α-alümina ile) işlemleri yapıldı. Bundan sonra parlatılmış taban malzemeler yağ giderimi ve yüzey aktifleştirme işlemleri için sırasıyla aseton ve HCl çözeltileri içerisinde 10–15 sn bekletilip sonra çıkarıldı. Her bir ara safhada, saf su ile durulama yapıldı. Numuneler, sıcak hava fanıyla kurutulduktan elektriksiz Ni-B kaplama işlemine hazır hale getirilmiş oldu. Takviyeli elektriksiz Ni-B nano kompozit kaplamaların üretimi için yaklaşık 20 nm boyutunda SiO₂, 30-50 nm

boyutunda CuO, 30 nm boyutunda Al₂O₃ ve TiO₂ nano parçacıkları kullanıldı.

3.2. Yöntem

Elektriksiz Ni-B kaplamaların üretilmesi için kullanılan ekipman Şekil 3.2’de verilmiştir. Kaplama çözeltisini hazırlamak için kullanılan maddelerin miktarlarının ölçümünde dijital hassas tartı kullanıldı.



Şekil 3.2. Elektriksiz Ni-B kaplamada kullanılan ekipman

Oluşan çözeltinin rengi, koyu mor renkte idi. Kaplama çözeltisinin pH’ı, pH metre ile ölçüldü ve pH değeri yaklaşık 13.5’te tutuldu. Çizelge 3.2’de elektriksiz Ni-B kaplamaların üretiminde kullanılan parametre ve ekipman özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan taban malzeme, yöntem ve kaplama parametreleri

Taban malzeme	AISI 304 östenitik paslanmaz çelik (15 mm × 15 mm × 5 mm)						
% Kimyasal bileşim	C ≤ 0.07; Cr: 18-20; Mn ≤ 2; P: 0.045; Si ≤ 1; Ni: 9; S ≤ 0.03; diğer % Fe						
R _a , Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü	0.1 µm (SiC mesh zımparalar ile 1200 meshe kadar mekaniksel olarak kaba parlatma ve 0.05 µm tane boyutunda α-alümina ile ince parlatma)						
Kaplama öncesi taban malzemelere yapılan işlem	Sırasıyla aseton ve %15 HCl çözeltilerine 10–15 sn süre ile daldırıldı. Ara safhalarda saf su ile durulama yapıldı. Numuneler sıcak hava fanıyla kurutulduktan sonra elektriksiz Ni-B kaplama işlemine hazır hale getirilmiş oldu.						
Kaplama türleri	Ni-B, Ni-B/SiO ₂ , Ni-B/TiO ₂ , Ni-B/Al ₂ O ₃ , Ni-B/CuO						
Kaplama yöntemi	Elektriksiz kaplama						
Kaplama parametreleri	Kaplama türleri	Kaplama süreleri (dk)	NaBH ₄ miktarı, (gr/l)	NiCl ₂ miktarı, (gr/l)	PbNO ₃ miktarı, (gr/l)	NaOH miktarı, (gr/l)	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ miktarı, (l)
	Ni-B	30	0.6	5	0.00725	45	0.5
	*Ni-B/SiO ₂	60	0.3	2.5	0.003625	22.5	0.25
	*Ni-B/TiO ₂	60	0.3	2.5	0.003625	22.5	0.25
	*Ni-B/Al ₂ O ₃	60	0.3	2.5	0.003625	22.5	0.25
*Ni-B/CuO	60	0.3	2.5	0.003625	22.5	0.25	
<i>Sabit parametreler:</i>	Banyo sıcaklığı 95°C, pH = 13.5, ısıtma işlem sıcaklığı 450 °C (1 saat)						
Karakterizasyon cihazları	Jeol 6400 SEM (morfolojik analizler için), Rigaku D/Max 2000 XRD (kristalografik yönelme ve fazlarının belirlenmesi için)						

*Her nano kompozit banyo çözeltisine 2.5 gr nano parçacık (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CuO) eklenmiştir.

3.3. Elektriksiz Ni-B Kaplama İşlemleri

3.3.1. Parçacık takviyesiz elektriksiz Ni-B kaplama hazırlama

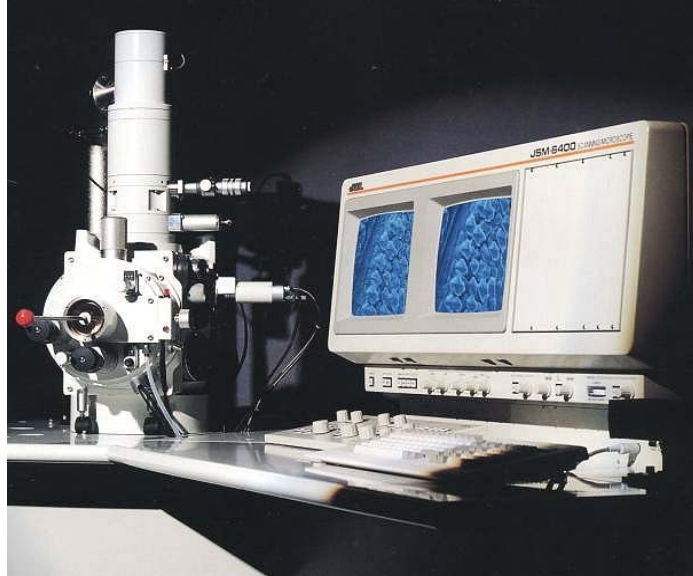
Elektriksiz Ni-B kaplama çözeltisi hazırlanırken Çizelge 3.2'teki oranlar dikkate alındı. Buna göre takviyesiz elektriksiz Ni-B kaplamada 5 gr NiCl_2 (metalik iyon kaynağı), 45 gr NaOH (alkalitenin muhafazası için), 50 ml $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ etilendiamin (bileşik yapıcı madde), 0.00725 gr $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Dengeleyici), 0.6 gr NaBH_4 (indirgeyici madde) ve saf su olmak üzere hazırlanan çözelti ile 30 dk. sürede 95°C 'de kaplama süreci tamamlandı. Daha sonra üretilen bu kaplamalar 450°C 'de ısı işleme tabi tutuldu.

3.3.2. Parçacık takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamalar

Elektriksiz Ni-B/ SiO_2 , elektriksiz Ni-B/ Al_2O_3 , elektriksiz Ni-B/ TiO_2 ve elektriksiz Ni-B/ CuO nanokompozit Ni-B kaplamalar üretmek amacıyla, her bir nanokompozit kaplama için yukarıda bahsedildiği gibi bir elektriksiz Ni-B kaplama çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltilerin her biri için miktar olarak 2.5 gr nanoparçacık ilave edildi. Elde edilen nanoparçacıklı elektriksiz Ni-B çözeltiler ayrı ayrı 30 dk. süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve homojen bir çözelti elde edildikten sonra AISI 304 paslanmaz çeliklerin konulduğu hücreler içerisine döküldü ve nanoparçacıklı elektriksiz Ni-B çözeltisi ile doldurulan hücreler 95°C 'ye ayarlanmış olan yağ banyosu içerisine yerleştirildi. 1 saat süren kaplama işleminden sonra numuneler çıkarılarak durulandı. Numunelerin bir kısmı, 450°C 'de bir saatlik ısı işleme tabi tutuldu. Kaplamalar, hem ısı işlemsiz banyodan ilk çıkarıldığı hali ile hem de ısı işlem uygulanmış hali ile yapısal özellikler açısından incelendi.

3.4. Üretilen Kaplamaların Yapısal Analizleri

Isıl işlem yapılmamış ve ısıl işlem yapılmış elektriksiz Ni-B ve elektriksiz Ni-B nano kompozit (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ve CuO ilaveli) kaplamaların yapısal analizleri için SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ve XRD (X Işını Kırınım Ölçer) cihazları kullanıldı. Taramalı elektron mikroskop (Jeol 6400-Şekil 3.3) ile kaplama kalınlığı ve mikroyapı görüntüleri elde edilirken, Rigaku D/Max 2000XRD (Şekil 3.4) cihazı ile de kaplamaların kristalografik incelemesi yapıldı. Kullanılan XRD cihazında x ışını kaynağı olarak, CuK_α ($\lambda=1.5405\text{Å}$) anot kullanıldı.



Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskop (SEM)

XRD analizleri 10.000-100.000 derece tarama aralığında, 2.500 derece/dk tarama hızında ve 0.02 derece tarama adımında gerçekleştirildi. Tungsten filamentte ise 40 kV ve 20 mA'lık bir enerji uygulandı. Kaplamalardan elde edilen kırınım lar neticesinde elde edilen spektrumlar, XRD cihazını kontrol eden bilgisayarda mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirildi.

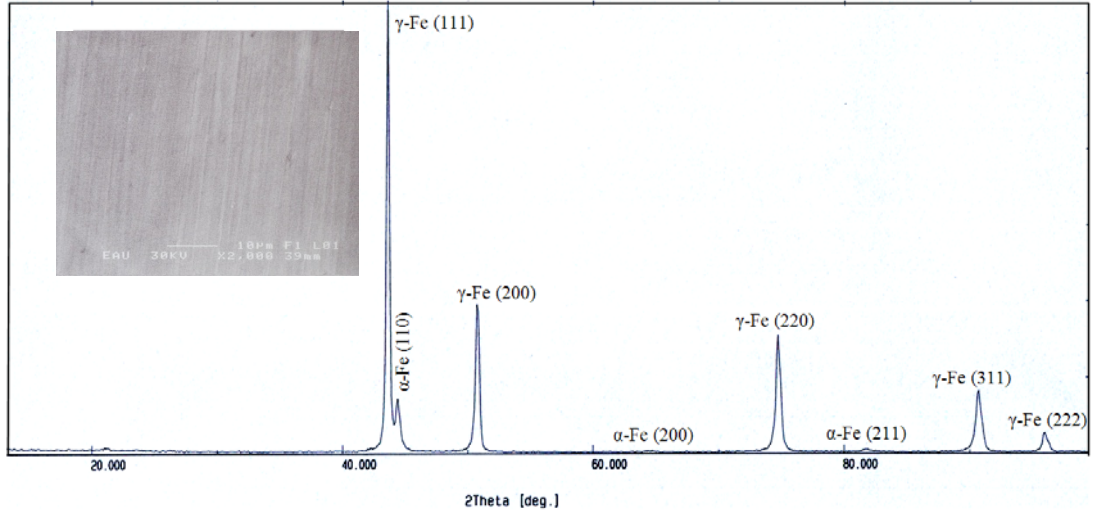


Şekil 3.4. X ışını kırınım ölçer (XRD)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Şekil 4.1'de taban malzeme olarak kullanılan AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin yüzeyden alınan SEM görüntüsü ve XRD spektrumu (tayfi) gösterilmiştir.



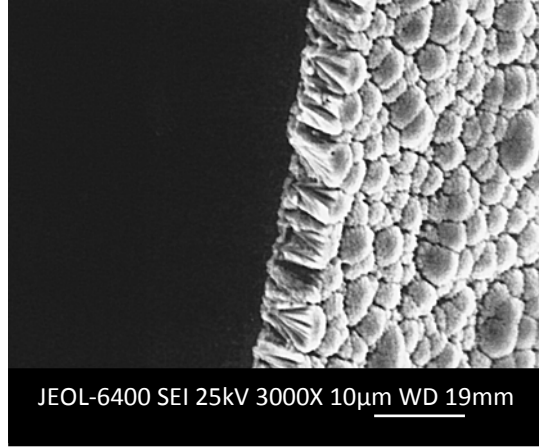
Şekil 4.1. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin XRD spektrumuna göre $2\theta=43.7^\circ$ 'de γ -Fe (111), $2\theta=44.6^\circ$ 'de α -Fe (110), $2\theta=50.8^\circ$ 'de γ -Fe (200), $2\theta=64.7^\circ$ 'de α -Fe (200), $2\theta=74.7^\circ$ 'de γ -Fe (220), $2\theta=82.1^\circ$ 'de α -Fe (211), $2\theta=90.7^\circ$ 'de γ -Fe (311) ve $2\theta=96.1^\circ$ 'de γ -Fe (222) kristal düzlemler gözlenmiştir (Bulbul 2011).

4.2. Kaplamaların Film Kalınlığı:

Şekil 4.2'de üretilen elektriksiz Ni-B kaplamalar için tipik bir mikroyapısal kesit görüntüsü verilmiştir. Mikroyapısal kesit görüntü incelendiğinde kaplamaların

genellikle üniform ve kolonsal büyüdüğü görülmüştür. Gawrilov (1979) and Riedel (1991) elektriksiz Ni-B kaplamanın karmaşık parçalarda bile üniform bir yapı oluşturabileceğini ifade etmişlerdir. Kaplama kalınlıkları yaklaşık olarak 5.50 μm 'dir.

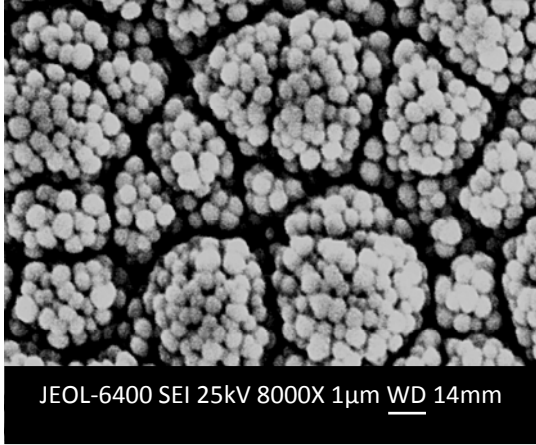


Şekil 4.2. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan elektriksiz Ni-B kaplamanın kesit görünümü

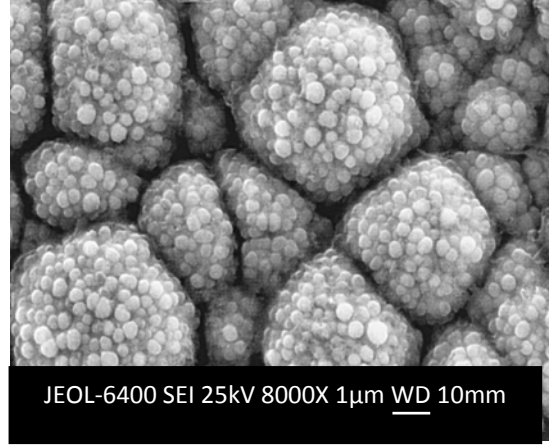
4.3. Kaplamaların SEM görüntüleri

Elektriksiz Ni-B ve Ni-B/nano kompozit kaplamaların deneyler sonucu elde edilen ısıtılmış ve ısıtılmamış 8000X SEM görüntüleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Kaplamalarda mikroyapı olarak böğürtlen (blackberry-like), karnabahar (caluliflower-like), üzüm salkımı (grapes-like), mısır (corn-like) ve kristalleşmiş yapı (*monoclinic-like*) yapılar gözlenmiştir. Bu yapılar, farklı büyüklükteki yumrular içermektedir. Bu yumruların büyüklükleri sırasıyla ısıtılmamış takviyesiz böğürtlen yapıları Ni-B kaplama için 4 μm , SiO_2 takviyeli karnabahar yapıları kaplama için 2.6 μm , Al_2O_3 takviyeli üzüm salkımı kaplama için 4 μm , TiO_2 takviyeli daha küçük böğürtlen yapıları kaplama için 1.6 μm ve CuO takviyeli mısır taneli kaplama için boyut 6 μm 'dir. Bu yumru yapıları özellikle böğürtlen ve karnabahar yapıları da küçük taneli küresel tanelerin birleşiminden meydana gelmiştir. Fakat öte yandan CuO nanoparçacık ilaveli elektriksiz Ni-B kaplamalarda küçük tanelerden oluşan bir yumru yapıdan ziyade, düzgün yüzeyli ve belli bir geometrik ya da kristalin yapıyı işaret eden yapıları göze çarpmaktadır. Yumruların büyüklükleri 450°C'de yapılan

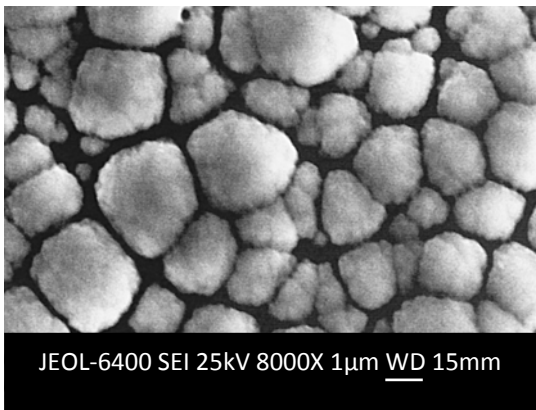
ıslıl işleme birlikte artmıştır. Bu yumruların büyüklükleri sırasıyla ıslıl işlemlı takviyesiz daha yoğun böğürtlen yapılı Ni-B kaplama için 5.3 μm , SiO_2 takviyeli yumruları yapışık karnabahar kaplama için 3.6 μm , Al_2O_3 takviyeli topaklanmış üzüm salkımı kaplama için 5 μm ve TiO_2 takviyeli topaklanmış böğürtlen yapılı kaplama için 2.3 μm 'dir. CuO takviyeli monoklinik (*monoclinic*) yapılı kaplamada yumrular görünmemektedir. Kaplama ıslıl işleme birlikte kristalin bir yapıya dönüşmüştür. Kaplamalar içerisinde ıslıl işlemsiz CuO takviyeli Ni-B kaplamanın yumru boyutu en büyük ve ıslıl işlemsiz TiO_2 takviyeli Ni-B kaplamanın yumru boyutu en küçük bulunmuştur.



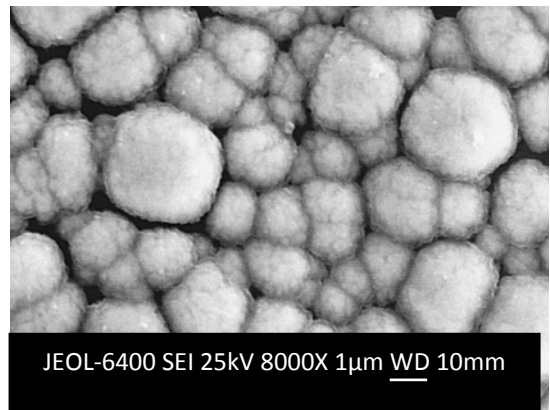
Islıl işlemsiz elektriksiz Ni-B
(Böğürtlen tipi yapı - 4 μm)



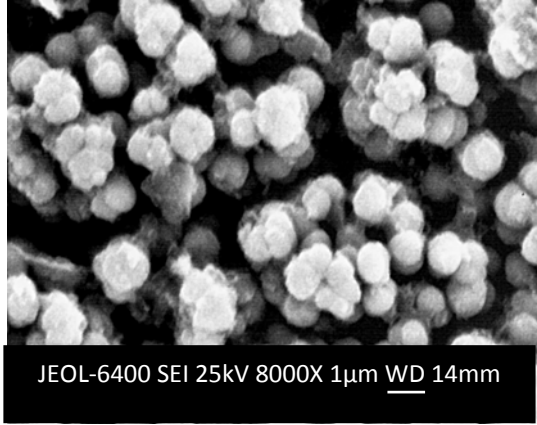
Islıl işlemlı elektriksiz Ni-B
(Büyük yumrulu böğürtlen tipi yapı - 5.3 μm)



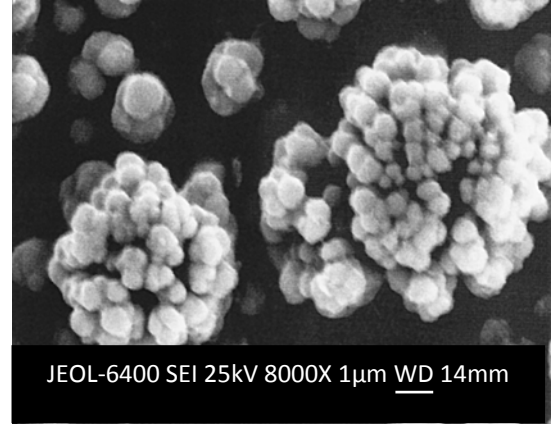
Islıl işlemsiz elektriksiz Ni-B/ SiO_2
(Karnabahar tipi yapı - 2.6 μm)



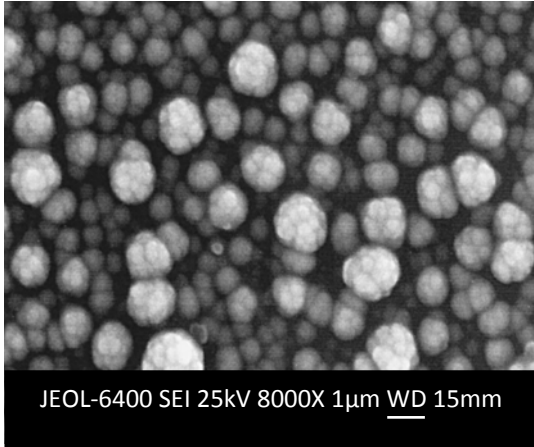
Islıl işlemlı elektriksiz Ni-B/ SiO_2
(Yumruları yapışık karnabahar tipi yapı - 3.6 μm)



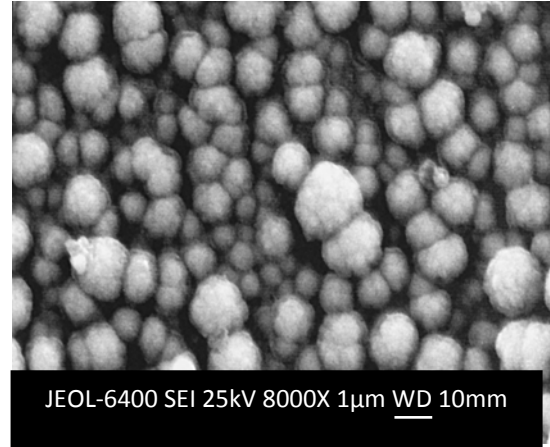
Isıl işlemsiz elektriksiz Ni-B/Al₂O₃
(Üzüm salkım tipi yapı - 4 µm)



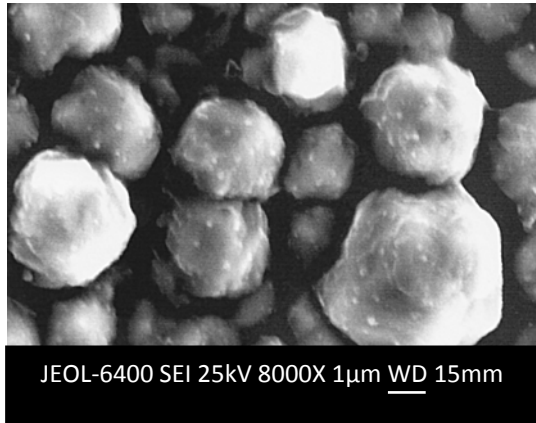
Isıl işlemlı elektriksiz Ni-B/Al₂O₃
(Topaklanmış üzüm salkım tipi yapı - 5µm)



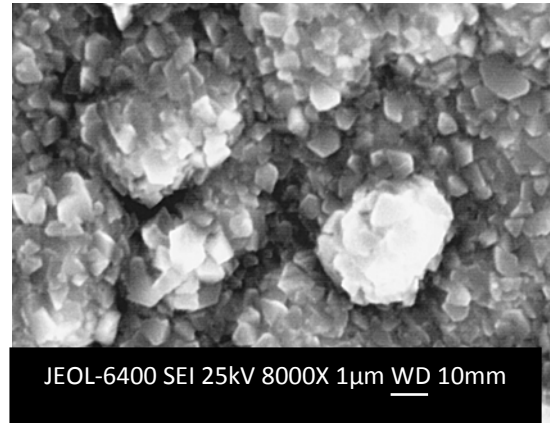
Isıl işlemsiz elektriksiz Ni-B/TiO₂
(Küçük böğürtlen tipi yapı - 1.6 µm)



Isıl işlemlı elektriksiz Ni-B/TiO₂
(Topaklanmış küçük böğürtlen tipi yapı - 2.3 µm)



Isıl işlemsiz elektriksiz Ni-B/CuO
(Mısır tipi yapı - 6 µm)

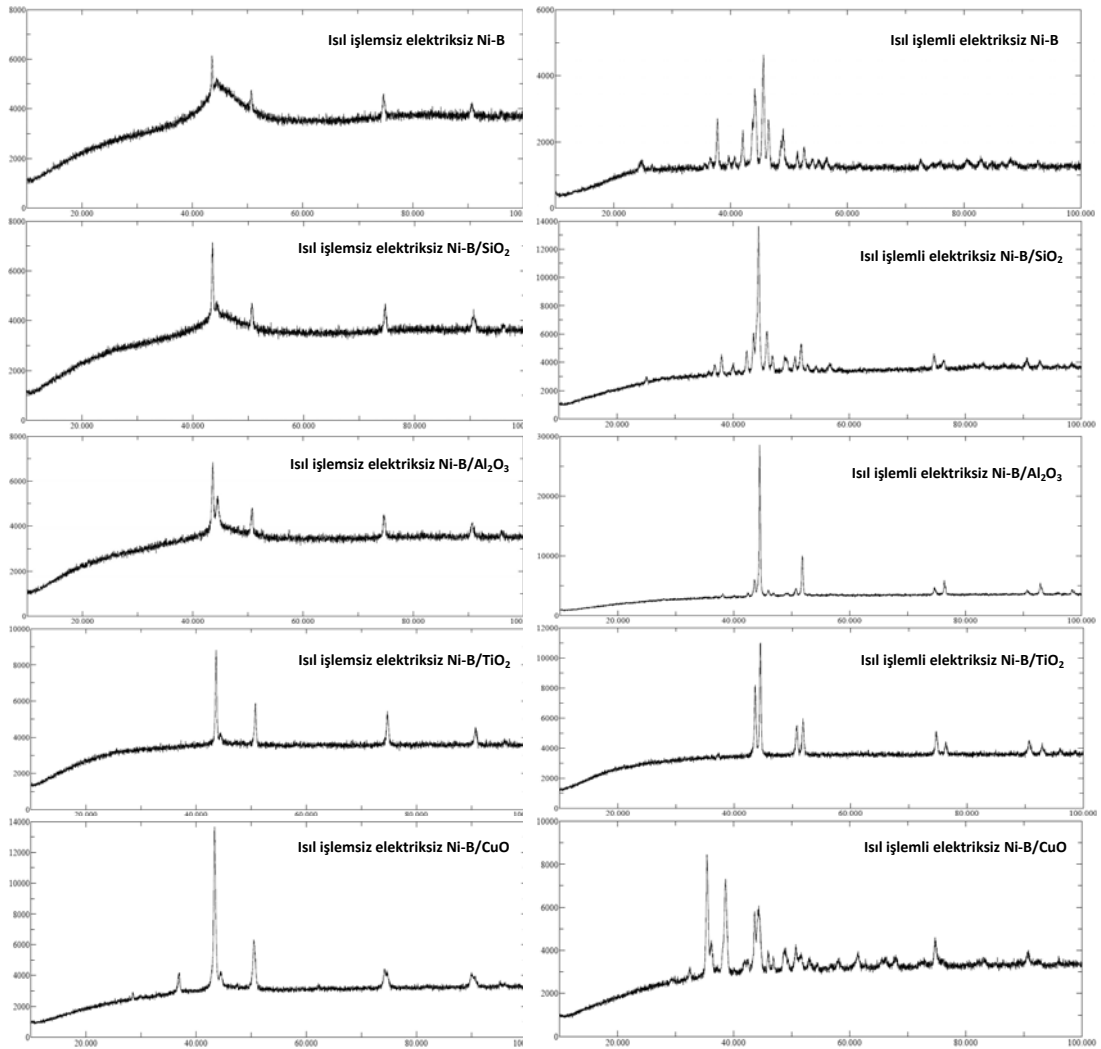


Isıl işlemlı elektriksiz Ni-B/CuO
(Monoklinik kristal yapı - belirsiz)

Şekil 4.3. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan ısıls işlemsiz ve 450°C'de ısıls işlemlı elektriksiz Ni-B ve elektriksiz Ni-B/nano kompozit kaplamaların SEM görüntüleri

4.4. Kaplamaların XRD spektrumları

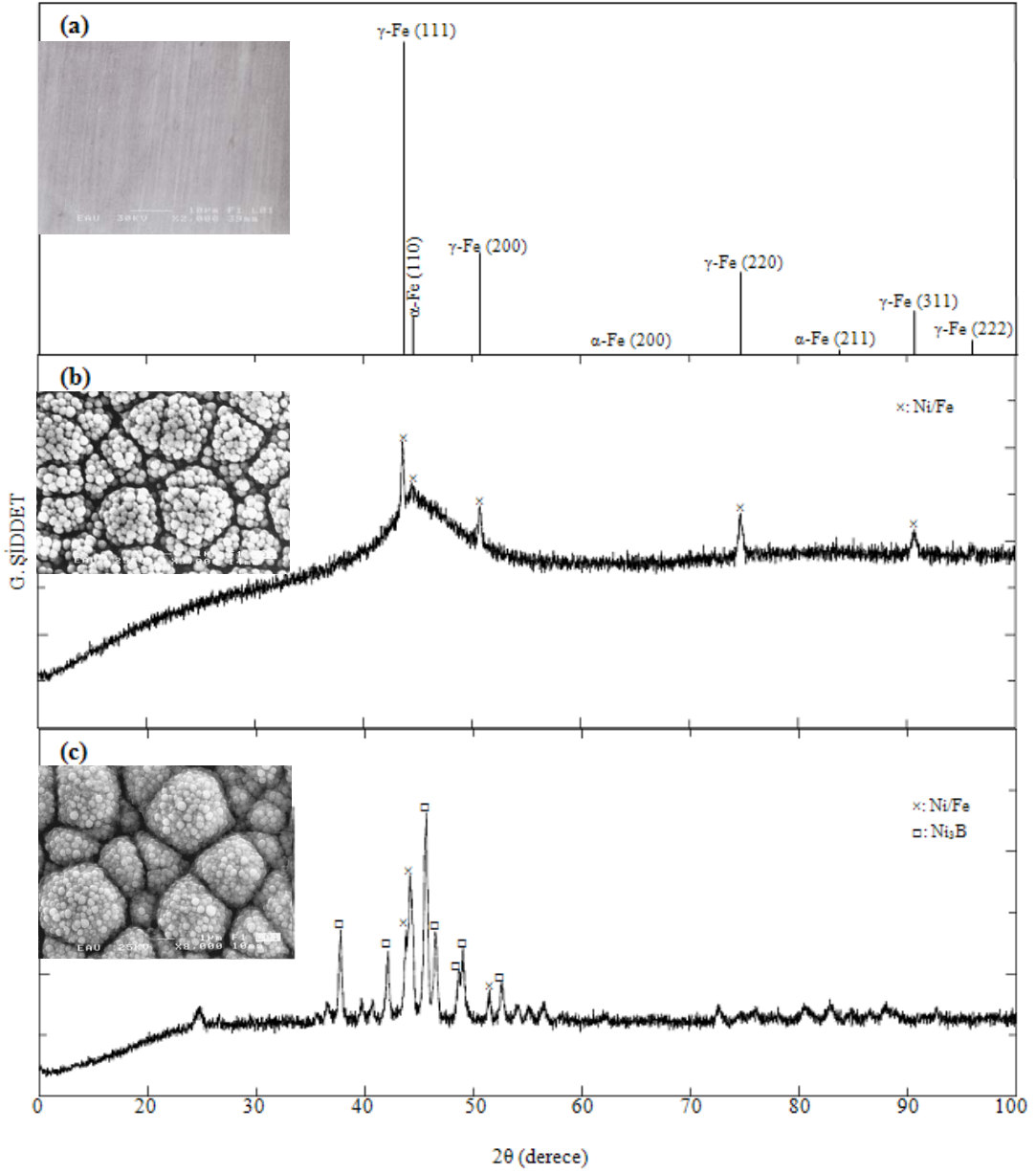
Şekil 4.4’de kaplamaların XRD spektrumlarında AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine yapılan elektriksiz Ni-B kaplama işlemi neticesinde, taban malzemeden gelen piklerin kısmen perdelendiği ve ısı işlemi ile Ni ve B difüzyonu ile taban malzemeye ait olmayan yeni fazların oluştuğu dikkat çekmektedir. Isıl işlemsiz kaplamalar genel itibariyle amorf ya da yarı amorf biçimde olup ısı işlemliler kristal ya da yarı-kristal şekilde kristalografik gelişim göstermiştir.



Şekil 4.4. AISI 304 paslanmaz çelik taban malzeme üzerine kaplanan ısı işlemsiz ve 450°C’de ısı işlemlı elektriksiz Ni-B ve elektriksiz Ni-B/nano kompozit kaplamaların XRD analizleri

4.5. Isıl İşlemsiz Ni-B ve 450°C'de Isıl İşlemlili Ni-B Kaplamalar

Şekil 4.5.(a)'da görüldüğü gibi taban malzemeye ait SEM görüntüsünden anlaşılacağı gibi yüzey görünümü özelliiksiz (featureless) bir şekildedir. Şekil 4.5.(b)'de verilen SEM görüntüsünde görüldüğü gibi üretilen Ni-B kaplamalar mikroyapı olarak böğürtlen (blackberry-like) ya da üzüm salkımı (grapes-like) biçimindedir (Bulbul 2011). SEM görüntüleri incelendiğinde her bir böğürtlen tanelerinin büyüklüğü, Şekil 4.5.(b)'de 0.6 µm ve Şekil 4.5.(c)'de 0.65 µm olarak ölçüldü. Kaplamaların XRD spektrumları incelendiğinde amorfuktan kristal bir yapıya dönüşüm gözlenmiştir. Bu dönüşüm elektriksiz Ni-B kaplamaların sertlik ve korozyon direncini etkiler (Sahoo and Das 2011). Şekil 4.5.(b)'de görüldüğü gibi $2\theta=43.58^\circ$ 'de Ni/Fe (111), $2\theta=44.64^\circ$ 'de Ni/Fe (110), $2\theta=50.72^\circ$ 'de Ni/Fe (200), $2\theta=74.78^\circ$ 'de Ni/Fe (220) ve $2\theta=90.72^\circ$ 'de Ni/Fe (311) kristalin fazlarının şiddeti kısmen azalmıştır. Şekil 4.5.(b)'de XRD spektrumu kaplamanın amorf olarak büyüdüğünü göstermektedir. Şekil 4.5.(c)'de görüldüğü gibi böğürtlen şeklinde olarak görünen yapılar, ısıl işlem görmemiş Ni-B yapısında elde edilen böğürtlen tanelerine göre daha iri taneli ve daha yoğundur. Şekil 4.5.(c)'de ısıl işlem yapılmış elektriksiz Ni-B kaplamaya ait XRD spektrumu verilmiştir. XRD analizi incelendiğinde $2\theta=37.76^\circ$ 'de Ni₃B (210), $2\theta=42.14^\circ$ 'de Ni₃B (211), $2\theta=43.84^\circ$ 'de Ni (111), $2\theta=44.14^\circ$ 'de Ni (110), $2\theta=45.64^\circ$ 'de Ni₃B (220), $2\theta=46.5^\circ$ 'de Ni₃B (031), $2\theta=48.62^\circ$ 'de Ni₃B (222), $2\theta=49.06^\circ$ 'de Ni₃B (221), $2\theta=51.48^\circ$ 'de Ni (200) (Dong *et al.* 2009) ve $2\theta=52.68^\circ$ 'de Ni₃B (132) (Sankara Narayanan *et al.* 2006) fazları görülmüştür (Baskaran *et al.* 2006). Şöyle ki, 450°C'de 1 saat süre ile yapılan ısıl işlem kristalin nikel ve Ni₃B fazlarının oluşmasına ve amorf durumdan tekrar kristalin duruma dönüş gerçekleşmiştir. Pal *et al.* (2011) da benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Isıl işlem sonucunda ortaya çıkan Ni₃B (hacim-merkezli tetragonal), Ni (yüzey-merkezli kübik), Ni₃B'nin az yoğunlukta pikleri ortorombik yapıda (Durrani 2008) olup elektriksiz Ni-B kaplamanın düzensiz yapıdan düzenli bir yapıya dönüştüğünün göstergesidir.



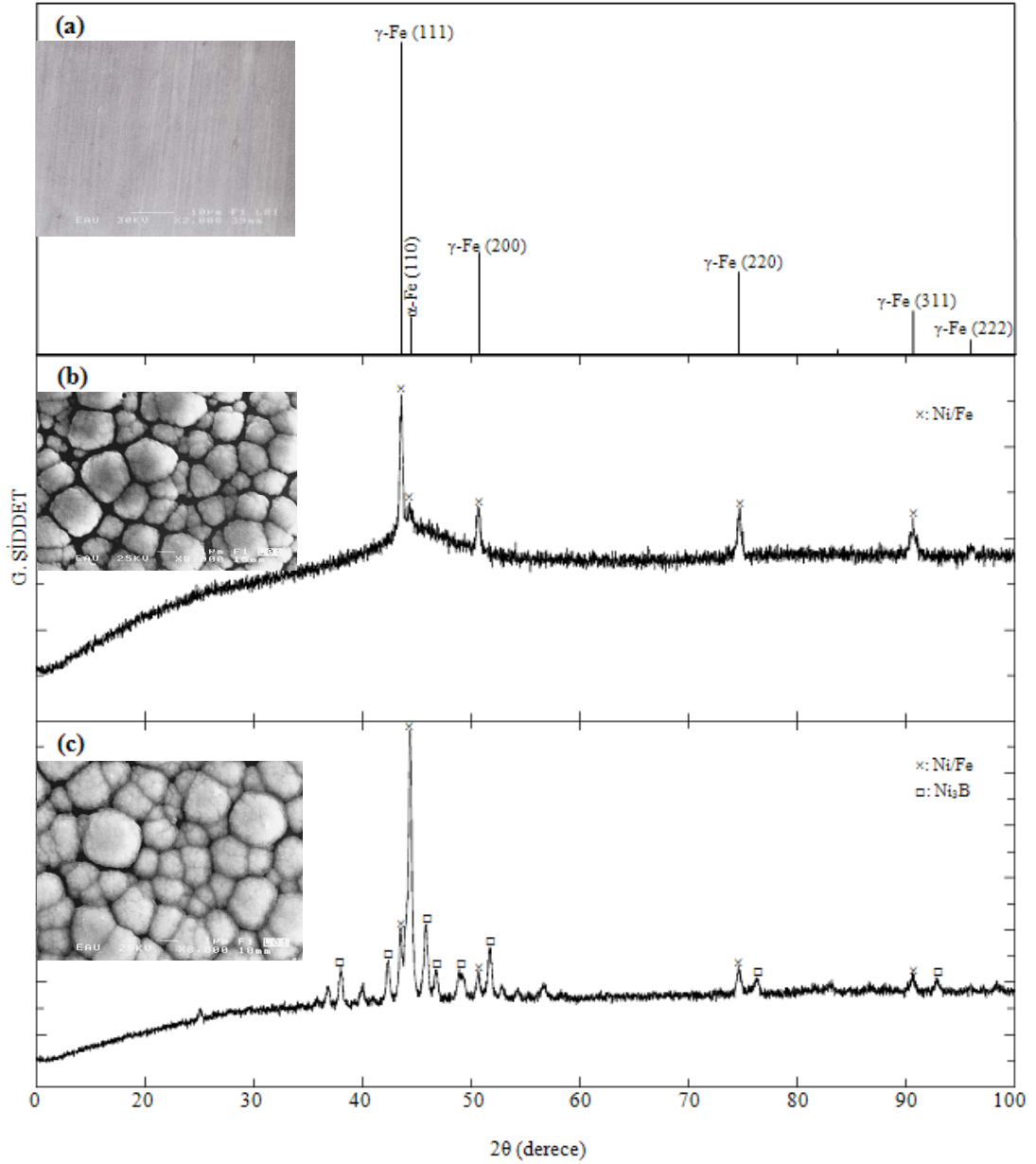
Şekil 4.5. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B kaplamanın ve (c) 450°C'de elektriksiz Ni-B kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Nazarian-Samani et al. (2010) yaptıkları kristalografik analizlerde de ısıl işlemin, kristalin Ni-B fazlarına rastlanmıştır. Şekil 4.5.(c)'de XRD spektrumu incelendiğinde özellikle taban malzemeden gelen $2\theta=74.78^\circ$ 'de Ni/Fe (220) ve $2\theta=90.72^\circ$ 'de Ni/Fe (311) pikleri, kaplamaya ısıl işlem yapıldıktan sonra ise görünmemektedir. $2\theta=43.84^\circ$ 'de Ni/Fe (111) pikinin yoğunluğu çok azalmıştır. Bu da ısıl işlem sırasında gelişen kristal Nikel boritlerin daha baskın olmasından dolayıdır. Fakat

$2\theta=44.14^\circ$ 'de Ni/Fe (110) pikinin yoğunluğu artmıştır. Kristal Ni_3B fazları en çok $2\theta=40^\circ-50^\circ$ arasında görülmüştür. Elektriksiz Ni-B kaplamanın XRD analizi incelendiğinde geniş pikler kaplamanın amorf bölgesini gösterir (Şekil 4.5.(b)). Atomların düzeninde bir bozukluk olduğunu XRD'de (Şekil 4.5.(b)) oluşan geniş piklerle görülmektedir. Elektriksiz kaplama sırasında, kaplamada metal alaşımının ayrışması ölçüsünde kaplamanın kristal yapısı belirlenir. Gerekli bor ayrışımı (% 6.5 ağırlıkça) nisbeten büyük olmasından dolayı, nikel fazının çekirdeklenmesi önlenir ve bu amorf yapının oluşumuna sebep olur (Krishnaveni *et al.* 2005). Ni-B amorf alaşımında, Ni_2B ve Ni_3B dahil olmak üzere çeşitli kümelerin oluşması söz konusu olabilir (Li *et al.* 2001). Amorf durumda, Ni_2B ve Ni_3B kümelerin rastgele paketlenmesinden dolayı makroskobik olarak düzenli kafes yapısı şekillenmez (Chen *et al.* 2008).

4.6. Isıl İşlemsiz Ni-B/SiO₂ ve 450°C'de Isıl İşlemlili Ni-B/SiO₂ Kaplamalar

Şekil 4.6.(a)'da taban malzemeye ait özelliiksiz (featureless) olan SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.6.(b)'de ve Şekil 4.6.(c)'de SiO₂ takviyesinin takviyesize göre belirgin bir etkisi olmadığı görünmektedir. Kaplama kısmen amorf yapıdan kristal bir yapıya dönüşmüştür. Xie and Zhang (2002), büyük yüzey alanına ve yüksek yüzey enerji etkinliğine sahip SiO₂ nanoparçacıklarının kaplama işlemi esnasında Ni parçacıklarını kolayca adsorbe edebildiğini belirtmişlerdir. Tane yapısı topaklanmış (nodular) karnabahar (caluliflower) şeklinde olup, Şekil 5.1'de bahsedilen elektriksiz Ni-B yapılarını oluşturan böğürtlen tanelerinden daha küçüktür. Isıl işlemsiz elektriksiz Ni-B/SiO₂ kaplama 450°C'de ısıl işlem uygulanan Ni-B/SiO₂ kaplamaya göre tane büyüklüğü yaklaşık olarak aynıdır. Fakat tane sınırları yapılan takviye ile dolmuş ve kaplamanın yoğunluğu artmıştır. Şekil 4.6.(b)'de $2\theta=43.58^\circ$ 'de Ni (111), $2\theta=44.36^\circ$ 'de Ni (110), $2\theta=50.7^\circ$ 'de Ni (200), $2\theta=74.7^\circ$ 'de Ni (220) ve $2\theta=90.64^\circ$ 'de Ni (311) fazları görülmektedir.



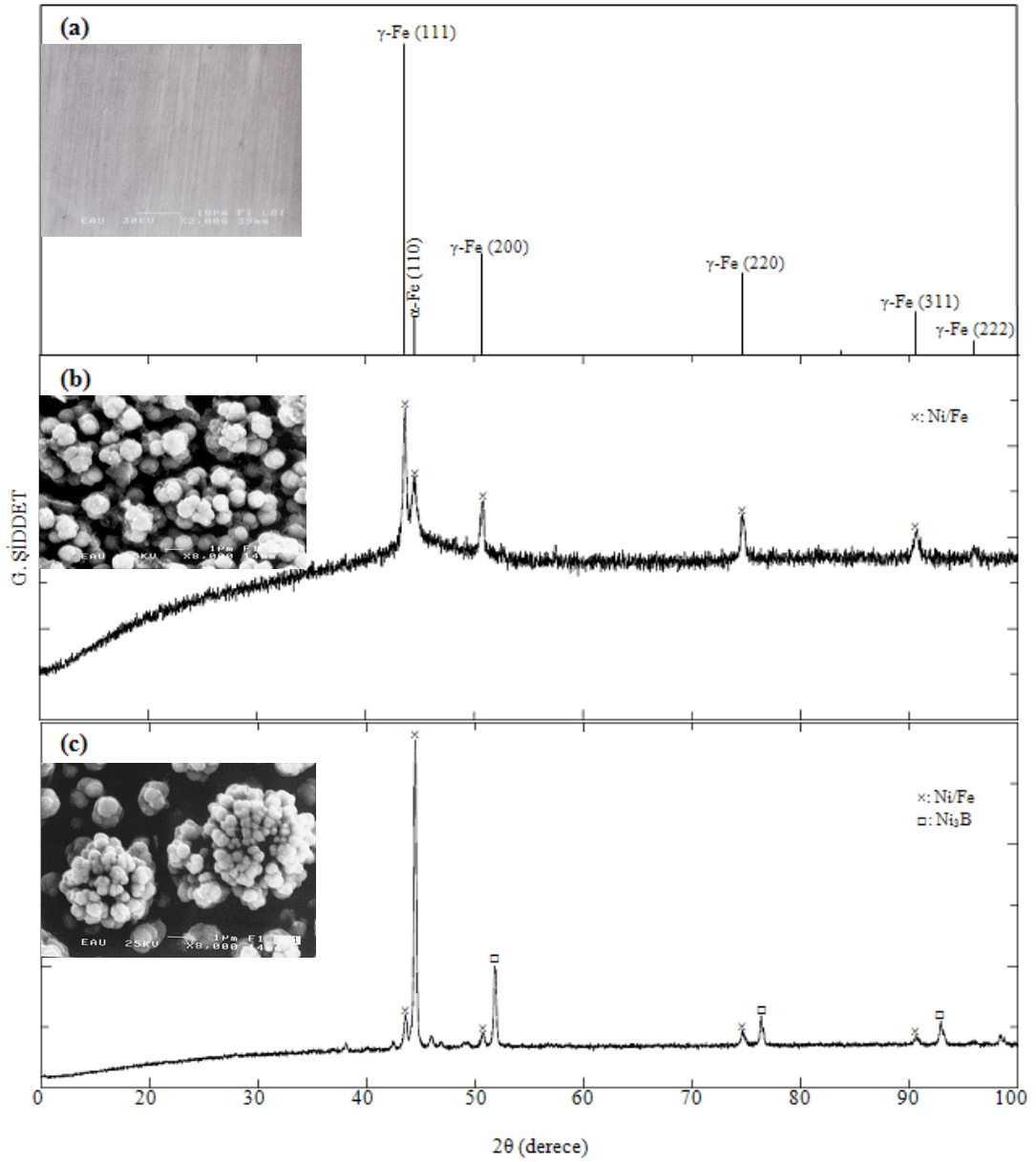
Şekil 4.6. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/SiO₂ kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/SiO₂ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Sonuç itibariyle ısı ile birlikte taneler arasında boşluklar azalmıştır ve yoğunluk artmıştır (Şekil 4.6.(c)). Chen et al. (2008) elektriksiz Ni-B/SiO₂ kaplamaya 450°C’de ısı ile uygulanmasıyla tane sınırlarında bulunan Ni/Fe fazlarının yerine kristal Ni₃B fazlarının oluştuğunu ifade etmişlerdir. Wang et al. (1997) 5000 nm boyutunda ısı ile işlenmiş ve 450°C’de ısı ile işlenmiş Ni-B/SiO₂ kaplamalarda ısı ile birlikte tanelerin topaklaşmaya başladığını ifade etmişlerdir. Elektriksiz Ni-B/SiO₂

kaplamanın SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyler üzerinde çok sayıda nano büyüklükte yumru çıkıntıları (nodular) vardır. Rabizadeh and Allahkaram (2011) bu küresel yumruların nikel ve bordan ayrı olarak SiO_2 parçacıklarının olduğunu beyan etmişlerdir. Şekil 4.6.(c)'de XRD spektrumuna göre kristal YMK nikel ve nikel borit (Ni_3B) oluştuğu görülmektedir. Şöyle ki, Şekil 4.6.(c)'de $2\theta=37.96^\circ$ 'de Ni_3B (210), $2\theta=42.4^\circ$ 'de Ni_3B (211), $2\theta=43.54^\circ$ 'de Ni (111), $2\theta=44.4^\circ$ 'de Ni (110), $2\theta=45.84^\circ$ 'de Ni_3B (220), $2\theta=46.72^\circ$ 'de Ni_3B (031), $2\theta=48.9^\circ$ 'de Ni_3B (221), $2\theta=50.68^\circ$ 'de Ni (200), $2\theta=51.74^\circ$ 'de Ni_3B (132), $2\theta=74.62^\circ$ 'de Ni (220), $2\theta=74.74^\circ$ 'de Ni_3B (233), $2\theta=90.56^\circ$ 'de Ni (311) ve $2\theta=90.68^\circ$ 'de Ni_3B fazları görülmüştür. Elektriksiz Ni-B/ SiO_2 kaplamalara 450°C 'de ısıl işlem uygulandığında atomik titreşim enerjisi yükselir. Metalin sıcaklığı arttığı için daha çok boşluk meydana gelir ve difüzyon oranı daha yüksek olacaktır. Huang et al. (2005) da 450°C sıcaklıkta elektriksiz Ni-B/ SiO_2 kaplamalarda YMK nikel ve kararlı Ni_3B fazlarının oluştuğunu ifade etmiştir. Şekil 4.6.(c)'de XRD analizi incelendiğinde Şekil 4.5.(c)'ye göre taban malzemedan gelen $2\theta=74.7^\circ$ 'de Ni (220) ve $2\theta=90.64^\circ$ 'de Ni (311) fazlarının oluştuğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.6.(c)'de Ni/Fe fazları daha belirgindir. Dong et al. (2009) kompozit kaplamaya katılan SiO_2 nanoparçacıklarının Ni-B matrisinin plastik deformasyonun gecikmesine engel olduğunu ve bu nedenle mikrosertliğin artacağını ifade etmişlerdir. Yani, ikinci faz olarak SiO_2 nanoparçacıkları Ni-B matrisini güçlendirme yeteneğine sahiptir ve sünek Ni-B matrisinde dislokasyonların hızlı yayılımını engeller.

4.7. Isıl İşlemsiz Ni-B/ Al_2O_3 ve 450°C 'de Isıl İşlemlili Ni-B/ Al_2O_3 Kaplamalar

Şekil 4.7.(a)'da kullanılan taban malzemenin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.7.(b)'de görüldüğü gibi Ni-B anafazına Al_2O_3 nanoparçacıklarının ilavesiyle dağınık şekilde yayılmış üzüm salkımı (grapes) tipi bir mikroyapı elde edilmiştir. Şekil 4.7.(b)'deki XRD spektrumu incelendiğinde takviyeli kaplama, önce bahsedilen kaplamalar ile aynı spektrumu vermiştir. Şekil 4.7.(b)'de XRD analizinde görüldüğü gibi $2\theta=43.64^\circ$ 'de Ni (111), $2\theta=44.48^\circ$ 'de Ni (110), $2\theta=50.82^\circ$ 'de Ni (200), $2\theta=74.68^\circ$ 'de Ni (220) ve $2\theta=90.7^\circ$ 'de Ni (311) fazları görülmektedir.



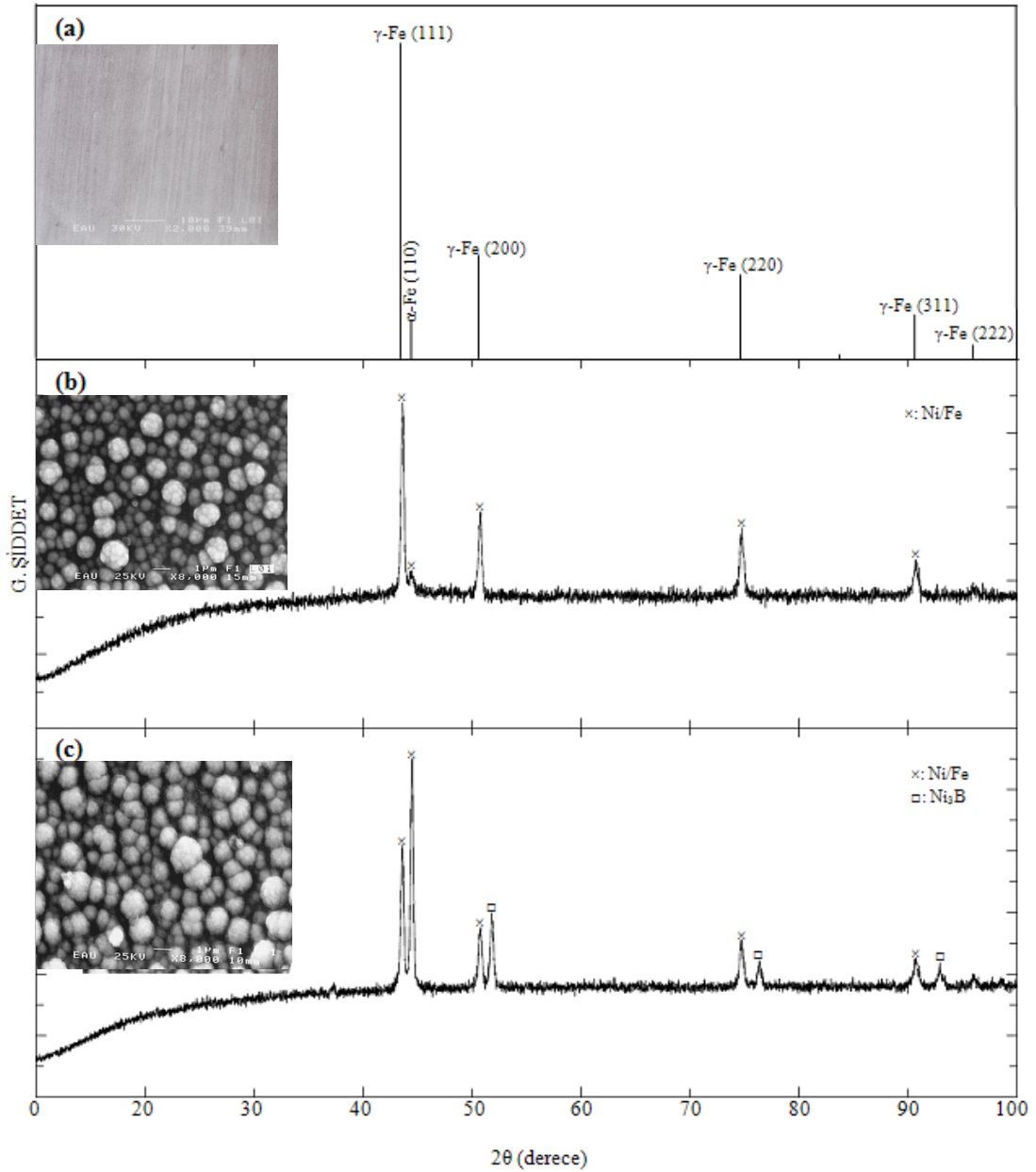
Şekil 4.7. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/Al₂O₃ kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/Al₂O₃ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Şekil 4.7.(c)’de 450°C’de ısıl işleme tabi tutulan Al₂O₃ takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamada ısıl işleme birlikte yumrular oluşturan taneler birleşip daha büyük tanecikli bir yapı oluşturduğu dikkat çekmektedir. Isıl işlem sırasında filmdeki gerilme (stress) azalabilir (Luo *et al.* 2009). Yüksek sıcaklıkta ısıl işlem esnasında çeşitli faz dönüşümleri ve kaplama ile taban malzeme ara yüzeyinde yayınma (difüzyon) gerçekleşir. Sert nano Al₂O₃ parçacıkları ve saf Al-Ni bileşikleri

elektriksiz kaplamanın özelliklerinin gelişmesinde önemli roller oynar. 450°C’de uygulanan ısı işlem kaplama ve taban malzeme arasında katı hal reaksiyonu üzerinden Al₃Ni fazının oluşmasına yol açar (Novák *et al.* 2010). Fakat ürettiğimiz kaplamada bu faz görülmemiştir. 450°C’de uygulanan ısı işlem sonucunda amorf karakterde olan Ni-B/Al₂O₃ kaplama, Ni₃B fazını içeren kristal yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.7.(c)). Şekil 4.7.(c)’de XRD analizi incelendiğinde 2θ=43.56°’de Ni (111), 2θ=44.48°’de Ni (110), 2θ=50.7°’de Ni (200), 2θ=51.82°’de Ni₃B (132), 2θ=74.64°’de Ni (220), 2θ=76.34°’de Ni₃B (233), 2θ=90.64°’de Ni (311) ve 2θ=92.92°’de Ni₃B (332) (Masoud Nazarian-Samani *et al.* 2010) fazları görülmüştür. Elektriksiz Ni-B/Al₂O₃ kaplamaların XRD spektrumları incelendiğinde ısı işlem yapılmış Ni-B/Al₂O₃ kaplamanın XRD piklerinde fazla bir değişim görülmemektedir. Yalnız 2θ=43.56°’de Ni (111) ve 2θ=44.48°’de Ni (110) piklerinde aşırı derecede azalma ve artma görülmektedir. Şekil 4.7.(c)’de XRD spektrumunda Ni₃B pikleri aynı açılarda olan elektriksiz Ni-B/SiO₂, Ni₃B piklerine kıyasla daha belirgindir.

4.8. Isıl İşlemsiz Ni-B/TiO₂ ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/TiO₂ Kaplamalar

Şekil 4.8.(a) taban malzemenin yüzey SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.8.(b)’de 8000X büyütmede alınan SEM mikroyapı görüntüsü incelendiğinde yumrular Şekil 4.5.(b)’deki böğürtlen yumrularından 2.5 kat daha küçük olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.8.(b)’de XRD analizinde görüldüğü gibi 2θ=43.66°’de Ni (111), 2θ=44.46°’de Ni (110), 2θ=50.78°’de Ni (200), 2θ=74.72°’de Ni (220) ve 2θ=90.7°’de Ni (311) fazları görülmektedir. Kristal Ni-B/TiO₂ kaplamanın SEM görüntüsünde amorf Ni-B/TiO₂ kaplamaya kıyasla tanelerin daha büyük olduğu görülmüştür. TiO₂ nano-parçacıkların yığılması Ni-B/TiO₂ kaplama üzerinde katı parçacık halinde görülebilir. Elektriksiz Ni-B/TiO₂ kompozit kaplama amorf ve kristal fazların karışımı olan yarı-kristal (*quasi-crystal*) bir yapıya sahiptir. Elde edilen Ni-B/TiO₂ kompozit kaplamalar mat-gri metalik yüzeye sahiptir ve kaplamaların yüzeyinde mikro-boşlukların varlığı görülmüştür. Ni-B matriksine gömülen TiO₂ parçacıkları yüzeyin heterojenliğini etkiler (Novakovic and Vassiliou 2009).



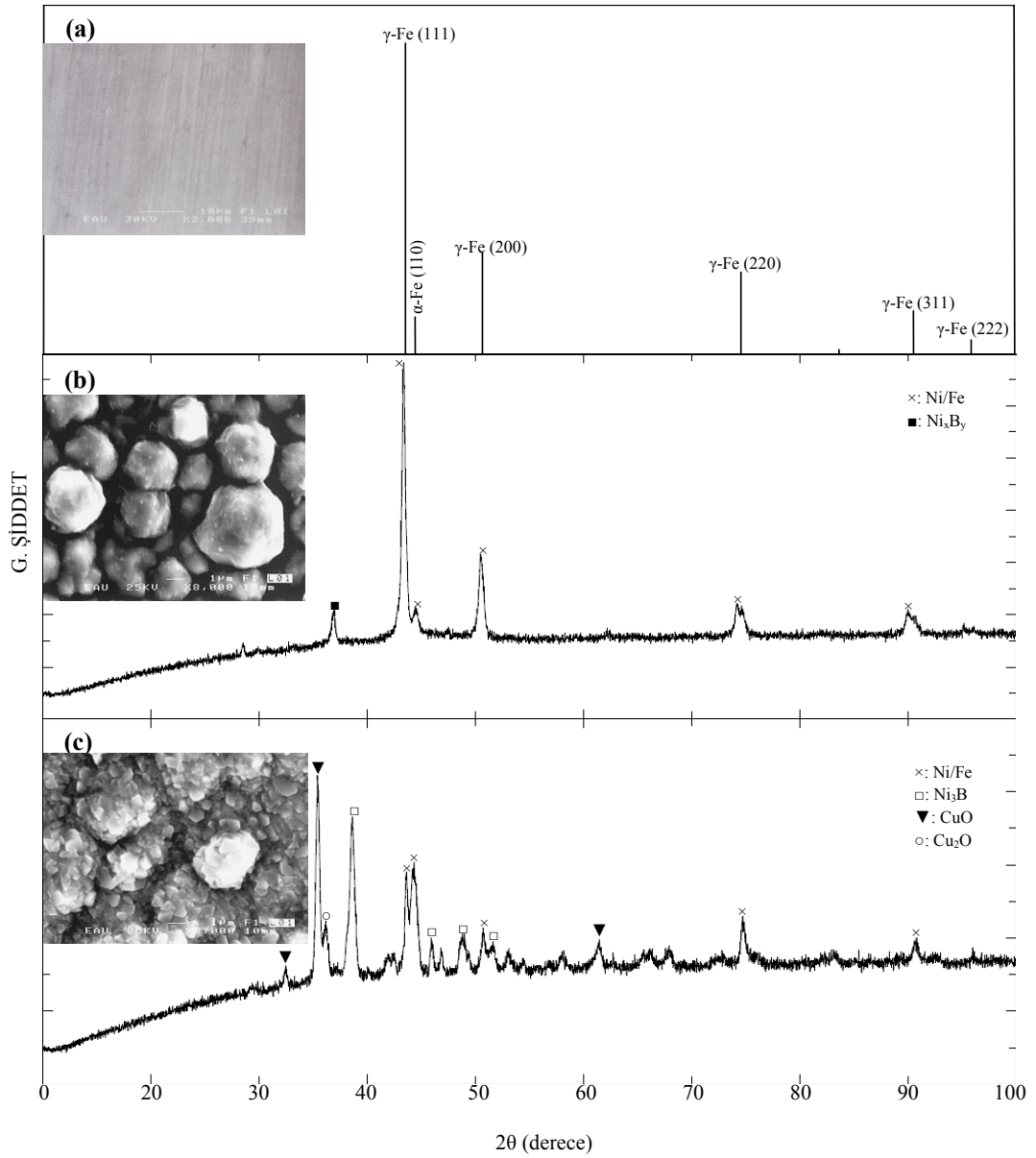
Şekil 4.8. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/TiO₂ kaplamanın ve (c) 450°C'de elektriksiz Ni-B/TiO₂ kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Şekil 4.8.(c)'de XRD analizi incelendiğinde $2\theta=43.64^\circ$ de Ni (111), $2\theta=44.52^\circ$ de Ni (110), $2\theta=50.8^\circ$ de Ni (200), $2\theta=51.84^\circ$ de Ni₃B (132), $2\theta=74.76^\circ$ de Ni (220), $2\theta=76.38^\circ$ de Ni₃B (233), $2\theta=90.76^\circ$ de Ni (311) ve $2\theta=92.94^\circ$ de Ni₃B (332) fazları görülmüştür. Elektriksiz Ni-B/TiO₂ kompozit kaplama ısıl işlemten sonra daha kristal bir yapıya dönüşmüştür. Isıl işlem sırasında, hacim-merkezli tetragonal Ni₃B ve yüzey-merkezli kübik Ni fazları elektriksiz Ni-B/TiO₂ kaplamanın düzensiz

yapıdan düzenli yapıya hızlı dönüşümünü sağlamışlardır. Ni-B/TiO₂ kaplamanın XRD analizleri yaklaşık olarak Ni-B/Al₂O₃ kaplamanın XRD analizlerine benzemektedir. Bu TiO₂ nano parçacıkları elektriksiz Ni-B matriksinin yapısında hiçbir önemli etkiye sahip değildir. Kaplamaların bor içeriğinin artmasından dolayı kafes bozukluğu kristalden amorf yapıya değişimin sebebi olabilir (Ranganatha *et al.* 2010).

4.9. Isıl İşlemsiz Ni-B/CuO ve 450°C’de Isıl İşlemlili Ni-B/CuO Kaplamalar

Şekil 4.9.(a)’da taban malzemenin yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.9.(b)’de elektriksiz Ni-B/CuO kaplamasının SEM görüntüsü diğer kaplamaların görüntülerinden çok farklıdır. Yukarıda bahsettiğimiz böğürtlen, üzüm ve karnabahar yapılarına benzememektedir. Şekil 4.9.(b)’deki kaplamanın SEM görüntüsü mısır (corn-like) tanelerine benzemektedir (Liu *et al.* 2011). Isıl işlemsiz Ni-B/CuO kaplamanın tane büyüklüğü diğer kaplamalar içerisinde en yüksektir. Şekil 4.9.(b)’de görüldüğü gibi $2\theta=37^\circ$ ’de Ni_xB_y, $2\theta=43.38^\circ$ ’de Ni (111), $2\theta=44.46^\circ$ ’de Ni (110), $2\theta=50.5^\circ$ ’de Ni (200), $2\theta=74.16^\circ$ ’de Ni (220) ve $2\theta=90.06^\circ$ ’de Ni (311) fazları görülmektedir. Şekil 4.9.(b)’de XRD spektrumu incelendiğinde hemen hemen amorf haldeki Ni-B kaplamanın XRD spektrumuna benzemektedir. Fakat diğer kaplamaların XRD spektrumlarında görülmeyen $2\theta=37^\circ$ ’de Ni_xB_y fazı bulunmuştur ve $2\theta=43.38^\circ$ ’de Ni (111) fazının yoğunluğu diğer kaplamalara kıyasla en fazladır. Şekil 4.9.(c)’de ısıl işlem yapılmış elektriksiz Ni-B/CuO kaplamasının SEM görüntüsü mısır (corn-like) yapının geometrik olarak belirgin bir kristal yapıya dönüştüğünü açıkça göstermektedir. Isıl işlemle birlikte kaplama yoğunluğu artmıştır. Mısır (corn-like) taneciklerin kristal yapıya dönüşümü taneciklerin sanki parçalanıp kristalize olması şeklinde gerçekleşmiştir. Alkoy and Kelly (2005) 450°C’de yapılan ısıl işlemden sonra monoklinik (*monoclinic*) faz yapısını bulmuşlardır.



Şekil 4.9. (a) AISI 304 paslanmaz çelik taban malzemenin SEM görüntüsü ve ana kartı, (b) elektriksiz Ni-B/CuO kaplamanın ve (c) 450°C’de elektriksiz Ni-B/CuO kaplamanın SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

Şekil 4.9.(c)’de XRD analizi incelendiğinde $2\theta=32.48^\circ$ ’de CuO, $2\theta=35.4^\circ$ ’de CuO (110), $2\theta=36.18^\circ$ ’de Cu₂O (Ran *et al.* 2006), $2\theta=38.64^\circ$ ’de Ni₃B (210), $2\theta=43.64^\circ$ ’de Ni (111), $2\theta=44.34^\circ$ ’de Ni (110), $2\theta=45.96^\circ$ ’de Ni₃B (220), $2\theta=49^\circ$ ’de Ni₃B (221), $2\theta=50.72^\circ$ ’de Ni (200), $2\theta=51.64^\circ$ ’de Ni₃B (132), $2\theta=61.48^\circ$ ’de CuO, $2\theta=74.7^\circ$ ’de Ni (220) ve $2\theta=90.8^\circ$ ’de Ni (311) fazları görülmüştür. Şekil 4.9.(c)’de XRD spektrumu incelendiğinde belirgin bir biçimde CuO fazları görünmüştür. Isıl işleme elde edilen CuO fazları, Ni-B metalin içinde çok iyi ayrıştığını göstermiştir.

5. SONUÇ

Kaplamaların mikroyapısal ve kristalografik karakterizasyonu makroskobik davranışların daha iyi anlaşılması için önemlidir. Çünkü mikroyapı ve kristal yapı özelliklerine bağlı olarak kaplamaların sertliği, tribolojik ve korozyon özellikleri değişmektedir. Bu çalışmada, ısıtılmış ve 450°C'de ısıtılmış uygulanmış elektriksiz Ni-B ve SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve CuO takviyeli elektriksiz Ni-B kaplamaların SEM ve XRD analizleri yapılarak irdelenmiştir.

5.1. Mikroyapı

Üretilen elektriksiz Ni-B ve Ni-B/nano parçacıklı kompozit kaplamaların ısıtılma işlemine bağlı olarak farklı mikroyapılar sergilediği görülmüştür. Kaplamalarda oluşan taneler genellikle yumru (nodular) biçimdedir. Bu yumrular sırasıyla ısıtılmamış Ni-B kaplama böğürtlene (blackberry-like), SiO₂'li kaplama karnabahara (caluliflower-like), Al₂O₃'li kaplama üzüm salkımına (grapes), TiO₂'li kaplama küçük böğürtlene (blackberry-like) ve CuO'li kaplama mısıra (corn-like) benzetilen yapılardır. Isıtılmış Ni-B kaplama büyük yumrulu böğürtlene (blackberry-like), SiO₂'li kaplama yumruları yapışık karnabahara (caluliflower), Al₂O₃'li kaplama topraklanmış üzüm salkımına (grapes) ve TiO₂'li kaplama topraklanmış küçük böğürtlene (blackberry-like) benzetilen yapılardır. Fakat ısıtılmış CuO'li kaplama yumru şeklinde değil de, monoklinik (*monoclinic*) kristal yapıya bir dönüşüm gözlenmiştir. Yumru büyüklüğü açısından karşılaştırıldığında, en küçük yumru yapısına sahip 1.6 µm boyutunda elektriksiz Ni-B/TiO₂ kaplama iken en büyük yumru yapısı da 6 µm boyutta elektriksiz Ni-B/CuO kaplamasında görülmüştür. Isıtılma işlemi mikroyapı bakımından yumruları birleştirici ve dolayısıyla kaplamanın yoğunluğunu artırıcı bir rol oynamıştır. Şöyle ki, daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi neticesinde mikroyapısal olarak CuO ilaveli nanokompozit kaplamada olduğu gibi üretilen kaplamalarda belirgin kristal tanelere dönüşme ile sonlanacağı düşünülmektedir. Yani uygulanan ısıtılma işlemi kristalleşmenin başlangıcı olan toparlanma safhası olarak düşünülebilir. Zira literatürde 550°C'den sonra daha net kristal taneciklerin oluştuğu

ifade edilmiştir.

5.2. Kristal yapı

Isıl işlemsiz elektriksiz Ni-B ve Ni-B/nano kompozit kaplamaların XRD spektrumları karşılaştırıldığında genellikle hepsinde taban malzemedan (AISI 304) gelen $2\theta=43.7^\circ$ 'de γ -Fe (111), $2\theta=44.6^\circ$ 'de α -Fe (110), $2\theta=50.8^\circ$ 'de γ -Fe (200), $2\theta=74.7^\circ$ 'de γ -Fe (220) ve $2\theta=90.7^\circ$ 'de γ -Fe (311) Ni/Fe pikleri görülmüştür. Fakat Ni-B/CuO kaplamasının XRD spektrumunda diğer kaplamalarda olmayan $2\theta=37^\circ$ 'de Ni_xB_y piki görülmüştür. Isıl işlemsiz Ni-B/ Al_2O_3 kaplamasında $2\theta=44.48^\circ$ 'de Ni (110) piki ve ısıl işlemsiz Ni-B/CuO kaplamasında ise $2\theta=43.38^\circ$ 'de Ni (111) piki diğer kaplamalara kıyasla en yoğun olarak bulunmuştur. Ni-B/ Al_2O_3 ve Ni-B/ TiO_2 kaplamaların ısıl işleme birlikte XRD spektrumlarında önemli bir değişiklik olmamıştır ve kaplamaların faz yapıları hemen hemen aynı kalmıştır. Isıl işlemde sonra sadece Ni-B ve Ni-B/CuO kaplamaların faz yapılarında önemli değişiklik olmuştur. Isıl işlemsiz Ni-B ve Ni-B/nano kompozit kaplamalarda taban malzemedan gelen kristal demir pikleri perdelenirken, ısıl işlem ile oluşan kaplamaların türüne bağlı olarak yeni kristalin pikler ortaya çıkmıştır. Genellikle ısıl işlemlenilen kaplamalarda $2\theta=40^\circ-50^\circ$ açıları arasında kristal Ni_3B pikleri görülmüştür. 450° 'de ısıl işlemlenilen CuO'lu kaplamada ise $2\theta=32.48^\circ$ 'de ve $2\theta=35.4^\circ$ 'de kristal CuO pikleri gözlenmiştir. Sonuç olarak, 450° 'deki ısıl işlemlenilen kaplamalarda mikroyapı ile kristalografik gelişim birlikte değerlendirildiğinde, genel itibariyle kristalleşmeyi kısmen başlatmış fakat sonlandırmamıştır. Sadece CuO ilaveli nano kompozit kaplamada kristalleşmenin tamamlandığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Agarwala, R.C. and Agarwala, V., 2003. Electroless alloy composite coatings: a review. *Sadhana*; 28, 475.
- Alkoy, E.M. and Kelly, P.J., 2005. The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets. *Vacuum*; 79, 221–230.
- ASM Handbook, 1994. Volume 05. Chapter 3, Pages 219–243, 978-0-87170-384-2.
- Balaraju, J.N., Kalavati and Rajama, K.S., 2006. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings. *Surface&Coatings Technology*; 200, 3933-3941.
- Baurand, D.W., 1994. Electroless Plating, ASM Handbook, Surface Engineering 5, ASM, p. 290.
- Baskaran, I., Kumar, R.S., Sankara Narayanan, T.S.N. and Stephen A., 2006. Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface&Coatings Technology*; 200, 6888.
- Bulbul, F., 2011. The Effects of Deposition Parameters on Surface Morphology and Crystallographic Orientation of Electroless Ni-B Coatings. *Met. Mater. Int.*, Vol. 17, No. 1, pp. 67~75.
- Bülbül, F., Altun, H. ve Küçük, Ö., 2008. Elektirksiz (Electroless) Ni-B Kaplamalar. *Metal Makine Dergisi*; 359.
- Chen, J., Ci, D., Wang, R. and Zhang, J., 2008. Hydrodechlorination of chlorobenzene over NiB/SiO₂ and NiP/SiO₂ amorphous catalysts after being partially crystallized: A consideration of electronic and geometrical factors. *Applied Surface Science*; 255, 3300–3309.
- Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P. and Jacob-Duliere, M., 2000. *Surf. Coat. Technol.* 124, (2–3), 201.
- Delaunois, F. and Lienard P., 2002. *Surface and Coatings Technology*; 160, 239-248.
- Dervos, C.T., Novakovic, J. and Vassiliou, P., 2004. Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings. *Mater Lett*; 58, 619.
- Dong, D., Chen, X.H., Xiao, W.T., Yang, G.B. and Zhang P.Y., 2009. Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science*; 255, 7051-7055.
- Duncan, R.N. and Arney, T.L., 1984. *Plat. Surf. Finish.* 71, 49.
- Durrani, T., 2008. A study of electroless Nickel-Boron coating process. *J. Chem. Soc. Pak.*, Vol. 30, No 14.
- Gawrilov, G.G., 1979. *Chemical (Electroless) Nickel Plating*, Portcullis Press Ltd, Surrey.
- Gorbunova K.M. and Nikiforova A.A., 1960. *Physicochemical of Nickel Plating*, Moscow: Izdatel'stvo Akademi Nauk SSSR.
- Gots, C., 1984. *Le nickel chimique dans l'industrie*.
- Guang-hong, Z., Hong-yan, D., Fei, Z. and Yue, Z., 2008. Structure and Mechanical Properties of Ni-P-Nano Al₂O₃ Composite Coatings Synthesized by Electroless Plating. *Journal of Iron and Steel Research, International*; 15 (1), 65-69.

- Hamid, Z.A., Hassan, H.B. and Attyia, A.M., 2010. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films. *Surface&Coatings Technology*; 205.
- Huang, Y.S., Zeng, X.T., Hu, X.F., Liu, F.M., 2005. Heat treatment effects on EN-PTFE-SiC composite coatings. *Surf Coat Technol*; 198: 173-7.
- Keong, K.G., Sha, W. and Malinov, S., 2002. *J. Alloys Comp.* 334, 192.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N. and Seshadri, S.K., 2004. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Mater Chem Phys*; 82, 771.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N. and Seshadri, S.K., 2005. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surf. Coat. Technol.* 190, 115.
- León, C., García-Ochoa, E., García-Guerra, J. and González-Sánchez, J., 2010. Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ coatings in artificial seawater. *Surface&Coatings Technology*; 205, 2425-2431.
- Liu, Z., Bai, H., Xu, S. and Sun D.D., 2011. Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. *International journal of hydrogen energy*; 36, 13473-13480.
- Li, H., Li, H.X. and Deng, J.F., 2001. *Mater. Lett.* 50, 41–46.
- Lo, Y.L. and Huang, B.J., 1994. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 56.
- Luo, L., Yao, J., Li, J. and Yu, J., 2009. Preparation and characterization of sol-gel Al₂O₃/Ni-P composite coatings on carbon steel. *Ceramics International*; 35, 2741–2745.
- Mallory, G.O., 1979. *The Electroless Nickel Plating Bath*, Electroless Nickel Conference, Cincinnati.
- Mallory, G.O., Hadju, J.B., 1990. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- Masoud Nazarian-Samani, Kamali, A.R., Mobarra, R. and Mahboobeh Nazarian-Samani, 2010. Phase transformations of Ni-15 wt.% B powders during mechanical alloying and annealing. *Materials Letters*; 64, 309-312.
- Novák, M., Vojtěcha, D. and Vítub, T., 2010. Influence of heat treatment on microstructure and adhesion of Al₂O₃ fiber-reinforced electroless Ni-P coating on Al-Si casting alloy. *Materials Characterization*; 61, 668-673.
- Novakovic, J., Vassiliou, P., Samara, K. and Argyropoulos, T., 2006. Electroless NiP-TiO₂ composite coatings: Their production and properties. *Surface&Coatings Technology*; 201, 895-901.
- Novakovic, J. and Vassiliou, P., 2009. Vacuum thermal treated electroless NiP-TiO₂ composite coatings *Electrochimica Acta*; 54, 2499–2503.
- Oraon, B., Majumdar, G. and Ghosh, B., 2007. *Materials and Design*; 28: 2138-2147.
- Oraon, B., Majumdar, G. And Ghosh, B., 2008. Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Materials and Design*; 29, 1412-1418.
- Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S.K. and Riddle, Y., 2011. Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating. *Materials Science and Engineering, A* 528, 8269-8276.
- Rabizadeh, T. and Allahkaram, S.R., 2011. Corrosion resistance enhancement of Ni-

- P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles. *Materials and Design*; 32, 133-138.
- Ran, S., Winnubst, L., Wiratha, W. And Blank, D.H.A., 2006. Synthesis, sintering and microstructure of 3Y-TZP/CuO nano-powder composites. *Journal of the European Ceramic Society*; 26, 391–396.
- Ranganatha, S., Venkatesha, T.V. and Vathsala, K., 2010. Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO₂ composite coatings and their properties. *Applied Surface Science*; 256, 7377-7383.
- Riedel, W., 1991. *Electroless Plating*, ASM International, Ohio.
- Sahoo, P. and Das, S.K., 2011. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials and Design*; 32, 1760–1775.
- Sankara Narayanan, T.S.N., Baskaran, I., Krishnaveni, K. and Parthiban, S., 2006. Deposition of electroless Ni–P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. *Surface&Coatings Technology*; 200, 3438– 3445.
- Shrestha, N.K., Hamal, D.B. and Saji, T., 2004. Composite plating of Ni-P-Al₂O₃ in two steps and its anti-wear performance. *Surface and Coatings Technology*; 183, 247-253.
- Vitry, V., Delaunois, F. and Dumortier, C., 2008. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments. *Surface&Coatings Technology*; 202, 3316-3324.
- Wang, W.J., Qiao, M.H., Yang, J., Xie, S.H. and Deng J.F., 1997. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous NiB/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*; 163, 101-109.
- Xie, H.W., Zhang, B.W., 2002. *J. Mater. Process. Technol.* 124, 8.
- Yu, L., Huang, W. and Zhao, X., 2011. Preparation and characterization of Ni-P-nanoTiN electroless composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*; 509, 4154-4159.
- Zhang, Q., Yao, J. and Pan, Y., 2010. Study of nanometer Al₂O₃ composite electroless deposit strengthened by different laser power. *Materials and Design*; 31, 1695-1699.
- Zhang, S., Li, Q., Yang, X., Zhong, X., Dai, Y. and Luo, F., 2010. Corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy with electroless plating pretreatment and Ni-TiO₂ composite coating. *Materials Characterization*; 61, 269-276.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Akçakoca'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Akçakoca'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı.