İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO ELMAS TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Niyazi Erdem TUBUN

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Programı

KASIM 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO ELMAS TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Niyazi Erdem TUBUN
(503101306)

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turgut GÜLMEZ

KASIM 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün ...**503101306**.... numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Niyazi Erdem TUBUN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"NANO ELMAS TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Turgut GÜLMEZ** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Hüseyin KIZIL** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ramazan Murat TABANLI .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Eylül 2013**
Savunma Tarihi : **21 Kasım 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmam süresince emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Kasım 2013

Niyazi Erdem TUBUN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Organizasyon 2
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR **3**
2.1 Akımsız Nikel Kaplamanın Tarihi 4
2.2 Akımsız Nikel Kaplamaların Avantajları 5
2.3 Akımsız Nikel Kaplamaların Dezavantajları 5
2.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları 6
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARININ ÖZELLİKLERİ **9**
3.1 Banyo Bileşenleri ve Görevleri 9
3.1.1 Nikel iyonları kaynağı 10
3.1.2 Enerji kaynağı 10
3.1.3 İndirgen maddeler 10
3.1.4 Kompleks oluşturucular 12
3.1.5 Hızlandırıcı kimyasallar 12
3.1.6 Dengeleyiciler 12
3.2 İndirgenme Mekanizmaları 13
3.3 Kaplamaya Etki Eden Faktörler 14
4. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA TÜRLERİ **17**
4.1 Akımsız Nikel-Fosfor (Ni-P) Kaplamalar 17
4.1.1 Yapısı 17
4.1.2 Özellikleri 21
4.2 Akımsız Nikel Bor (Ni-B) Kaplamalar 23
4.2.1 Yapısı 23
4.2.2 Özellikleri 24
4.3 Akımsız Nikel Kompozit Kaplamalar 25
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
5.1 Kullanılan Kimyasallar 27
5.2 Numunelere Yapılan Yüzey Hazırlama İşlemleri 28
5.3 Banyo Kurulumu 29
5.3.1 Akımsız Nikel-Bor kaplama çözeltisinin hazırlanması 29
5.3.2 Nano elmas takviyeli çözeltinin hazırlanması 31
5.4 Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan Deneysel İşlemler 32
5.4.1 Kalınlık ölçümleri 32

5.4.2 Uygulanan ısıl işlemler 32
5.4.3 Sertlik ölçümleri 33
5.4.4 Aşınma deneyleri 33
6. DENEYSEL SONUÇLAR 35
6.1 Kaplama Hızları 35
6.2 Mikrosertlik Değerleri 36
6.3 Mikroyapı İncelemeleri 38
6.4 Aşınma Deneyleri 40
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 45
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 51

KISALTMALAR

AN	**:** Akımsız Nikel
B	**:** Bor
C	**:** Karbon
DEAD	**:** D-dietilamin Bor
DMAD	**:** N-dimetilamin Bor
EDA	**:** Etilen diamin
HVN	**:** Vickers Sertlik Değeri
NE	**:** Nano Elmas
nm	**:** Nanometre
P	**:** Fosfor
UDD	**:** Ultra Saçınımlı Patlamış Nanoelmas
YAM	**:** Yüzey Aktif Madde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Elektrolitik ve akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması [12] 6
Çizelge 2.2: Akımsız nikel kaplamaların uygulama alanları. 7
Çizelge 4.1: Akımsız nikel türleri 17
Çizelge 4.2: Fosfor oranının akımsız nikel kaplamaların özelliklerine etkisi [4] 21
Çizelge 5.1: Kullanılan kimyasallar 27
Çizelge 5.2: Kullanılan yüzey aktif maddeler 28
Çizelge 5.3: Hazırlanan kaplama çözeltileri 32
Çizelge 6.1: Kaplama kalınlıkları ve hızları. 35
Çizelge 6.2: Kaplamaların mikrosertlik değerleri 37
Çizelge 6.3: Kaplamaların kimyasal bileşimi 40
Çizelge 6.4: Kaplamaların aşınma izleri ve ortalama sürtünme katsayıları 41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları [4] 3
Şekil 3.1: Akımlı kaplamalarda kaplama kalınlığı dağılımı.. 9
Şekil 3.2: Akımsız kaplamalarda kaplama kalınlığı dağılımı 9
Şekil 3.3: Akımsız nikel banyolarında kullanılan indirgen maddeler 11
Şekil 3.4: Çözelti pH değerinin kaplama hızı ve birikintinin fosfor içeriğine etkisi 15
Şekil 3.5: Kaplama hızının banyo yaşına göre değişimi [1] 15
Şekil 4.1: 75 μm kalınlıkta akımsız nikel birikintisinin kesiti (x400) [18] 18
Şekil 4.2: pH değerinin P içeriğine etkisi [6]. 19
Şekil 4.3: pH değerinin kaplama hızına etkisi [20] 19
Şekil 4.4: Fosfor içeriğinin kaplamanın yoğunluğuna etkisi [6].. 20
Şekil 4.5: P içeriğinin dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi [18] 22
Şekil 4.6: Birikintinin fosfor içeriğinin ısıl genleşme katsayısına etkisi [17]. 23
Şekil 4.7: Bor içeriğinin kaplamanın yoğunluğuna etkisi [6] 24
Şekil 4.8: 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemin akımsız nikel-bor kaplamanın sertlik ve aşınma direncine etkisi. 25
Şekil 5.1: Ni-B banyosu deney düzeneği 30
Şekil 5.2: Oscillating Tribotester aşınma test cihazı.. 33
Şekil 5.3: Perthen S&P marka yüzey profilometresi 34
Şekil 6.1: Kaplama hızlarının karşılaştırılması 36
Şekil 6.2: Kaplamaların mikrosertliklerinin karşılaştırılması 37
Şekil 6.3: Numune 1 (Ni-B) SEM görüntüleri: (a) x500. (b) x10000 38
Şekil 6.4: Numune 4 (CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri: (a) x500. (b) x10000 39
Şekil 6.5: Numune 5 (SDS 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri: (a) x500. (b) x10000 39
Şekil 6.6: Numune 7 (Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri: (a) x500. (b) x10000 39
Şekil 6.7: Kaplamaların göreceli aşınma dayanımları ve sürtünme katsayıları 41
Şekil 6.8: St 37 çelik aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500 42
Şekil 6.9: Ni-B aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500 42
Şekil 6.10: CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500 43
Şekil 6.11: SDS 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500 43
Şekil 6.12: Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500 44

NANO ELMAS TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALAR

ÖZET

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan katalitik kaplama işlemi, "Akımsız Nikel" kaplamadır. Bunun en önemli sebebi, akımsız nikel kaplamalarda ve prosesisin kendisinde bulunan benzersiz üstün özelliklerdir. Birçok metal, uygun koşullar sağlandığında akımsız olarak kaplanabilir. Ancak akımsız nikel kaplama, çok yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, düşük işçilik giderleri ve kolay uygulama özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Akımsız nikel kaplamalarda en çok kullanılan indirgeyici madde sodyum hipofosfittir. Sodyum hipofosfitin ile hazırlanan banyolarda nikel-fosfor (Ni-P) bileşimi içeren kaplamalar elde edilir. Fakat yakın zamanda sodyumborohidrür ile akımsız nikeli indirgemek dikkat çekmeye başlamıştır çünkü diğer indirgen maddelerle kıyaslandığında borohidrür iyonu en güçlü indirgendir ve borohidrürün indirgediği akımsız nikel kaplamaların sertlik ve aşınma direnci daha yüksektir.

Bu çalışmada ticari uygulaması pek yaygın olmayan, sodyum borohidrürün indirgeyici olarak kullanıldığı akımsız nikel-bor (Ni-B) kaplama çözeltisi kullanılmıştır ve bundan sonraki aşamada çözünmeyen nano boyutta parçacıklar çözeltiye eklenerek ve kaplamayla birlikte birikmesi sağlanarak, akımsız kompozit kaplama oluşturulmuştur.

Kompozit kaplama meydana getirmek için 5 nm boyutunda ultra saçınımlı nanoelmas (UDD) toz kullanılmıştır. Nanoelmasın geniş yüzey alanından dolayı banyoya eklenmesi banyo kararlılığını önemli ölçüde etkilemiştir. Kararlı çözeltiler oluşturmak ve nano boyuttaki elmas tozlarının kaplama yapısında homojen olarak dağılmasını sağlamak için uygun yüzey aktif madde bulunmaya çalışılmıştır. Bu amaçla anyonik, katyonik ve noniyonik özellikteki farklı yüzey aktif maddelerle nano boyuttaki elmas tozları suda karıştırılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır. Yoğun karıştırma işlemleri ile hazırlanan bu karışımların belirli bir süre kararlılığını koruması ve kaplama çözeltisine eklendiğinde, akımsız Ni-B kaplamanın yapısında topaklanmadan dağılmasına dikkat edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın sahip olduğu yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında beş farklı yüzey aktif madde (YAM) kullanılmıştır. Değişik YAM ve nanoelmas konsantrasyonları ile hazırlanan çözeltilerde St37 çelik numuneler kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin, kaplama kalınlıkları ölçülerek kaplama hızları belirlenmiştir. Üç farklı YAM madde ile hazırlanan çözeltide başaralı kaplamalar elde edilmiştir ve çalışmalara bu bu numunelerle devam edilmiştir.

Kaplanan numunelerin, ısıl işlem öncesi ve sonrası MicroVickers sertlik ölçüm cihazı ile mikrosertlikleri ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile

kaplamaların mikro yapıları incelenmiştir ve elmas tozlarının kaplama yapısındaki dağılımlarına bakılmıştır. Kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarına etkisini incelemek ve karşılaştırmak için Oscillating Tribotester cihazı kullanılarak, plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde aşınma deneyleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri sonunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin boyutları, Perthen S&P marka yüzey profilometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu profillerden kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Ayrıca kaplamaların Al_2O_3 top üzerindeki sürtünme katsayıları belirlenmiş, yüzeylerin yağlayıcılık özellikleri karşılaştırılmıştır.

Farklı yüzey aktif maddelerle hazırlanan akımsız Ni-B kompozit kaplamaların, kaplama hızları 1,8 – 8,6 μm/saat arasında değişmiştir. Kompozit kaplamalar arasında en yüksek kaplama hızı noniyonik yüzey aktif maddelerle hazırlanan kaplama çözeltileri ile elde edilmiştir. Rhodafac Re-610 ile hazırlanan banyoda, kaplama hızı 6,7 μm/saat olarak ölçülmüştür. Elmas tozu içermeyen kaplamaya göre, hız %22 oranında düşmüştür. Banyo çözeltisi içinde bulunan elmas tozları, kaplama yapısına dahil olarak Ni-B birikintisinin oluşma hızını düşürmektedir.

Mikrosertlik deneylerine göre elmas tozu içermeyen akımsız Ni-B kaplamalarda, 804 HV_{100} sertlik değerine ulaşılmıştır. Bu değer St37 çeliğin sertlik değeriyle karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak iki kat daha yüksektir. 385 ^{0}C' de 1,5 saat yapılan ısıl işlem sonrası bu sertlik değeri 1070 HV_{100} değerine ulaşmıştır. Isıl işlem, akımsız Ni-B kaplamanın sertliğini % 33 oranında artırmıştır. Katyonik yüzey aktif madde CTAB (2g/L) ve 0,5 g/L NE tozu ile hazırlanan Numune 5'in ısıl işlem öncesi sertliği 895 HV_{100}, ısıl işlem sonrası ise 1270 HV_{100} olarak bulunmuştur. Bu değer St37 çeliğe göre yaklaşık 3 kat, takviyesiz Ni-B kaplamaya göre ise %58 daha yüksektir.

Yapılan EDS analizlerine göre, standart Ni-B kaplamada bor (B) içeriği % 5,9 iken, YAM ile hazırlanan kompozit kaplamalarda B içeriği ortalama %9 civarındadır. YAM ilavesinin yapının B içeriğini artırdığı görülmektedir. Ayrıca elmas tozlarının ilavesiyle birlikte, yapıda %5-6 arasında karbon (C) yer almıştır.

Aşınma deneyleri incelendiğinde ise, Ni-B kaplamaların yüzeyde yağlayıcılık etkisi yarattığı açıkça görülmektedir. St37 çelik numunenin Al_2O_3 toplara göre ortalama sürtünme katsayısı 0,39 olarak bulunurken, kompozit Ni-B ile bu değer 0,32'ye kadar düşmüştür. Yüzeylerin sürtünme katsayısı düşerken, aşınma dirençleri de artış göstermiştir. Aşınma iz alanlarından yola çıkılarak hesaplanan göreceli aşınma dayanımlarına göre, oluşturulan NE içeren kompozit kaplamalar, St37 çeliğe göre 10 kat, takviyesiz Ni-B kaplamaya göre ise 4 kat daha dirençlidir.

NANODIAMOND REINFORCED ELECTROLESS NICKEL-BORON PLATINGS

SUMMARY

Electroless nickel plating is the most common autocatalytic plating application for the metal industry, because of unique specifications of electroless nickel plating process and deposit structure. Under certain conditions, it is possible to plate most of the metals electrolessly. But electroless nickel plating has very high hardness, high abrasion and corrosion resistance, low labor cost and easy application advantages. Due to these properties, electroless nickel coatings have found many applications, including those in automotive, aerospace, petroleum, chemicals, plastics, optics, printing, nuclear, paper and food machinery.

Reducing electroless nickel by sodium hypophosphite has received widespread acceptance. But in recent years attention has shifted towards sodium borohydride reduced electroless nickel deposits, because the borohydride ions is the most powerful reducing agent. Also borohydride-reduced electroless nickel deposits have higher hardness and wear resistance and lower friction coefficient comparing to sodium hypophosphite reduced deposits.

The properties of deposits from borohydride reduced baths are similar to electroless Ni-P alloys with few exceptions. The hardness of Ni-B alloys is very high, and these alloys can be heat treated to levels greater than that of hard chromium. Also similarly to Ni-P, Ni-B deposit characteristics change with boron content. The boron content in borohydride electroless nickel coatings structure changes between 1-10% weight. The structure of the deposits is a mixture of amorphous Ni-B and microcrystalline nickel phases in the as-deposited condition. The quantity of amorphous phase increases with boron content and also physical properties of the deposit are influenced particularly by their boron content. Also the microstructural and thus the mechanical and physical properties of Ni–B films are significantly affected by heat treatment.

In this study, borohydride reduced electroless nickel plating baths with special formula were prepared. Nanodiamond particles were added to plating solutions and tried to get nano diamond reinforced electroless nickel composite platings. By this method, it is aimed to improve the microhardness and wear resistance of elecroless Ni-B deposits.

For the composite plating, it was used 5 nm ultradispersed diamond (UDD) particles. Different kinds of surfactants (cationic, anionic and nonionic) were selected to distribute and disaggregate the nano diamond particles in water and to get a stabile suspension. Diamond particles and surfactants were mixed in water and then added to plating baths. After intensive mechanical mixing, bath samples were observed and examined the dispersion of particles in the solutions.

Five different surfactants were used and with them seven different suspensions were prepared. Also seven different electroless composite Ni-B coatings were obtained.

St37 steel parts were plated with those plating solutions. Plating thicknesses were measured via X-ray device, and plating rates were calculated. With three different surfactants, succesfull platings were obtained, and further studies were made with them.

Vickers microhardness measurements were carried out on the deposit by employing a load of 100 g for a period of 15 s. After in as-plated and heat-treated (at 385 ^{0}C for 1 h) the microhardness of specimens were evaluated by averaging four experimental runs with different surfaces.

Microstructure of samples were examined with SEM. Energy dispersive X-Ray spectroscopy is used to determine the chemical composition of the deposits. Sliding wear tests were carried out on these samples under dry conditions using a ball-on-plate configuration to determine wear and friction behaviours of plating surfaces. After wear tests, wear scars of the samples's susrfaces were examined with SEM.

The plating rates of samples were measured 1,8 – 8,6 μm/h. The baths were prepared with nonionic surfactants have the highest value. The plating rate of Sample 7 (Re-610 2g/L + ND 0,5 g/L) was measured 6,7 μm/h and it is lower 22 % than Ni-B. It is sure that addition of nano diamond particles reduces the plating rate.

The microhardness of Ni-B deposit was measured 804 HV_{100} and it is higher two times than St37 steel. After the heat treatment (385 ^{0}C, 1,5 h) the microharness of Ni-B deposit was increased to 1070 $HV_{100.}$ The as-plated composite Sample 5 (CTAB (2g/L) + ND 0,5 g/L) has the microhardness 895 HV_{100} and after the heat treatment the value was reached to 1270 $HV_{100.}$ Compare to St37 steel, the hardness of the sample is three times higher.

Microstructure of deposit consists of cyristalline Ni and amorphous Ni-B phases. The amount of amorphous phases formation increases with B content. According to EDS analyses, B content of Ni-B deposit is 5,9 % weight. Composite deposits have for about 9 % B. It is obvious that with the addition of surfactants, more B take part in the structure of deposit and so the amount of amorphous Ni-B phase reached highest value.

The wear tests show that Ni-B deposits increase the lubricity of the surfaces of St37 steel parts. The average friction coefficient between St37 parts and Al_2O_3 was found 0,39. This value is 0,32 with composite Ni-B deposits. Also the relative wear resistance of composite Ni-B deposits, are higher ten times than St37 and four times than standard Ni-B deposit.

This Master of Science thesis "Nanodiamond Reinforced Electroless Nickel-Boron Platings" consists of seven chapters. The first chapter covers general introduction, the subject and the organization of the study.

In the second chapter, the history, advantages/disadvantages and the application areas of electroless nickel platings are mentioned in a general way.

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

In the fourth chapter, the structure, physical and mechanical properties of electroless Ni-B and nanocomposite coatings are examined.

The fifth chapter is devoted to preparation of electroless Ni-B and nanocomposite baths, the equipment and chemicals of bath, pretreatment of plating specimens. And also the tests after platings are explained.

In Chapter 6 the experimental results of plating rates, microhardness and wear tests are given. SEM pictures of surfaces of samples are shared.

In the seventh chapter the experimental results evaluation is done. The results are discussed and compared with other papers on this subject.

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan katalitik kaplama işlemi, "Akımsız Nikel" kaplamadır. Bunun en önemli sebebi, akımsız nikel kaplamalarda ve prosesisin kendisinde bulunan benzersiz üstün özelliklerdir.

Birçok metal, uygun koşullar sağlandığında akımsız olarak kaplanabilir. Ancak akımsız nikel kaplama, çok yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, düşük işçilik giderleri ve kolay uygulama özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Akımsız nikel, özellikle son yıllarda artan sağlık ve çevresel kaynaklı kısıtlamalar nedeniyle, krom kaplamanın kaldırılmak istenmesi sonucu bir alternatif olarak, özelliklerinin ve görünümünün uygun olduğu pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Bununla birlikte prosesin kimyasal kontrolünü ve özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayan kurşun ve kadmiyum gibi katkıları içermeyen akımsız nikel çeşitleri de geliştirilmiştir [2]. Ayrıca PTFE, elmas ve seramik tozları gibi özellik geliştirici tanecikler eklenmesi ile elde edilen kompozit akımsız nikel kaplamalar ile ilgili birçok çalışma ve uygulama da bulunmaktadır. Tüm bunlar akımsız nikel kaplamaların uygulama alanlarını genişletmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada ticari uygulaması pek yaygın olmayan, sodyum borohidrürün indirgeyici olarak kullanıldığı akımsız nikel-bor (Ni-B) kaplama çözeltisi kullanılmıştır ve bundan sonraki aşamada çözünmeyen nano boyutta parçacıklar çözeltiye eklenerek ve kaplamayla birlikte birikmesi sağlanarak, akımsız kompozit kaplama oluşturulmuştur.

Kompozit kaplama meydana getirmek için 5 nm boyutunda ultra saçınımlı nanoelmas (UDD) toz kullanılmıştır. Nanoelmasın geniş yüzey alanından dolayı banyoya eklenmesi banyo kararlılığını önemli ölçüde etkilemiştir. Kararlı çözeltiler oluşturmak ve nano boyuttaki elmas tozlarının kaplama yapısında homojen olarak

dağılmasını sağlamak için uygun yüzey aktif madde bulunmaya çalışılmıştır. Bu amaçla anyonik, katyonik ve noniyonik özellikteki farklı yüzey aktif maddelerle nano boyuttaki elmas tozları suda karıştırılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır. Yoğun karıştırma işlemleri ile hazırlanan bu karışımların belirli bir süre kararlılığını koruması ve kaplama çözeltisine eklendiğinde, akımsız Ni-B kaplamanın yapısında topaklanmadan dağılmasına dikkat edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın sahip olduğu yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, farklı çeşitte akımsız nikel banyoları oluşturulmuştur. Özel formüle sahip Ni-B çözeltisine ve 5 farklı yüzey aktif madde ile hazırlanan ve değişik miktarlarda nano boyutta elmas tozlarının eklenmesi ile Ni-B kompozit kaplamalar elde edilmiştir.

Hazırlanan akımsız Ni-B banyolarında çelik (St37) numuneler kaplanmıştır. Kaplanan numuneler üzerinde kalınlık ölçümü, ısıl işlem öncesi ve sonrası sertlik (MicroVickers) ölçümleri, mikroyapı incelemeleri, aşınma ve sürtünme özelliklerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. En yüksek sertlik değerlerine ve en iyi aşınma direnci özelliklerine ulaşmayı sağlayan yüzey aktif madde ve elmas tozu miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen bütün sonuçlar karşılaştırılarak Çizelgeler ve grafikler yardımıyla yorumlanmıştır. Son olarak, elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

1.2 Organizasyon

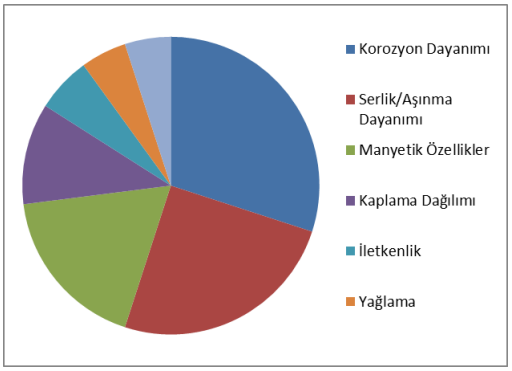
Birinci bölümde, çalışmanın kaynağı olan akımsız nikel kaplamalar ile ilgili bilgiler, çalışmanın amacı ve tezin içeriği ile ilgili anlatımlar yer almaktadır. İkinci bölümde, akımsız nikel kaplamaların tarihçesi, avantajları ve dezavantajları ile birlikte uygulama alanları hakkında yapılan literatür çalışması yer almaktadır. Üçüncü bölümde, akımsız nikel banyolarının bileşenleri, indirgenme mekanizmaları ve kaplamaya etki eden faktörler hakkında bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde, akımsız nikel-fosfor (Ni-P), Ni-B ve kompozit kaplamaların yapıları ve özellikleri anlatılmıştır. Beşinci bölümde de yapılan deneysel çalışmalar yer almaktadır. Altıncı bölümde ise deneysel sonuçlar yorumlanmış ve karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Son olarak yedinci bölümde de deneysel sonuçlar yorumlanmış ve literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır.

2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan katalitik kaplama işlemi, "Akımsız Nikel" kaplamadır. Bunun en önemli sebebi, akımsız nikel kaplamalarda ve prosesisin kendisinde bulunan benzersiz üstün özelliklerdir.

Akımsız nikel kaplamalar, elektrik akımı kullanılmadan nikel iyonlarının otokatalitik olarak kaplanacak yüzeye kimyasal indirgenmesi ile elde edilirler. Elektrolitik nikel kaplamaya kıyasla tek farklılık sadece elektrik akımı kullanılmaması değildir. Bunun yanında, bu yöntemle elde edilen kaplamalarda nikelle birlikte belirli bir oranda metal olmayan elementler de kaplamaya katılır. Böylelikle "metal cam" adı verilen amorf tabaka oluşur. Kaplamanın mikroyapısı incelenecek olursa tüm elektrolitik kaplamalarda var olan tane sınırları görülemez [1]. Ayrıca kaplama amorf yapıya sahip olduğu için, kristal yapılarda gözlenen boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin söz konusu değildir. Alt malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer bir kaplama oluşur. Bu sayede saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında çok yüksek korozyon direncine sahiptir [2].

Birçok metal, uygun koşullar sağlandığında akımsız olarak kaplanabilir. Ancak akımsız nikel kaplama, çok yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, düşük işçilik giderleri ve kolay uygulama özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanlarının özelliklerine göre dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları [4].

Akımsız nikel, özellikle son yıllarda artan sağlık ve çevresel kaynaklı kısıtlamalar nedeniyle, krom kaplamanın kaldırılmak istenmesi sonucu bir alternatif olarak, özelliklerinin ve görünümünün uygun olduğu pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Bununla birlikte prosesin kimyasal kontrolünü ve özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayan, kurşun ve kadmiyum gibi katkıları içermeyen akımsız nikel çeşitleri de geliştirilmiştir [2]. Ayrıca PTFE, elmas ve seramik tozları gibi özellik geliştirici tanecikler eklenmesi ile elde edilen kompozit akımsız nikel kaplamalar ile ilgili birçok çalışma ve uygulama da bulunmaktadır. Tüm bunlar akımsız nikel kaplamaların uygulama alanlarını genişletmektedir.

2.1 Akımsız Nikel Kaplamanın Tarihi

Akımsız nikel kaplamayı Brenner ve Riddell keşfetmişlerdir [5]. Elektrolitik nikel kaplama banyosuna ekledikleri sodyum hipofosfitin (NaH_2PO_2) katot verimini %100'ün üzerine çıkardığını gördüklerinde bir kimyasal indirgenme tepkimesinin oluştuğunu anlamışlardır [6]. Böylece bir kimyasal indirgeyici kullanarak nikeli bir malzeme üzerine biriktirebilmişlerdir.

Daha önce 1844'te nikelin hipofosfit ile indirgenebileceği Wurtz tarafından bulunmuştur. Bundan sonra da bu tepkime üzerine çok çalışma yapılmıştır. 1916'da Roux sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfitsitrat ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini almıştır [7]. Ancak bu tür reaksiyonlarda sadece toz şeklinde nikel çökelekleri elde edilebilmiştir. Yöntemin endüstriyel uygulamaya geçişi Brenner ve Riddell'in keşif ve daha sonra yaptıkları araştırmalar ile mümkün olmuştur. "Akımsız Kaplama" ismi de bu araştırmacıların yönteme verdikleri ve günümüzde tüm dünyada kabul edilmiş bir terimdir [8].

Daha sonraki senelerde de sayısız yöntem tipleri geliştirildi. Bunlardan Kanigen yöntemi 1952' den beri geniş ve sürekli büyüyen bir kullanım alanına sahip oldu [1]. Akımsız nikel kaplamanın ilk ticari uygulaması da 1955 yılında ABD'de bu isim ile başlamış, bunu 1968'de Durnicoat takip etmiştir. Bir taraftan hipofosfitli işlem gelişirken, diğer taraftan akımsız nikel kaplama için uygun indirgeyici maddeler arandı. 70' lerin sonunda sodyum borohidritin indirgeme maddesi olarak kullanıldığı "Nibodur" adı altında yeni kaplama banyoları ortaya çıktı [9]. Günümüzde üçlü nikel alaşım kaplamalar ile birlikte elmas, silisyum karbür veya teflon gibi katı

parçacıkları içeren kompozit kaplamalar da gittikçe önem kazanan değişik uygulama türleridir.

2.2 Akımsız Nikel Kaplamaların Avantajları

Akımsız nikel kaplamayı avantajlı kılan özellikler arasında [10];

- Parçanın tüm yüzeyinde homojen kaplama sağlaması,
- Yüksek sertliği ve korozyona, aşınmaya ve aşındırmaya karşı yüksek dirençli olması,
- Lehimlenebilmesi,
- Düşük sürtünme katsayısı,
- Yüksek yansıma derecesi ve
- Manyetik özellikleri sıralanabilir.

2.3 Akımsız Nikel Kaplamaların Dezavantajları

Akımsız nikel kaplamayı sınırlayan özellikler arasında [11];

- Akımlı yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük kaplama hızı,
- Göreceli olarak yüksek kimyasal maliyeti,
- Gevrek kaplama elde edilmesi,
- Alüminyum alaşımlarına akımsız nikel kaplama uygulamadan önce önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiyacı bulunması sayılabilir.

Akımsız ve akımlı nikel kaplamalar, birçok yönden karşılaştırılabilir. Kimyasal yapılarının ve birikme mekanizmalarının farklı olması nedeniyle, fiziksel ve mekanik özellikler açısından ciddi farklılıklara sahiptirler. Akımsız nikel kaplamalar, sertlik ve aşınma dirençleri açısından üstün özellikler gösterirken, elektrolitik nikel kaplamalar çok iyi iletkenlik ve manyetiklik özellikleri sayesinde akımsız kaplamalardan ayrılırlar. Akımsız ve akımlı nikel kaplamaların özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Elektrolitik ve akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması [12].

Kaplamanın Özelliği	Elektrolitik Nikel Kaplama	Akımsız Ni-P Kaplama
Bileşimi	+ %99 Ni	%85-98 Ni + %2-15 P
Görünüşü	Mat-Parlak	Yarı Parlak
Yapısı	Kristal	Amorf
Yoğunluk	8,9 g/cm3	7,9 g/cm3
Kalınlık Dağılımı	Değişken	%10
Ergime Noktası	1455 ^{0}C	~890 ^{0}C
Sertlik	40-150 VSD	500-600 VSD
Isıl İşlem Sonrası Sertlik	Etkisiz	1000 VSD
Aşınma Direnci	Orta	Çok İyi
Korozyon Direnci	İyi (gözenekli)	Çok İyi
Relatif Manyetik Duyarlılık	%36	%4
Elektriksel Direnç	7 mikroohm/cm	60-100 mikroohm/cm
Isıl İletkenlik	0,16 cal/cm.s.^{0}C	0,01-0,02 cal/cm.s.^{0}C
% Uzama	6-30	2
Çeliğe Göre Sürtünme Katsayısı		
Yağlanmış	Yapışma	0,38
Yağlanmamış	0,2	0,2

2.4 Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları

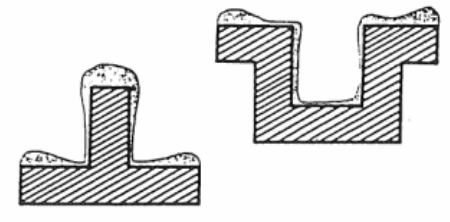
Akımsız nikel kaplamalar, çok yüksek korozyon ve aşınma direnci, yağlayıcılık ve lehimlenebilme özelliklerinden dolayı çok yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde Çizelge 2.2'de verilen endüstri uygulamalarında kullanılır. Ayrıca plastiklerin kaplanmasında bir alt kaplama işlemi olarak vazgeçilmez bir yere sahiptirler. Ön işlemlerden geçen plasitk parçalar, akımsız nikel kaplanarak daha sonraki elektrolitik kaplamalar için hazır hale getirilmiş olur.

Çizelge 2.2: Akımsız nikel kaplamaların uygulama alanları.

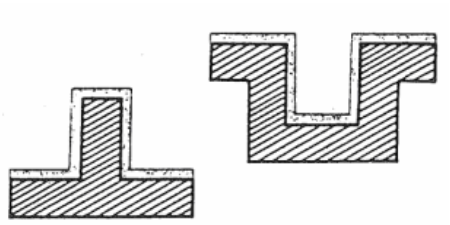
Uygulama Alanları	**Kaplama Parçası**	**Kaplama Kalınlığı (µm)**
Otomotiv	Motor yatakları, pistonlar, amortisörler, karbüratör parçaları, debriyaj balataları, egzoz manifoldları ve boruları, kilit parçaları, vites ve parçaları, jant kapakları, direksiyon parçaları ve milleri, hava yastığı donanımları, klima kompresörü parçaları, ABS parçalar	2-40
Havacılık ve Uzay	Kompresör ve türbin kanatları, piston kafaları, motor ana mil ve çarkları, motor supapları, iniş takımları, jiroskop parçaları, flanşlar, ayna dişlileri, sürgüler, cıvatalar	10-50
Kimya ve Petrol	Karıştırıcılar, vanalar, pompalar, reaksiyon tankları, kapaklar, yakıt boruları, nozüller, jigleler	25-125
Elektrik ve Elektronik	Hafıza kartları, ısıtma tankları, alüminyum konektörler, diotlar, iç kilitler, bağlantı yerleri	2-25
Diğer	Ameliyat araç ve gereçleri, ateşli silahlar, hidrolik silindirler ve miller, enjeksiyon kalıpları, dokuma tezgahları, baskı yatakları	5-75

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARININ ÖZELLİKLERİ

Akımsız nikel kaplama prosesinde, nikel iyonları katalitik bir yüzey üzerine kimyasal olarak indirgenir ve kaplama meydana gelir. Kaplamanın kendisi indirgenme reaksiyonu için katalitik özelliktedir ve bu sayede çözelti içinde çözünen metal iyonları tükenene kadar bu reaksiyon devam etmektedir [10]. Bu oto katalitik indirgeme reaksiyonu sonucunda, kaplanan parçanın üzerine bileşimi ve kalınlığı her yerde aynı olan bir kaplama elde edilir. Elektrik akımı kullanılan kaplama proseslerinde bu durumdan söz etmek mümkün değildir. Kaplama dağılımları Şekil 3.1 ve 3.2'de açıkça görülmektedir.



Şekil 3.1: Akımlı kaplamalarda kaplama kalınlığı dağılımı.



Şekil 3.2: Akımsız kaplamalarda kaplama kalınlığı dağılımı.

3.1 Banyo Bileşenleri ve Görevleri

Akımsız nikel kaplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri bileşenlerine ve çalışma koşullarına bağlıdır [13]. Akımsız nikel kaplama banyosunda her biri önemli görevleri yerine getiren farklı kimyasallar ve bileşenler bulunmaktadır. Bunlar:

- Nikel iyonları kaynağı olarak nikel tuzları,

- Nikeli indirgemek için elektron sağlayan indirgen madde,
- Banyonun ısıtılmasını sağlamak için enerji,
- Reaksiyonda kullanılan serbest nikelleri kontrol etmek için kompleks oluşturucular,
- Birikme esnasında meydana gelen pH değişimlerini düzenlemek için tampon kimyasal,
- Reaksiyon hızını arttırmaya yardımcı olan hızlandırıcılar ve
- Birikmenin sadece kaplanacak numune yüzeyinde ve tahmin edilen hızda olması için indirgeme reaksiyonunu kontrol eden dengeleyicilerdir.

3.1.1 Nikel iyonları kaynağı

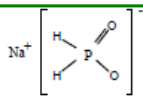
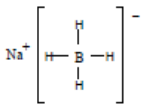
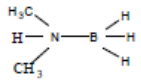
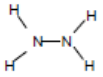
Akımsız nikel kaplamalarda metal kaynağı olarak suda çözünebilen nikel tuzları kullanılır. En çok tercih edilen nikel katyon kaynağı nikel sülfat olmasına rağmen, diğer nikel tuzları da bazı uygulamalarda yer alır [4]. Ticari asitli akımsız nikel banyolarında nikel sülfat kullanılırken, alkali banyolarda ise nikel klorür tercih edilir [13]. Eğer kaplama korozyona karşı dirençli uygulamalarda kullanılacaksa nikel sülfat tercih edilir. Nikel sülfatla karşılaştırıldığında nikel asetat kullanımı banyo performansında ve birikinti kalitesinde önemli bir gelişme sağlamaz. Nikel asetatın kazandırdığı küçük avantaj fiyatının nikel sülfattan biraz daha az olmasıdır [14].

3.1.2 Enerji kaynağı

Akımsız nikel kaplama çözeltisinin sıcaklığı, kaplama hızını etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Kaplama banyosunda sıcaklık, enerji içeriğinin bir ölçüsüdür. 65^0C'nin üstündeki sıcaklıklarda birikme hızı yükselir. Bu durum çoğu sistem için geçerlidir. 100^0C sıcaklığın üzerinde ise akımsız nikel banyoları kararsız hale gelir. İşlem sıcaklığı 85–95^0C arasında tutulmalıdır [10].

3.1.3 İndirgen maddeler

Akımsız nikel kaplama banyolarında en çok kullanılan indirgen maddeler sodyum hipofosfit, amin boron, borohidrür ve hidrazindir. Bu dört indirgen madde iki veya daha fazla aktif hidrojen içermesinden dolayı benzerlik gösterir [13]. Kullanılan indergen maddeler ve kimyasal yapıları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Reducing agent	Structure	Free electrons	Redox potential(V)
Sodium hypophosphite ($Na\ H_2PO_2$)		2	-1.4
Sodium borohydride ($Na\ BH_4$)		8	-.1.2
Dmethylamine borane ($((CH_3)NHBH_3$)		6	-1.1
Hydrazine (H_2NH_2)		6	-1.2

Şekil 3.3: Akımsız nikel banyolarında kullanılan indirgen maddeler.

Akımsız nikel uygulamalarının çok büyük bir kısmında indirgen madde olarak sodyum hipofosfit kullanılmaktadır. Borohidrür ve hidrazine göre düşük maliyet, daha kolay kontrol edilebilmesi ve korozyona karşı daha dirençli kaplamalar elde edilebilmesi gibi avantajlar sağlar [14]. Katalitik yüzeyin ve yeterli ısı enerjisinin varlığında hipofosfit iyonları, ortofosfite dönüşürler. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalizörün yüzeyindeki nikel iyonlarının indirgenmesini sağlar. Ancak ortamdaki hipofosfitin büyük bir kısmı, katalizör etkisiyle, ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir. Bu yüzden verim düşer ve ortalama % 37 verimlilikte 1 kg nikeli indirgemek için 5 kg sodyum hipofosfit gerekmektedir [10].

Akımsız nikel kaplama çözeltilerinde amin boron olarak, dimetilamin boron (DMAB) veya dietilamin boron (DEAB) kullanılmaktadır. DMAB suda çözülebilirken, DEAB kaplama banyosuna karıştırılmadan önce etanolde çözülür. Amin boron geniş pH aralığında etkili indirgen maddedir. Genellikle 6–9 pH aralığında kullanılırlar. Bu banyolar için çalışma sıcaklığı 50–80 ^{0}C arasındadır ancak daha düşük sıcaklıklarda da çalışır. Bu yüzden plastik, ametal gibi katalitik olmayan yüzeylerin kaplanmasında çok kullanışlıdır [15].

Sodyum borohidrür iyonu akımsız nikel uygulamaları için en güçlü ve en yaygın kullanıma sahip indirgen maddedir [16]. Nikel iyonlarının varlığında kendiliğinden nikel borür meydana gelir ancak çözeltinin pH'ı 12–14 arasında tutulursa bu oluşum önlenir ve reaksiyon sonucunda nikel elementi oluşur. 1 kg nikeli indirgemek için 0,6 kg sodyum borohidrür yeterlidir [15].

Hidrazinin indirgen madde olarak kullanıldığında akımsız nikel kaplamalar %99,9 nikel içeriğine sahip olur [13]. Bu banyolar 90–95^{0}C sıcaklık ve 10-11 pH aralığında çalışmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda hidrazinin kararsızlığından dolayı bu banyoların kontrolleri zorlaşır [10]. Hidrazinin indirgediği çözeltilerde oluşan birikinti metalik görünüşe sahip değildir ve kırılgan bir yapıdadır. Bu yüzden günümüzde hidrazinin indirgediği akımsız nikel pek fazla uygulamaya sahip değildir [15].

3.1.4 Kompleks oluşturucular

Kompleks oluşturucu maddeler çözelti içindeki nikeli kaplanıncaya kadar kararlı bir kompleks halinde tutmaya yarar ve kullanılan madde kaplamanın alaşım özelliğini belirler [4]. Akımsız nikel kaplama banyolarında kompleks oluşturucu madde olarak genellikle organik asitler veya tuzlar, inorganik pirofosfat anyonları ve amonyum iyonları kullanılır [13]. Bu kompleks oluşturucu katkı maddelerinin kaplama hızını düşürmekle birlikte yerine getirdiği üç temel görevi vardır [17].

- Nikel tuzlarının çökelmesini engellerler.
- Serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltırlar.
- Tampon etkisi göstererek çözelti pH'ının çok hızlı düşmesine engel olurlar.

3.1.5 Hızlandırıcı kimyasallar

Akımsız nikel banyolarına eklenen kompleks oluşturucuların, düşürdüğü kaplama hızının, kaplamayı çok verimsiz hale getirmemesi için kaplama çözeltisine düşük miktarlarda organik katkılar ilave edilir. Bu hızlandırıcı kimyasallar indirgen maddedeki hidrojenin kolayca ayrılmasını ve katalitik yüzey tarafından absorbe edilmesini sağlar [15]. Karboksilik asitler anyonları, çözülebilir florürler ve boratlar hızlandırıcı olarak kullanılabilir [13].

3.1.6 Dengeleyiciler

Akımsız nikel kaplama banyoları normal çalışma koşullarında dengeleyiciler eklenmeden uzun zaman çalışabilir ancak bir süre sonra kendiliğinden bozulabilir [13]. Dengeleyici maddeler indirgeme reaksiyonunu kontrol eder ve birikmenin sadece kaplanacak parça yüzeyinde oluşmasına yardım eder. Bu kimyasallar tüm banyonun bozulmasını tetikleyen homojen reaksiyonları engellemek için de kullanılır

[14]. Dengeleyicilerin etkin bir şekilde kullanabilmesi için ilk olarak bu problemlerin dengeleyici kullanarak çözülebileceğini tespit edilmelidir. İkinci olarak, katalitik aktiflikte olumsuz kayıplardan kaçınmak için dengeleyicinin kullanılan işlemle uyumluluğu gözden geçirilmelidir. Üçüncü olarak iki veya daha çok dengeleyici kullanıldığında, bunlardan birinin diğer dengeleyicilerin etkisini azaltmadığından veya engel olmadığından emin olunmalıdır [17]. En çok kullanılan dengeleyicilerden biri kurşun tungstattır. Bu kimyasal birçok açıdan önemli üstün özelliklere sahip olduğu için tercih edilir. Bunun yanında eser miktardaki kalay, arsenik, molibden, kadmiyum, talyum veya tiyoüre kaplama çözeltisinde yer aldığında çözeltinin çökmesini engeller. Ayrıca hava hareketi bulunması banyonun kararlılığını arttırır [13].

En çok kullanılan dengeleyicilerden biri kurşun tungstattır. Bu kimyasal birçok açıdan önemli üstün özelliklere sahip olduğu için tercih edilir. Bunun yanında eser miktardaki kalay, arsenik, molibden, kadmiyum, talyum veya tiyoüre kaplama çözeltisinde yer aldığında çözeltinin çökmesini engeller. Ayrıca hava hareketi bulunması banyonun kararlılığını arttırır [13].

3.2 İndirgenme Mekanizmaları

İndirgen madde olarak hipofosfit kullanıldığında meydana gelen kimyasal reaksiyon mekanizması için birçok teori öne sürülmüştür. Bunlar içerisinde en yaygın kabul edilen mekanizmalar aşağıdaki gösterilmiştir [7].

$$(H_2PO_2)^- + H_2O \xrightarrow{\text{ısı+katalizör}} H^+ + (HPO_3)^{-2} + 2H_{ab} \quad \textbf{(3.1)}$$

$$Ni^{+2} + 2H_{ab} \longrightarrow Ni + 2H^+ \quad \textbf{(3.2)}$$

$$(H_2PO_2)^- + H_{ab} \longrightarrow H_2O + OH^- + P \quad \textbf{(3.3)}$$

$$(H_2PO_2)^- + H_2O \longrightarrow H^+ + (HPO_3)^{-2} + H_2 \quad \textbf{(3.4)}$$

Yeterli ısı enerjisinin ve katalitik yüzeyin varlığında hipofosfit ($(H_2PO_2)^-$) iyonları, ortofosfite ($(HPO_3)^{-2}$) dönüşürler. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzey tarafından absorbe edilir (3.1). Katalizörün yüzeyinde bulunan Ni^{+2} iyonları, absorbe edilmiş aktif hidrojen tarafından indirgenir (3.2). Böylece nikel kaplama oluşur. Aynı zamanda, absorbe edilmiş hidrojenin bir kısmı da, katalitik yüzeyde yer alan az miktardaki hipofosfiti, su, hidroksil iyonu ve fosfora indirger (3.3). Ayrıca ortamda

bulunan hipofosfitin büyük bir kısmı, katalizör etkisiyle, ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir (3.4). Bu durum pH artışına ve kaplama veriminin düşmesine sebep olur [14].

Borohidrür iyonlarının asidik ve nötr çözeltilerde hidrolizi hızlıdır ve eğer ortamda nikel iyonları bulunuyorsa nikel borür kendiliğinden oluşur. Eğer kaplama çözeltisinin pH değeri 12 ve üzerinde tutulursa, banyonun bozulması engellenir. Böylece nikel ve borun alaşımı elde edilir. Bu birikme için kabul edilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [14]:

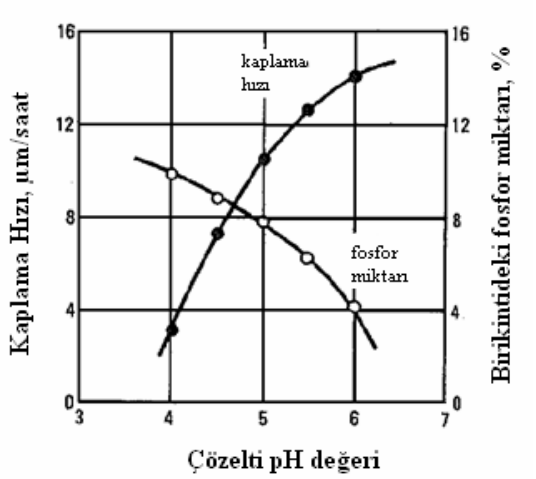
$$BH_4^- + 4Ni^{+2} + 8OH^- \longrightarrow 4Ni + BO_2^- + 4H_2O \quad \textbf{(3.5)}$$

$$2BH_4^- + 4Ni^{+2} + 6OH^- \longrightarrow 2Ni_2B + H_2 + 6H_2O \quad \textbf{(3.6)}$$

3.3 Kaplamaya Etki Eden Faktörler

Akımsız nikel kaplama prosesini, banyonun bileşimi, pH değeri, sıcaklığı, yaşı, banyo yükleme faktörü ve karıştırma miktarı etkiler. Bunun yanı sıra indirgen maddenin konsantrasyon değişiminin, kaplama hızı üzerinde büyük etkisi vardır. İndirgen maddenin miktarı arttıkça kaplama hızı artar, ancak banyoda aşırısı bulunduğunda çözelti kütlesi içinde indirgenme oluşmasına neden olur. Bunun için uygun indirgen madde miktarı reaksiyon sırasında banyonun durumuna göre ayarlanmalıdır [10].

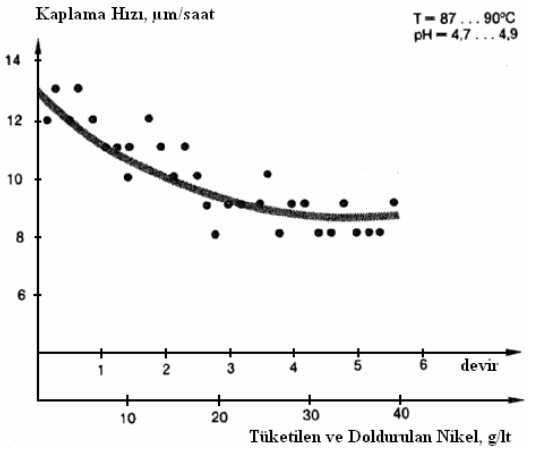
İndirgeme reaksiyonu sırasında hidrojen iyonları (H^+) açığa çıkar. Bu durum banyonun pH değerini düşürür. Açığa çıkan hidrojen iyonunun miktarı, kullanılan indirgen madde türüne ve derişimine bağlıdır. Banyonun pH değeri, hem kaplama işleminde hem de birikintinin bileşiminde önemli bir etkiye sahiptir. Bu durum Şekil 3.4'te gösterilmiştir [15]. pH değeri arttıkça, kaplama hızı artarken, kaplama bileşimindeki fosfor miktarı azalmaktadır. Kaplama yapısında yüksek fosfor içeriği isteniyorsa, pH değeri düşürülür, düşük fosfor içeriği isteniyosa pH değeri yükseltilir. Bununla birlikte kaplama hızı da değişim göstereceği için, hızın arttırılması ya da dengelenmesi için çeşitli önlemler alınmalıdır. Bu kaplanan istenilen şekilde gerçekleşmesi ve banyo ömrünün kısalmaması yani kimyasal sarfiyatın artmaması açısından önemlidir.



Şekil 3.4: Çözelti pH değerinin kaplama hızı ve birikintinin fosfor içeriğine etkisi.

Akımsız nikel kaplama çözeltisinin sıcaklığı 65^0C ve üzerinde olursa birikme hızı artar. Ancak 100 ^{0}C sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise akımsız nikel banyoları kararsızlığa gider. Bu yüzden işlem sıcaklığı 85–95 ^{0}C arasında tutulmalıdır [10].

Banyo yaşı, çözeltideki nikel iyon miktarının tüketilme ve tekrar takviye edilmesi ile ilgilidir. Ortalama olarak bir akımsız nikel banyosu için en fazla 5-10 kere takviye tavsiye edilir. Banyo yaşlandıkça kaplama hızı düşer ve birikintinin özelliklerinde bir kötüleşme görülmeye başlar. Bu durum Şekil 3.5'te verilmiştir. Kaplama hızı önemli dercede düştüğünde banyo çözeltisi değiştirilmelidir [1].



Şekil 3.5: Kaplama hızının banyo yaşına göre değişimi [1].

Banyo yükleme faktörü, kaplama yapılacak parçanın yüzey alanının daldırıldığı tanktaki çözelti hacmine oranı olarak tanımlanır. Banyo yükleme faktörü arttığında, kaplama hızı da artar. Ancak kritik banyo yükleme faktörü üzerine çıkıldığı zaman banyo bozunabilir [14].

Akımsız nikel kaplama banyolarında karıştırma işlemi difüzyon hızını arttırdığı için gereklidir. Ayrıca banyonun daha homojen kalmasını sağlar. Özellikle karmaşık şekilli parçaların kaplanmasında mutlaka karıştırma yapılmalıdır [1].

4. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA TÜRLERİ

Akımsız nikel kaplamalar, kullanılan indirgen maddenin türüne göre fosfor ya da bor alaşımlı olarak elde edilir. Ayrıca çeşitli özellik iyileştirici katı taneciklerin eklenmesi ile kompozit akımsız kaplamalar üretilir. Bununla birlikte bazı uygulamalarda akımsız nikel yapısına başka metaller eklenerek alaşım kaplamalar elde edilir. Akımsız nikel türleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Akımsız nikel türleri.

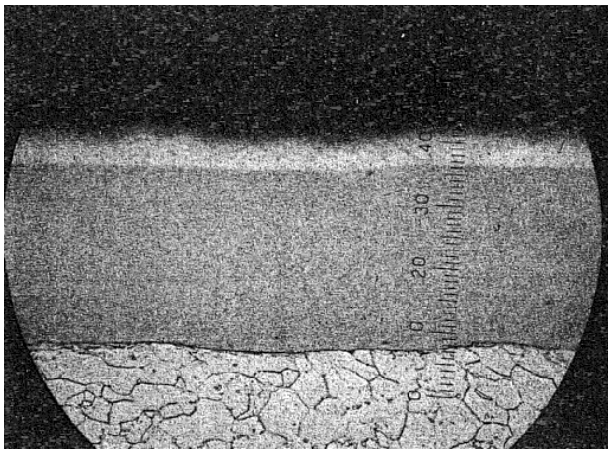
Ni-P	**Ni-B**	**Kompozit**	**Çoklu Alaşım**
Yüksek P (>%10 P)	Yüksek B (>%3 B)	Ni-P/PTFE	Ni-P-Co
Orta P (%7-9 P)	Düşük B (%0,1-3 B)	Ni-P/SiC	Ni-P-W
Düşük-Orta P (%4-6 P)		Ni-P/Elmas	Ni-P-Sn
Düşük P (<%3 P)		Diğer	Diğer

4.1 Akımsız Nikel-Fosfor (Ni-P) Kaplamalar

İndirgen madde olarak hipofosfit kullanıldığı zaman, akımsız nikel kaplama yapısında fosfor içerir. Bu kaplamalar düzgün yapılı, sert, göreceli olarak gevrek, doğal yağlayıcı özellikte, kolayca lehimlenebilir ve yüksek derecede korozyona dirençlidir. Isıl işlemler uygulanarak sertlik çok yüksek değerlere çıkarılabilir. Böylece ticari sert krom kaplamalara eşit veya daha yüksek aşınma direnci sağlanabilir [1].

4.1.1 Yapısı

Ticari uygulamalara sahip akımsız nikel kaplamalar, banyo çözeltisinin içeriğine bağlı olarak, yapısında % 6–12 oranında fosfor ve yaklaşık % 0,25 oranında başka elementleri içerir. Bu kaplamalar kristal yapıya değil, amorf yapıya sahiptirler [14]. Şekil 4.1'de akımsız nikel birikintisinin kesit görüntüsü görülmektedir.

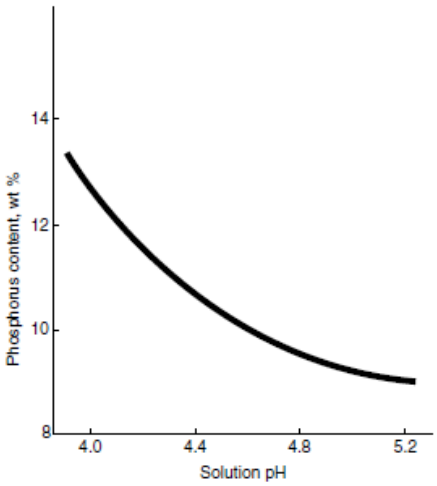


Şekil 4.1: 75 μm kalınlıkta akımsız nikel birikintisinin kesiti (x400) [18].

Akımsız Ni-P kaplamalar, kaplama yapısında bulunan fosfor içeriğine bağlı olarak farklı özellikler gösterir. Bu tür kaplamalar, düşük, orta ve yüksek fosforlu olarak üç sınıfa ayrılırlar. Düşük fosforlu kaplamalar %3 ve altında, orta fosforlu kaplamalar %4-9 arasında ve yüksek fosforlu kaplamalar %10 ve üzerinde fosfor içerir.

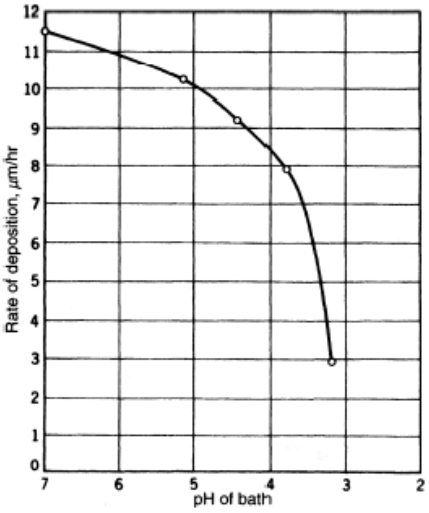
Düşük fosfor içeriğine sahip akımsız nikel kaplamalar genellikle çatlaklı ve gözenekli yapıdadır. Bu durum birikintinin süneklik ve korozyon direnci özelliklerinin kötü olmasına neden olur. Akımsız nikel-fosfor kaplamaya, 220–260 ^{0}C'de ısıl işlem uygulandığında, yapısal değişimler oluşmaya başlar. 320 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, birikinti amorf karakterini kaybedip kristalleşmeye başlar. Bu değişiklikler kaplamanın sertlik ve aşınma direncini iyileştirirken, korozyon direncinde ve sünekliğinde azalmaya neden olur [14].

Kaplama yapısındaki fosfor içeriği banyonun pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Banyo pH değeri yüksek olduğu zaman, fosfor içeriği düşer ve nikelin kristalleşme derecesi artar [6]. Kaplama yapısında fosfor içeriğinin banyonun pH değerine bağlı değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Aksımsız nikel kaplanacak parçanın, uygulama alanına, istenen fiziksel ve mekanik özelliklerine göre kaplama yapısında yüksek fosfor içeriği isteniyorsa, pH değeri düşürülür, düşük fosfor içeriği isteniyosa pH değeri yükseltilir. Bununla birlikte kaplama hızı da değişim göstereceği için, hızın arttırılması ya da dengelenmesi için çeşitli önemler alınmalıdır. Böylece kaplama istenen özellikte elede edilirken, banyonun da dengeli çalışması sağlanır.



Şekil 4.2: pH değerinin P içeriğine etkisi [6].

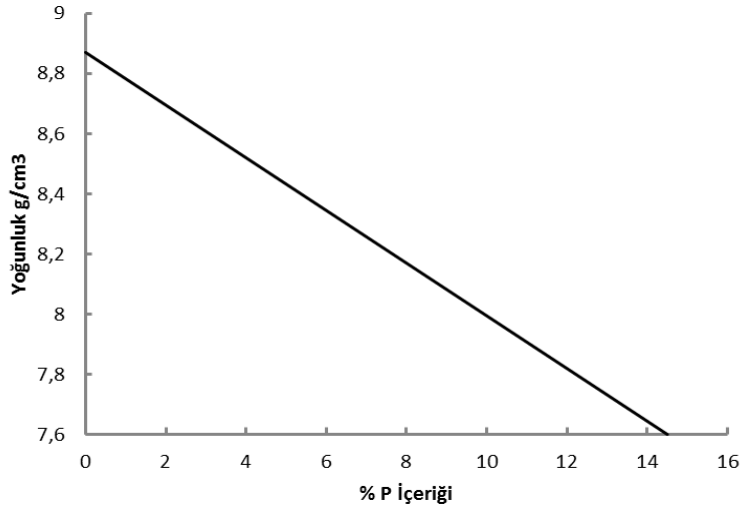
Kaplama yapısına katılan fosfor nikelin kristalleşme hızını düşürür ve bu da kaplama hızının azalmasına sebep olur. Kaplama hızının banyonun pH değerine göre değişimi Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: pH değerinin kaplama hızına etkisi [20].

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi fosfor içeriğine bağlı değişim gösteren başka bir özellik de kaplamanın özgül ağırlığıdır [6]. Fosfor elementinin molekül ağırlığı nikelden daha az olduğu için, kaplamanın yapısındaki fosfor miktarı arttıkça akımsız nikel kaplamanın özgül ağırlığı düşer. 20°C'de metalik nikelin özgül ağırlığı yaklaşık 8,9 g/cm3'tür [1]. Watts tipi nikel çözeltilerinden oluşan kaplamalarda genellikle saf nikel için bu değere ulaşılır. Bu tip çözeltilerde bu değer 8,89 ile 8,91 g/cm3 arasındadır. Proses uzun süre için çözeltilerde gerekli düzeltmeler yapılmaksızın

oluşturulduğunda, kaplamalarda daha düşük yoğunluk gözlenir ve bu artan fosfor içeriği ile açıklanabilir.



Şekil 4.4: Fosfor içeriğinin kaplamanın yoğunluğuna etkisi.

Kaplamanın sürekliliği bileşimine bağlıdır. %10'dan fazla fosfor ve %0,1'den az yabancı madde içeren kaplamalar süreklidir. Daha düşük fosfor içeren kaplamalar ise genellikle gözenekli yapıdadır. Bu kaplamalar, çatlaklar ve delikler ile ayrılmış amorf metal sütunlarından meydana gelir. Bu süreksizliklerin varlığı, özellikle süneklik ve korozyon direnci başta olmak üzere, kaplama özellikleri üzerinde ciddi etkilemelere neden olur [21].

Akımsız Ni-P kaplamalar 220-260°C sıcaklıklara kadar ısıtıldığında, yapısında değişiklikler oluşmaya baslar. Öncelikle nikel fosfor parçacıkları (Ni-P) oluşur. Daha sonra, 320°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kaplama kristalize olmaya ve amorf karakterini kaybetmeye baslar. Isıtılmaya devam edildiğinde, nikel fosfor parçacıkları toplanır ve iki fazlı bir alaşım oluşur. %8'den fazla fosfor içeren kaplamalarda, bir nikel fosfat matrisi oluşur. Daha az miktarda fosfor içeren kaplamalarda, saf nikel birincil baskın fazdır [22]. Bu değişiklikler, kaplamanın sertlik ve aşınma direncinde hızlı bir artışa neden olur, fakat korozyon direnci ve sünekliğinin azaltılmasına yol açar [23].

Akımsız nikel kaplamalardaki iç gerilim, kaplama bileşiminin bir fonksiyonudur. Kaplamalardahi fosfor miktarı azaldıkça, kaplama ve ana malzeme arası termal genleşme farkından dolayı 15-45 MPa arası değişen çekme gerilimleri vardır. Bu durum, kaplamalarda yüksek seviyede gerilim, çatlama ve gözeneklilik artışına sebep

olur. 220°C üzeri sıcaklıklardaki ısıl işlemler sırasındaki yapısal değişimler, akımsız nikel kaplamalarda hacimsel büzülmeye neden olur [24]. Hacimsel büzülme, kaplamadaki çekme gerilimini artırırken basma gerilimini azaltır [22].

4.1.2 Özellikleri

Akımsız nikel kaplamalar, geleneksel olarak parça geometrisinden bağımsız olarak düzgün kaplama dağılımı, yüksek sertlik, yüksek korozyon direnci ve mükemmel aşınma direnci gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler, kaplamayı birçok zorlu uygulama için çok uygun bir malzeme yapmakta ve daha pahalı malzemeler veya daha az hazır halde olan alaşımlar yerine kullanılmasını mümkün kılmaktadır [15].

Çizelge 4.2: Fosfor oranının akımsız nikel kaplamaların özelliklerine etkisi [4].

Özellik	Yüksek Fosforlu	Orta Fosforlu	Düşük-Orta Fosforlu	Düşük Fosforlu
% Fosfor	10-13	7-9	4-6	1-3
Yoğunluk (g/cm^3)	7,5-7,9	8-8,2	8,3-8,5	8,6-8,8
Kaplama Hızı (µm/saat)	7,5-15	12-30	18-30	11-19
Sertlik (Rockwell C)	41-46	45-51	53-59	57-61
Isıl İşlem Sonrası Sertlik	64-67	64-71	64-74	66-74
Taber Aşınma İndeksi	22-24	16-20	10-14	7-12
Isıl Genleşme Katsayısı	8-10	10-15	11-14	12-15
Elektrik Direnci (µOhm-cm)	75-110	40-70	15-45	10-30
Isıl İletkenlik Katsayısı	0,01	0,012	0,016	0,015
Çekme Dayanımı (MPa)	650-900	800-1000	350-600	200-400
% Uzama	1-2,5	0,5-1	0,5-1	0,5-1,5
Elastiklik Modülü (GPa)	55-70	50-65	45-65	55-65
Ergime Sıcaklığı (^{0}C)	880-900	880-980	1100-1300	1250-1360
Manyetik Özellik	Değil	Az	Manyetik	Manyetik

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi akımsız Ni-P kaplamaların özellikleri kaplama yapısında bulunan fosfor oranına göre değişiklik gösterir. Buna göre fosfor oranının etkileri şöyle sıralanabilir [4];

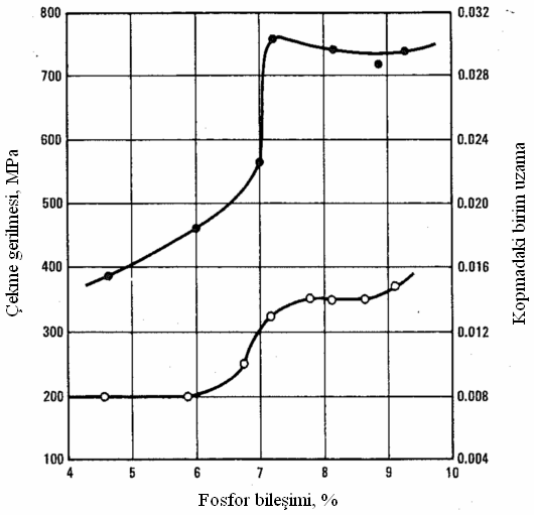
- Sertlik, fosfor içeriği azaldıkça artar.

- Aşınma direnci, fosfor içeriği azaldıkça artar.
- Elektrik iletkenliği, fosfor içeriği azaldıkça artar.
- Lehimlenebilirlik, fosfor içeriği azaldıkça artar.
- Erime aralığı, fosfor içeriği azaldıkça artar.
- Korozyon direnci, fosfor içeriği arttıkça artar.
- Süneklik, %2'den düşük ve %10'dan büyük fosfor içeriğinde en yüksek değerdedir.
- Manyetiklik, fosfor içeriği azaldıkça artar.

Akımsız nikel kaplamalarda, çözeltiyle temas eden parçanın her bölgesinde kaplama bileşimi ve kaplama kalınlığı aynıdır. Parçanın dış yüzeylerinde olduğu gibi, oyuklar ve kör deliklerde de kaplama kalınlığı değişmez.

Akımsız nikelin çoğu metale yapışması mükemmeldir. Katalitik metallerde oluşan başlangıçtaki yer değiştirme reaksiyonu, birikinti ile numune arasında metalik özellikle mekanik bağ kurulmasını sağlar [1]. İyi temizlenmiş çelik numunelerde yapışma kuvvetinin en az 300–400 MPa olduğu bulunmuştur. Paslanmaz çelik gibi katalitik olmayan veya pasif metallerde başlangıçta yer değiştirme reaksiyonu oluşmaz ve yapışma azalır. Çoğunlukla uygun ön işlem ve aktivasyon ile kaplamanın yapışma kuvveti geliştirilir [17].

Akımsız nikel kaplamalar çok yüksek dayanım, düşük süneklik ve yüksek elastiklik modülüne sahiptirler ve bu özellikleri ile diğer camsı metallere benzerler. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi bazı uygulamalarda kaplamalar 700 MPa çekme dayanımının üzerine çıkabilir [18].

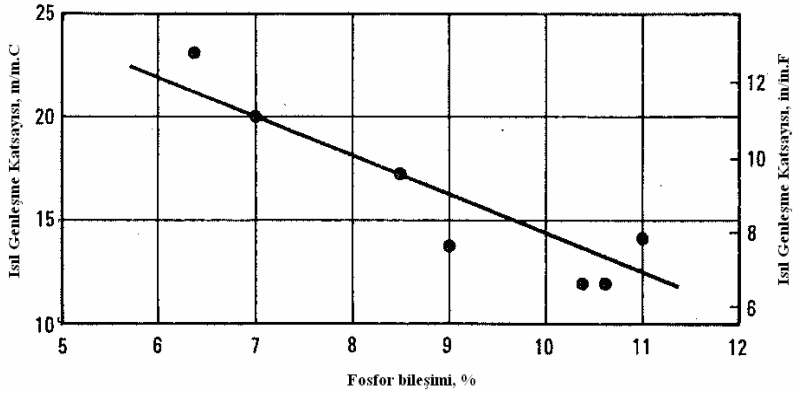


Şekil 4.5: P içeriğinin dayanım ve kırılmadaki birim uzama üzerine etkisi [18].

Kaplama sonrası elde edilen mikrosertlik yaklaşık olarak 500 ile 600 HV_{100} arasındadır. Isıl işlemler bu alaşımların yaşlanmasına neden olur. Dayanım ve süneklik azalırken, sertlik yaklaşık 1200-1300 HV_{100} değerlerine çıkar ve ticari sert krom kaplamalardan daha sert kaplamalar elde edilir [1].

Akımsız nikel-fosfor kaplamaların yapısında porozite ve hatalar bulunmadığı takdirde, amorf yapısından ve pasifliğinden dolayı korozyon direnci mükemmeldir ve bu sayede saf nikel ve krom alaşımlarından daha iyidir [14].

Fosfor içeriğinin, akımsız nikel kaplamaların ısıl genleşmesinde güçlü bir etkisi vardır. Bu etki Şekil 4.6'da görülmektedir. Yüksek fosforlu kaplamalarda ısıl genleşme katsayısı yaklaşık olarak çeliğe eşittir [17].



Şekil 4.6: Birikintinin fosfor içeriğinin ısıl genleşme katsayısına etkisi [17].

4.2 Akımsız Nikel Bor (Ni-B) Kaplamalar

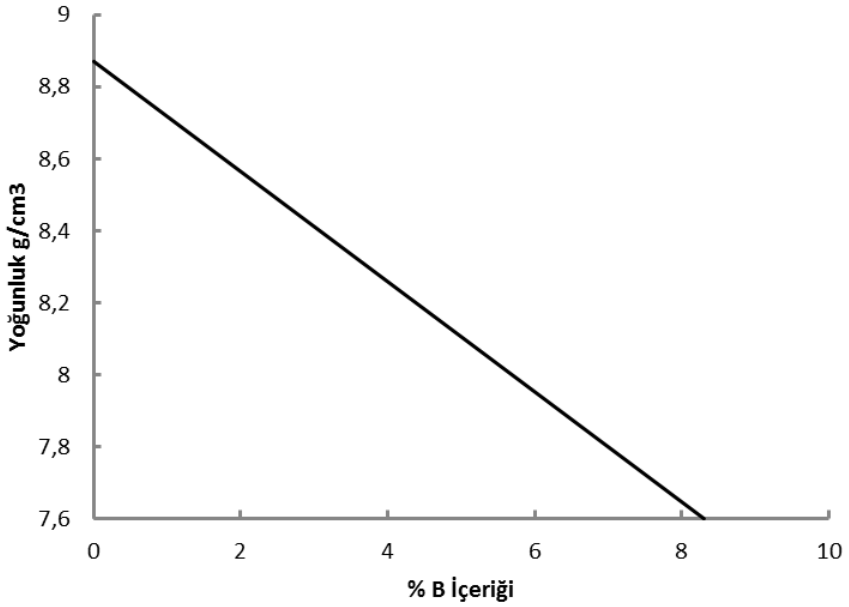
Nikel-bor alaşımlı kaplamalar elde edebilmek için indirgen madde olarak borohidrür veya aminboron kullanılır. Bu kaplamaların özellikleri akımsız nikel-fosfor alaşımlarına benzemekle birlikte, sertliği oldukça yüksektir ve ısıl işlem uygulandığında sert kromun sertlik değerlerine ulaşılır. Aşınmaya karşı dirençleri iyidir, ancak korozyon dirençleri daha düşüktür. Ayrıca, nikel-fosfor kaplamalara göre daha pahalıdır [14].

4.2.1 Yapısı

Akımsız Ni-B kaplamalarda bor miktarı yaklaşık olarak, aminboron çözeltileri için % 0,2-4, borohidrür çözeltileri içinse % 4-7 arasındadır. Borohidrürün indirgediği kaplamaların erime noktası 1080^0C iken, aminboronun indirgediği kaplamaların

erime noktası yaklaşık 1350^0C'dir ve akımsız Ni-P kaplamalara göre oldukça yüksektir.

Ni-P kaplamalara benzer olarak, Ni-B kaplamaların özellikleri de bor içeriğine bağlı olarak değişim gösterir. Bu oran uygulamaya bağlı olarak %1-10 arasındadır. Kaplamanın yapısı mikrokristal nikel ve amorf yapıdaki nikel-bor alaşımından meydana gelir. Amorf fazın miktarı, bor içeriğine bağlı olarak artış gösterir [19]. Ni-B kaplamaların özgül ağırlıkları, eşit alaşım miktarına sahip Ni-P kaplamaların özgül ağırlıklarına yakındır ve ısıl işlem uygulandığında değişmez [19]. Bor içeriğinin kaplamanın yoğunluğuna etkisi Şekil 4.7'deki gibidir.



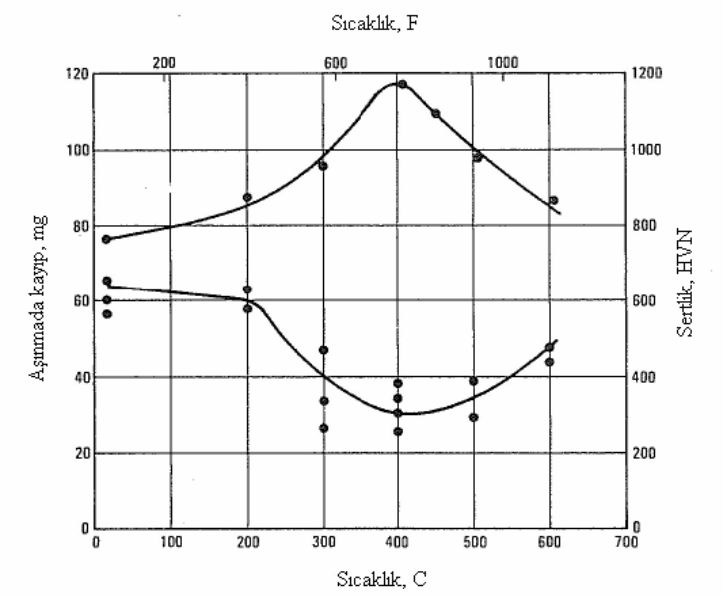
Şekil 4.7: Bor içeriğinin kaplamanın yoğunluğuna etkisi [6].

4.2.2 Özellikleri

% 5 B içeren Ni-B kaplamaların sünekliği, yüksek fosforlu akımsız nikel kaplamalara göre oldukça düşüktür. Elastiklik modulü, kaplama sonrası 120 GPa iken, 400 ^{0}C' de 1 saat ısıl işlem sonrasında ise yaklaşık 180 GPa değerine çıkmaktadır [14].

Akımsız Ni-B kaplamaların sağladığı en büyük avantaj, yüksek sertlik ve aşınmaya karşı mükemmel dirençtir. Mikrosertlik değerleri 650 ile 750 HV_{100} arasında değişmektedir. 400 ^{0}C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem yapıldıktan sonra 1200 HV_{100} sertlik değeri sağlanabilmektedir. Daha düşük sıcaklık ve daha uzun süreli işlemlerde

sertlik 2000 HV_{100} değerlerine kadar çıkarılabilmektedir. Isıl işlem sıcaklığının sertlik üzerindeki etkisi Şekil 4.8'de görülmektedir [18].



Şekil 4.8: 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemin akımsız nikel-bor kaplamanın sertlik ve aşınma direncine etkisi.

4.3 Akımsız Nikel Kompozit Kaplamalar

Akımsız nikel kompozit kaplamaların başlangıcı 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Çözünmeyen parçacıkların, çözeltiye kaplamayla birlikte birikmek üzere eklenmesiyle elde edilirler [7]. Bu yüzden kaplamalarda geleneksel indirgeme reaksiyonu ile birlikte, özellik geliştiren parçacıkların süspansiyonu önem kazanır. Birlikte kaplamanın başarılı olması, parçacıkların katalitik kararlılığı, parçacık yükü, akımsız banyo bileşimi, banyo reaktivitesi, parçacıkların metal matrisiyle uyumu, kaplama oranı ve parçacık boyut dağılımı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Banyo termodinamik olarak kararsız ve bozunmaya meyilli olmasına rağmen, küçük katı parçacık halindeki malzemeler akımsız kaplama banyosuna eklenir ve dağıtılır. Dağılmış parçacıklar dışarıdan filtre edilemezler [10].

Kompozit kaplamada kullanılan partikül maddeler, kazandırdıkları özelliklere göre değişiklik gösterirler. En çok kullanılan maddeler arasında, elmas, silisyum karbür, alüminyum oksit ve PTFE tozları sayılabilir. Genellikle bu ince partikül maddelerin boyut aralığı 0,1-10 nm arasında seçilmektedir ve metal matrisindeki hacimce yüzdesi yaklaşık %40'tır [10]. Akımsız kaplamalara eklenmeleriyle birlikte, kaplamaların sertliklerini, aşınmaya karşı dirençlerini ve yağlama özelliklerini iyileştirirler.

Kaplamaların sertliklerini ve aşınmaya karşı dirençlerini iyileştirmek için kullanılan toz malzemeler arasında silisyum karbür (SiC), elmas, alüminyum oksit (Al_2O_3), krom karbür (CrC), titanyum karbür (TiC), bor karbür (B4C), veya tungsten karbür (WC) sayılabilir. Bu tozlar yaklaşık olarak 1–6 nm boyutundadır ve kaplama bileşiminin hacimce % 20–30'unu oluştururlar. Ticari uygulamalarda kaplama kalınlığı genelde 20-50 μm arasında tutulur [11].

PTFE katkıları kullanıldığı zaman, akımsız kompozit kaplamaların aşınma direnci ile birlikte, özellikle kuru yağlayıcılık ve ayrılma özelliklerinde iyileşme sağlanır. 0,5 nm çapındaki PTFE parçacıkları yüzey aktif maddeler ile ıslatılır ve akımsız nikel kaplama banyolarına belirli bir oranda eklenirler. Yağlamaya yönelik uygulamalarda genellikle 6-25 μm kalınlıkta kaplamalar yeterli olmaktadır. Bu kalınlıktaki kaplamalar aşınmaya dayanıklı kaplamalara göre daha incedir. Ancak gerektiğinde korozyona karşı direnç artışı sağlamak için bir alt tabaka olarak geleneksel akımsız nikel kaplama uygulanabilir [7].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan banyo kimyasalları ve özellikleri, St37 çelik numunelerin kaplamaya hazır hale getirilmesi için yapılan ön işlemler, akımsız Ni-B ve nano elmas takviyeli banyoların kurulumu, kaplamada kullanılan deney düzeneği ve kaplama işlemi sonrası numunelere uygulanan deneysel işlemler anlatılmıştır.

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Akımsız nikel-bor kaplama banyosunun kurulumu için gerekli olan kimyasallar, Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Kaplama banyosu, ana çözelti, indirgeyici ve dengeleyici çözeltiler olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır. Bu çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır ve çalışma şartlarına göre banyoda kullanılmıştır.

Çizelge 5.1: Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	**Kimyasal Formülü**
Nikel Klorür	$NiCl_2.6H_2O$
Etilen diamin	EDA
Potasyum hidroksit	KOH
Sodium borohidrür	$NaBH_4$
Sodyum hidroksit	NaOH
Kurşun tungstat	$PbWO_4$
Etilen diamin tetra asetat	EDTA

Elmas tozlarının kaplama banyosu içinde dağıtılması amacıyla dört farklı çeşit yüzey aktif madde kullanılmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan yüzey aktif maddeler, ticari isimleri ve özellikleri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.2: Kullanılan yüzey aktif maddeler.

Kimyasal Formül	**Ticari Adı**	**Özellik**
Cetyltrimethyl ammonium bromide	CTAB	Katyonik
Cetyltrimethyl ammonium cloride	CTAC	Katyonik
Sodium dodecylsulfate	SDS	Anyonik
Secondary Alcohol Ethoxylate	Tergitol NP40	Nonyonik
Nonil fenoksi (polietilenoksi) ethanol)	Rhodafac Re-610	Nonyonik

5.2 Numunelere Yapılan Yüzey Hazırlama İşlemleri

Tüm metal kaplama işlemlerinde olduğu gibi akımsız nikel kaplama öncesi de yüzey hazırlama çok önemlidir. Kaplamanın sağlıklı bir şekilde yüzeye tutunması ve düzgün bir görünüm elde edebilmek için, kaplanacak parçaların yüzeylerinin kirlilikten temizlenmesi ve kaplamaya hazır hale getirilmesi gerekir.

Her bir parçanın fabrikada imalatında yağ kullanılabilir. Mekanik işlemler sonucunda çoğu zaman rastlanan tozlar yerine parçacık yapışması olabilir. Bu pisliklerden ayrı olarak saklama ve işlem yapılan ortama bağlı olarak çelik ve demir parçalar üzerinde her zaman belirli miktarda pas bulunur.

Uygun bir yüzey elde etmek için bir ön işlem uygulayarak bütün yüzey hataları, oksitler ve numunenin kendisinden ilk bir kaç atomik tabakada uzaklaştırılmalıdır. Sadece böyle etkili işlemlerle çökeltinin yapışması garanti edilebilir, pislik ve hataların etkisi azaltılabilir. Her farklı grup numune malzemesinin kendine özgü ön işlem sırası vardır. Akımsız nikel kaplamanın başarısı, başarılı bir ön işlem sırasına bağlıdır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan St37 çelik malzemelere yapılan ön işlemler aşağıdaki gibidir:

- Sırasıyla 320, 600, 1200’ lük zımpara kâğıtlarıyla zımparalama
- Triklor etilen ile temizleme
- Durulama
- Sıcak yağ alma (80 ^{0}C’ de 5 dakika boyunca ticari yağ alma banyosunda temizleme)

- Durulama
- Elektrikli yağ alma (ters ve düz akımda ticari yağ alma banyosunda temizleme)
- Durulama
- % 30'luk hidroklorik asit çözeltisinde 2 dakika bekletme
- Durulama

5.3 Banyo Kurulumu

Kaplanmak istenen numuneler gerekli ön işlemler yapılarak hazırlanır. Akımsız Ni-B banyosu oluşturmak indirgen madde olarak sodyum borohidrür tercih edilmiştir. Banyo pH değerinin 12,5 olması tercih edilmektedir. pH değerini ayarlamak için potasyum hidroksit kullanılmıştır.

5.3.1 Akımsız Nikel-Bor Kkaplama çözeltisinin hazırlanması

Akımsız Ni-B kaplama banyosu ana çözelti, indirgeme çözeltisi ve dengeleyici çözelti olmak üzere üç parçadan meydana gelir.

Ana çözeltinin hazırlanışı:

- 1 litrelik beher 600 mL saf su ile doldurulur.
- 24 g nikel klorür metal iyonları kaynağı olarak beherdeki saf suya eklenir ve iyice karıştırılır.
- Su ve nikel karışımına 60 g kompleks oluşturucu (EDA) eklenir.
- pH değerini 12,5'e çıkarmak için su, nikel ve EDA karışımına 26,5 g potasyum hidroksit ilave edilir ve çözelti 1 litreye tamamlanır.

İndirgeme çözeltisinin hazırlanışı:

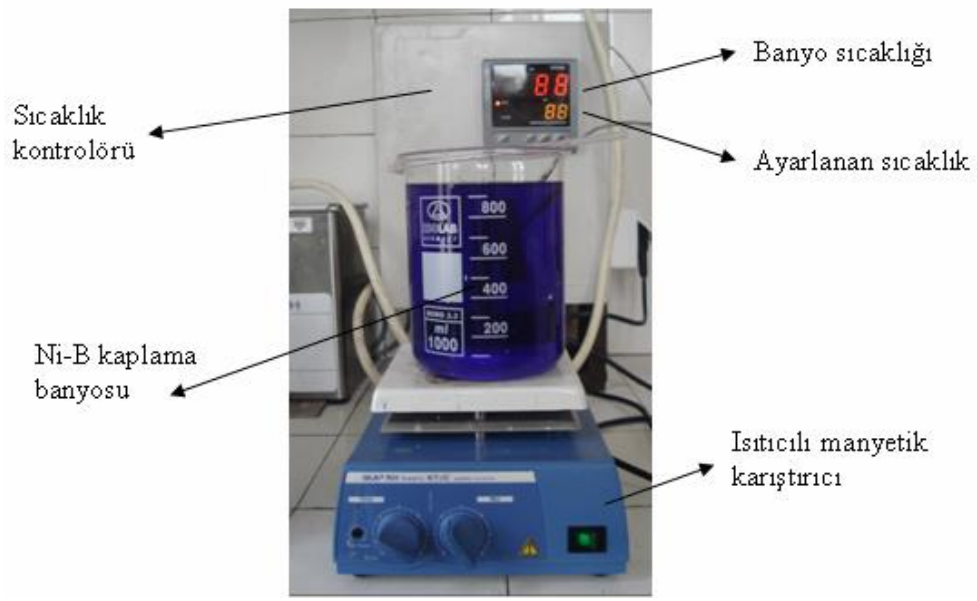
- 400 mL saf su 1 litrelik beherin içine konulur.
- 100 g sodyum borohidrür saf suya eklenir, mekanik karıştırıcıyla karıştırılır.
- Çözeltiye 200 g sodyum hidroksit eklenir. Oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
- Saf su ile çözeltinin seviyesi 834 mL'ye getirilir.

Banyo dengeleyicisi çözeltisinin hazırlanışı:

- 1 litrelik beher 750 mL saf su ile doldurulur.

- 13 g sodyum hidroksit eklenir.
- Çözeltiye 2,6 gr kurşun tungstat ($PbWO_4$) eklenir. Çözelti 10 dakika boyunca karıştırılır.
- Son olarak 40 mL etilen diamin (EDA) ve 13 mL etilen diamin tetra asetat (EDTA) eklenir ve çözeltinin görünümü berrak oluncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
- Çözeltinin seviyesi 1 L oluncaya kadar saf su eklenir.

Ana çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine konulur. Sıcaklık kontrolörü ile banyo çalışma sıcaklığı olan 88±1 ^{0}C'ye kadar ısıtılır ve kaplama işlemi boyunca kontrolör yardımıyla sıcaklığın sabit tutulması sağlanır. Banyo çalışma sıcaklığına ısıtılırken ve de işlem boyunca banyo manyetik balıkla sürekli iyice karıştırılmıştır. Hazırlanan deney düzeneği Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1: Ni-B nanyosu deney düzeneği.

Kaplama için gerekli sıcaklığa ulaşıldığında, 2,6 mL indirgeme çözeltisinden ve 2,6 mL de banyo dengeleyicisi çözeltisinden ısıtılmış ana çözeltiye yavaşça eklenir. Bu işlem istenilen kalınlığa ulaşılana dek her 30 dakikada bir tekrarlanır. Temizlenmiş yani ön işlemleri yapılmış numuneler 1 litrelik sıcak kaplama banyosuna (88±1 ^{0}C) daldırılır.

Kaplama işlemi, istenilen kalınlığa ulaşılana kadar ya da çözeltideki metal iyonları tükenene kadar devam eder. Kaplama hızı o anki işlem koşullarına bağlı olarak (pH,

sıcaklık metal iyonlarının konsantrasyonu) saat başı 2,5 μm/saat ile 38 μm/saat arasında değişir [25].

Kaplama işlemi boyunca banyonun pH değeri düşüş göstermektedir. Ancak banyoya sürekli olarak takviye edilen, indirgeyici ve dengeleyici çözeltiler yüksek alkaliniteye sahip olduğu için değerin istenen aralıkta kalmasını sağlamaktadır.

İstenilen kaplama kalınlığına ulaşıldığında numuneler kaplama banyosundan çıkarılır saf su ile iyice durulandıktan sonra kurutulur. Çalışma boyunca kaplanan bütün numuneler için, deney koşullarını eşit tutabilmek adına ayrı banyo kurulmuştur.

5.3.2 Nano elmas takviyeli çözeltinin hazırlanması

Ortalama yarıçapı 5 nm olan nanoelmas parçacıkları Yüksek Teknoloji Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Nano boyuttaki bu parçacıklar ultra saçınımlı elmas (UDD) tozudur. Banyoya ilave edilmek istenen miktardaki toz, yeterli yüzey aktif madde (YAM) ile iyice ıslatılır. Saf su ilave edilerek parçacık süspansiyonu sağlanıncaya kadar, en az 1 saat boyunca, mekanik karıştırıcı ile karıştırılır.

Çalışmalarda kullanılmak üzere katyonik, anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler belirli özelliklerine göre seçilmiştir. Bu özelliklerden en önemlileri, Kritik Miselleşme Konsantrasyonu (CMC) ve çalışma pH'ına uyumluluktur.

Yapılacak olan deneysel çalışmalar için akımsız nikel kaplama çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış ve özelliğine göre isimlendirilmiştir. Yüzey aktif maddeler, elmas tozlarını iyice dağıtacak şekilde saf suda eritilmiş ve daha sonra da elmas tozları eklenmiştir. Karışımın pH değeri banyo çalışma koşullarına yükseltilmiş ve mekanik karıştırıcı ile 1 saat boyunca çözeltinin karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan karışım, kaplamaya hazır hale getirilen akımsız nikel çözeltisine eklenmiş ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan nano elmas takviyeli akımsız nikel kaplama çözeltileri ve içerikleri Çizelge 5.3'te görülmektedir. Çözelti içindeki ideal yüzey aktif madde miktarını belirlemek için literatür araştırması ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak yüzey aktif madde miktarı 2-4 g/L arasında tutulmuştur. Elmas tozları ise yüzey aktif madde miktarının yarısı olacak şekilde çözeltiye eklenmiştir. Böylece elmas tozlarının iyice ıslatılması sağlanmıştır.

Çizelge 5.3: Hazırlanan kaplama çözeltileri.

Numune No	**Yüzey Aktif Madde**	**Yüzey Aktif Madde Miktarı**	**Elmas Tozu Miktarı**
1	Yok	Yok	Yok
2	CTAB	2 g/L	0,5 g/L
3	CTAB	4 g/L	1 g/L
4	CTAC	2 g/L	0,5 g/L
5	SDS	2 g/L	0,5 g/L
6	Tergitol	2 g/L	0,5 g/L
7	Rhodafac Re-610	2 g/L	0,5 g/L
8	%50 CTAC + %50 SDS	2 g/L	0,5 g/L

5.4 Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan Deneysel İşlemler

Numeneler hazırlanan çözeltilerde kaplandıktan sonra, yüzeyleri çuhada parlatılmıştır. Daha sonra kaplama kalınlıkları, ısıl işlem öncesi ve sonrası mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Kaplama yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapısı incelenmiştir ve kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Son olarak ise sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemek için plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde aşınma deneyleri yapılmıştır.

5.4.1 Kalınlık ölçümleri

Kaplanan numunelerin kaplama tabakasının kalınlığının ölçümü, zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra Fisherscope marka X-ray cihazı ile yapılmıştır. Kaplama hızları ise kaplama kalınlığını kaplama süresine oranlayarak bulunmuştur. Ayrıca kaplama tabakasının ağırlığı ölçülüp kalınlık hesaplanmıştır ve sonuçlar X-ray cihazının verdiği sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

5.4.2 Uygulanan ısıl işlemler

Kaplanan numunelere ısıl işlemler, PID kontrollü "Nüve" marka tav fırınında, 385 ^{0}C sıcaklıkta 1,5 saat bekletilerek yapılmıştır. Sıcaklık ve bekleme süresi literatürden

seçilmiştir [14]. Numuneler ısıl işlem sonrası oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar bekletilmiştir.

5.4.3 Sertlik ölçümleri

Kaplama ve ısıl işlem sonrası numunelerin bir yüzü 3 µm tane boyutundaki alumina pasta kullanılarak, çuhaya tutulup mekanik olarak parlatılmıştır. Sertlik değerleri, her bir numunede farklı yüzeylerde yapılan en az 5 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri "Shimadzu" marka MicroVickers sertlik ölçüm cihazı ile 100 g ağırlık seçilerek yapılmıştır.

5.4.4 Aşınma deneyleri

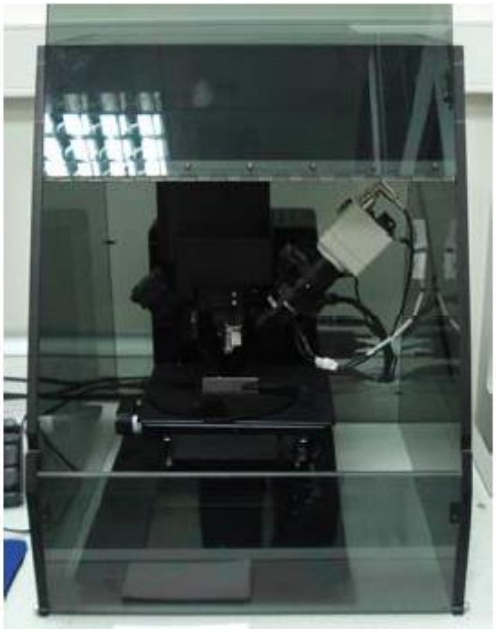
Kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarına etkisini incelemek ve karşılaştırmak için şekil 5.2'de görülen Oscillating Tribotester cihazı kullanılarak, plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde aşınma deneyleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri 6 N yük altında, 6 mm çapında Al_2O_3 top kullanılarak yapılmıştır. Deneyler, normal atmosferik şartlarda (22 ± 1^0C, 48±5 % Bağıl Nem) 5 mm çizik uzunluğunda, sabit 15 mm/s hızda ve 50 m kayma mesafesinde, deney süresi 60 dakika olacak şekilde, alümina topun sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2: Oscillating Tribotester aşınma test cihazı.

Aşınma deneyleri esnasında sürtünme katsayısı ve kuvvetinin zaman ile değişimi bilgisayar yardımı ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Her bir aşınma deneyinden sonra kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin boyutları, Şekil 5.3'te görülen

Perthen S&P marka yüzey profilometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu profillerden kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları hesaplanmıştır.



Şekil 5.3: Perthen S&P marka yüzey profilometresi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Akımsız Ni-B ve farklı yüzey aktif maddelerle hazırlanmış elmas tozu içeren kompozit Ni-B kaplanmış numuneler üzerinde, kaplama kalınlığının ve kaplama hızının ölçülmesi, ısıl işlem öncesi ve sonrası sahip oldukları sertlik değerlerinin belirlenmesi, mikroyapılarının incelenmesi, aşınma ve sürtünme özelliklerinin hesaplanması gibi deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu verilerinden yola çıkarak en iyi sonuçları veren kompozit kaplama yöntemi belirlenmeye çalışılmıştır.

6.1 Kaplama Hızları

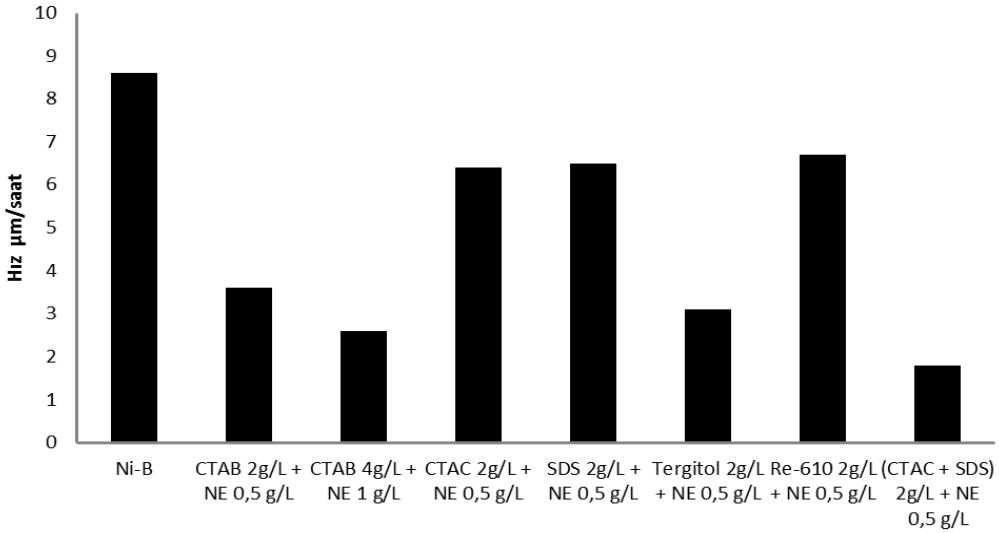
Kaplama tabakasının kalınlığının ölçümü, numunelerin farklı yüzeylerinden X-ray cihazı ile yapılmıştır ve değerlerin ortalaması alınmıştır. Kaplama hızları ise, kaplama kalınlığı kaplama işlemi süresine (2 saat) bölünerek bulunmuştur. Ölçülen kaplama kalınlıkları ve hesaplanan kaplama hızları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Kaplama kalınlıkları ve hızları.

Numune No	**Yüzey Aktif Madde**	**YAM Miktarı**	**NE Miktarı**	**Kaplama Kalınlığı (µm)**	**Kaplama Hızı (µm/saat)**
1	Yok	Yok	Yok	17,2	8,6
2	CTAB	2 g/L	0,5 g/L	7,2	3,6
3	CTAB	4 g/L	1 g/L	5,2	2,6
4	CTAC	2 g/L	0,5 g/L	12,8	6,4
5	SDS	2 g/L	0,5 g/L	13	6,5
6	Tergitol	2 g/L	0,5 g/L	6,2	3,1
7	Re-610	2 g/L	0,5 g/L	13,4	6,7
8	%50 CTAC + %50 SDS	2 g/L	0,5 g/L	3,6	1,8

Çizelgede görüldüğü gibi banyoya YAM ve NE tozu eklendiğinde kaplama hızı önemli derecede düşmektedir. Takviyesiz Ni-B çözeltisinde kaplama hızı 8,6 µm/saat iken, kompozit kaplama yapıldığında hız 2,6 µm/saat derecesine kadar azalmaktadır.

Ayrıca eklenen YAM ve parçacık miktarı arttıkça kaplama hızı daha da düşmektedir. Bu fark Numune 2 ile Numune 3 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Elmas tozu miktarı iki katına çıkarıldığı zaman kaplama hızı %27 oranında azalmıştır.



Şekil 6.1: Kaplama hızlarının karşılaştırılması.

Şekil 6.1 kaplama hızları arasındaki farkı grafiksel olarak göstermektedir. En yüksek kaplama hızı, elmas tozu içermeyen akımsız Ni-B çözeltisiyle elde edilmiştir. Bu değere en yakın hızlar, sırasıyla noniyonik Re-610, katyonik CTAC ve anyonik SDS yüzey aktif maddeleriyle hazırlanan ve 0,5 g/L elmas tozu içeren banyolarla yapılan kaplamalarla elde edilmiştir.

Katyonik CTAB, noniyonik Tergitol ve CTAC-SDS karışımı ile hazırlanan kaplama çözeltileriyle hazırlanan banyolarda kaplama hızları çok düşük çıkmıştır. Bu durum, bu yüzey aktif maddelerin banyonun kimyasal yapısına ve çalışma koşullarına çok uygun olmadığını anlamına gelmektedir.

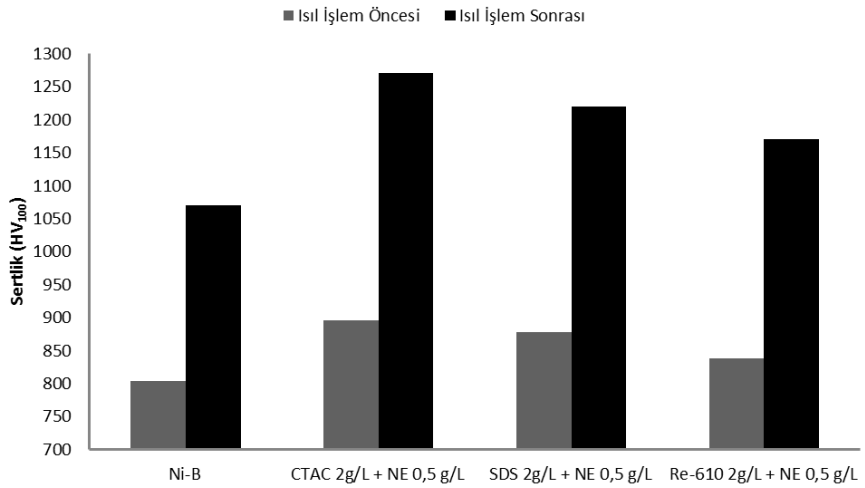
6.2 Mikrosertlik Değerleri

MikroVickers sertlik ölçüm cihazı ile 100 g yük altında ısıl işlem öncesi ve sonrası kaplamaların sertlik ölçümleri yapılmıştır. Kaplanan her bir numuneden alınan beş ölçüm ve aynı banyoda kaplanan iki numunenin sertlik değerlerinin ortalaması alınarak Çizelge 6.2 oluşturulmuştur.

Çizelge 6.2: Kaplamaların mikrosertlik değerleri.

No	Numune	Kaplama Sonrası Sertlik (HV_{100})	Isıl İşlem Sonrası Sertlik
1	Ni-B	804	1070
2	CTAB 2g/L+NE 0,5 g/L	411	-
3	CTAB 4g/L+NE 1 g/L	440	-
4	CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L	895	1270
5	SDS 2g/L+NE 0,5 g/L	877	1220
6	Tergitol 2g/L+NE 0,5 g/L	550	-
7	Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L	838	1170
8	CTAC+SDS 2g/L+NE 0,5 g/L	430	-

Çizelgede verilen sertlik değerleri incelendiğinde, sırasıyla 2, 3, 6 ve 7 nolu numunelerde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Çünkü baz metal olarak kaplanan St37 çeliğin mikro sertlik değeri 410 HV olarak ölçülmüştür. Bu numunelerin kaplandığı banyolarda, kaplamanın olması gibi gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Bu yüzden numunelere ısıl işlem uygulanmamıştır ve sertlik değerleri dikkate alınmamıştır.



Şekil 6.2: Kaplamaların mikrosertliklerinin karşılaştırılması.

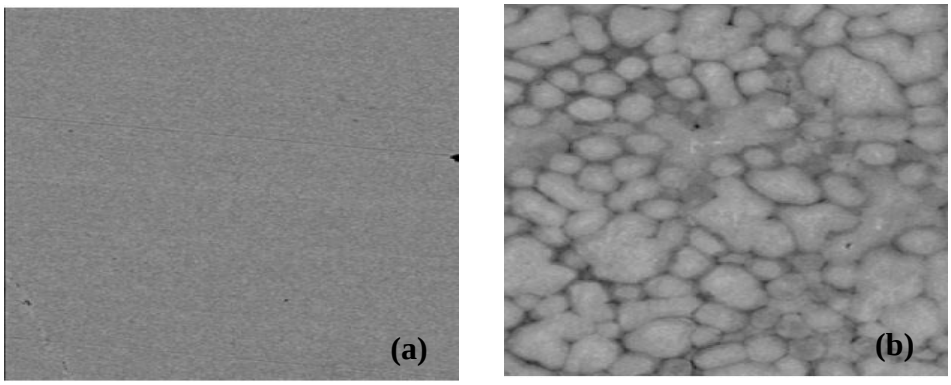
Şekil 6.2'de başarılı bir şekilde kaplanan ve mikrosertlik değeri önemli derecede artış gösteren numunelerin karşılaştırılması gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde, ısıl işlemin kaplamaların mikrosertliklerinin artışına olan etkisi açıkça görülmektedir. Isıl

işlem ile numunelerin sertlik değerinde, ısıl işlem öncesine göre %30'un üzerinde artış sağlanmıştır. Bu durumun sebebi olarak ısıl işlemle birlikte, kaplamanın yapısında meydana gelen değişimler gösterilebilir.

Kaplama yapısına NE eklenmesi akımsız Ni-B kaplamaların mikrosertliğini önemli derecede artırmıştır. En yüksek sertliğin elde edildiği Numune 4, standart Ni-B kaplama olan Numune 1'e göre yaklaşık %11 daha serttir. Isıl işlem sonrası bu sertlik farkı %18'e çıkmıştır.

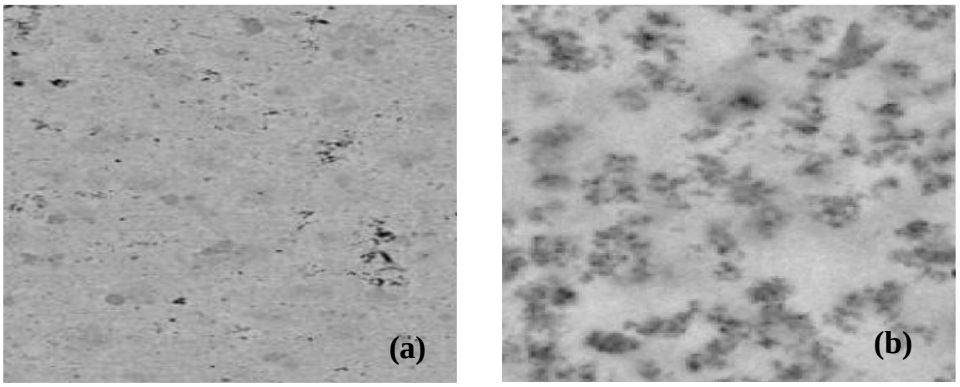
6.3 Mikroyapı İncelemeleri

Hazırlanan akımsız Ni-B ve nanoelmas takviyeli Ni-B kaplamaların, taramalı elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapıları incelenmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalarda, Şekil 6.3'te görüldüğü üzere sütunsal tane gelişiminden dolayı kaplamanın dış yüzeyinin "karnabaharımsı" yapıda olduğu görülmektedir. Ni-B kaplama yüzeyinin iyi derecede kaygan özelliğe sahip olmasının sebebi bu yapının varlığıdır [26].

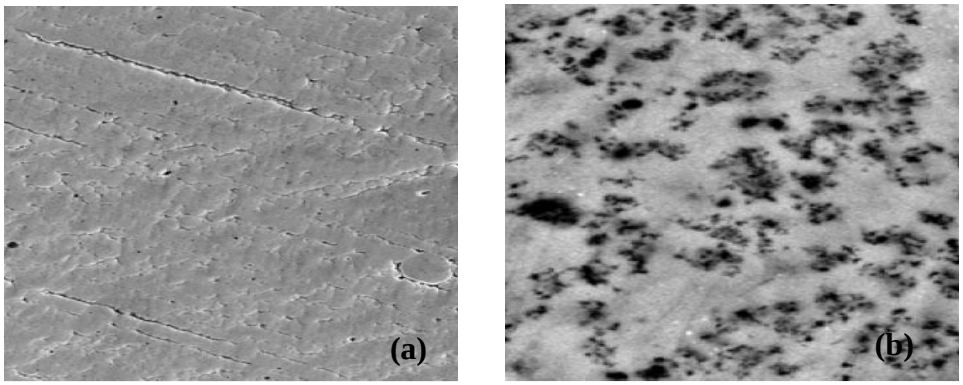


Şekil 6.3: Numune 1 (Ni-B) SEM görüntüleri: (a) x500. (b) x10000.

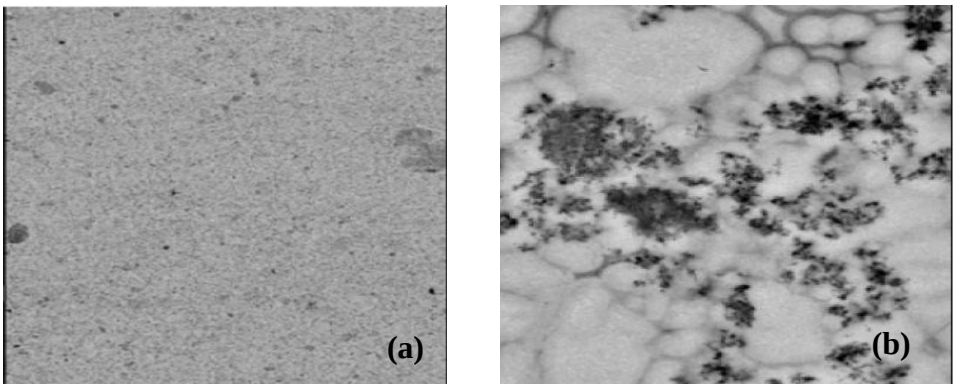
Banyo çözeltisine ilave edilen nano boyuttaki elmas tozları, kirastal yapıdaki nikel veamorf yapıdaki nikel-borla birlikte kaplama yapısına dahil olmaktadır. Bu elmas tozlarının kaplama yapısında düzgün bir şekilde ve topaklanmadan dağılması, kaplamanın mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için çok önemlidir. Bu tozların dağılımı ve Ni-B yapısına etkisi elde edilen SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.



Şekil 6.4: Numune 4 (CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri:
(a) x500 (b) x10000.



Şekil 6.5: Numune 5 (SDS 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri:
(a) x500 (b) x10000.



Şekil 6.6: Numune 7 (Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L) SEM görüntüleri:
(a) x500 (b) x10000.

Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6 incelendiğinde, kaplama yapısına katılan elmas parçacıkları koyu renkli olarak görülmektedir. Bu SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere, parçacıklar kaplamaya homojen bir şekilde dağıtılamamıştır. Kaplamanın bazı bölümlerinde elmas tozu bulunmazken, bazı bölümlerinde ise topaklanma meydana gelmiştir. Bu düzgün olmayan dağılım, sertliklerin artışını doğrudan etkilemektedir.

En iyi dağılım ise, aynı zamanda en yüksek mikrosertliğe sahip kaplama olan Numune 4'te elde edilmiştir.

Kaplamanın kimyasal bileşimine belirlemede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan EDS analizlerinin sonuçlarından yararlanılmıştır. Çizelge 6.3'te kaplamaların EDS analizi sonucunda elde edilen kimyasal bileşimleri verilmiştir. Kimyasal birleşimler belirlenirken, nikel (Ni), bor (B) ve karbon (C) elementleri dikkate alınmıştır. Bu üç element kaplama yapısının çok büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Çizelge 6.3: Kaplamaların kimyasal bileşimi.

No	Numune	Kimyasal Bileşim (% ağırlıkça)		
		Ni	B	C
1	Ni-B	92,3	5,9	-
4	CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L	84,1	9,3	4,9
5	SDS 2g/L+NE 0,5 g/L	83,8	8,9	5,4
7	Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L	83,2	8,7	5,9

Kaplama çözeltisine YAM ve NE tozu eklendiğinde, kaplama yapısındaki bor içeriğinin önemli oranda arttığı görülmektedir. Ayrıca elmas tozlarından dolayı yapıya karbon katılmıştır. Bu karbon içeriği elmas tozlarının hangi miktarda yer aldığını ve ne kadar iyi dağıldığını göstermektedir. Dağılımın en kötü olduğu Numune 7'de karbon oranı en yüksek değerdedir. Bunun sebebi olarak elmas tozlarının topaklanması gösterilebilir.

6.4 Aşınma Deneyleri

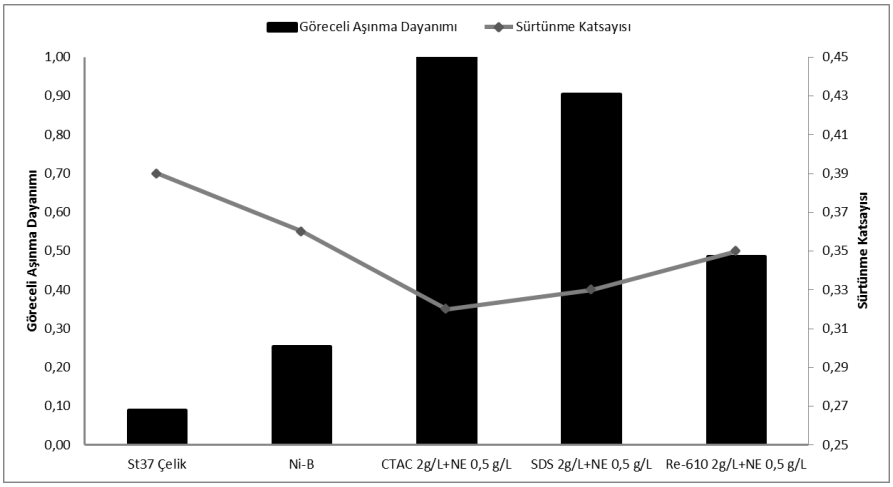
Aşınma deneyleri atmosferik şartlarda (22±1 ^{0}C, 48±5 % Bağıl Nem), 15 mm/s sabit hızda, toplam 50000 mm kayma mesafesinde 6 mm çapında Al_2O_3 topun 6 N yük altında sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca numunelerin sürtünme katsayısı bilgisayar yardımıyla devamlı olarak kaydedilmiştir. Aşınma iz alanı miktarları ve hesaplamaları ile ortalama sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4: Kaplamaların aşınma izleri ve ortalama sürtünme katsayıları.

No	Numune	İz Boyutları		İz alanı (μm^2)	Ort. Sürtünme Katsayısı
		Derinlik (µm)	Genişlik (µm)		
0	St 37 Çelik	3,7	418,7	1549,2	0,39
1	Ni-B	2,1	262,5	551,2	0,36
4	CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L	0,9	156	140,4	0,32
5	SDS 2g/L+NE 0,5 g/L	0,8	194	155,2	0,33
7	Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L	1,2	241	289,2	0,35

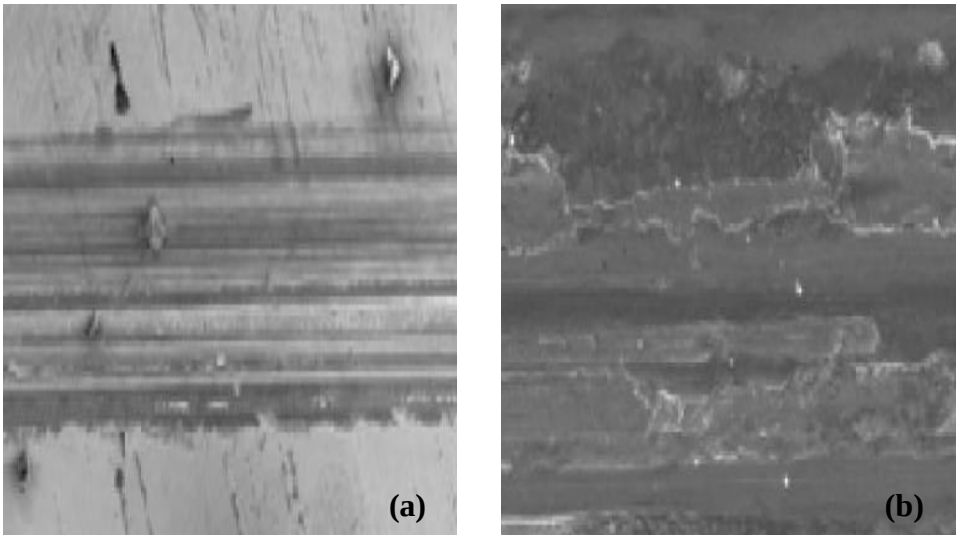
Akımsız yöntemle elde edilen Ni-B kaplamalar, yüzeyde yağlayıcı bir özelliğe sahip olduğu için, yüzeyin sürtünme katsayısı St 37 çelik numuneye göre düşük çıkmıştır. Yüzey aktif madde ve elmas tozu içeren kompozit kaplamalar kendi arasında karşılaştırıldığında ise, ortalama sürtünme katsayıları açısından ciddi farklılıklar görülmemektedir. Ancak en düşük değer Numune 4'te elde edilmiştir.

Aşınma sonrası oluşan izlerin derinlikleri ve genişlikleri, yüzey profilometresi kullanılarak her bir izden yapılan 3 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir ve iz alanları hesaplanmıştır. Numunelerin aşınma deneyleri sonundaki aşınma iz alanı hesaplamaları ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri arasındaki farklar Şekil 6.7'deki grafikte gösterilmiştir.

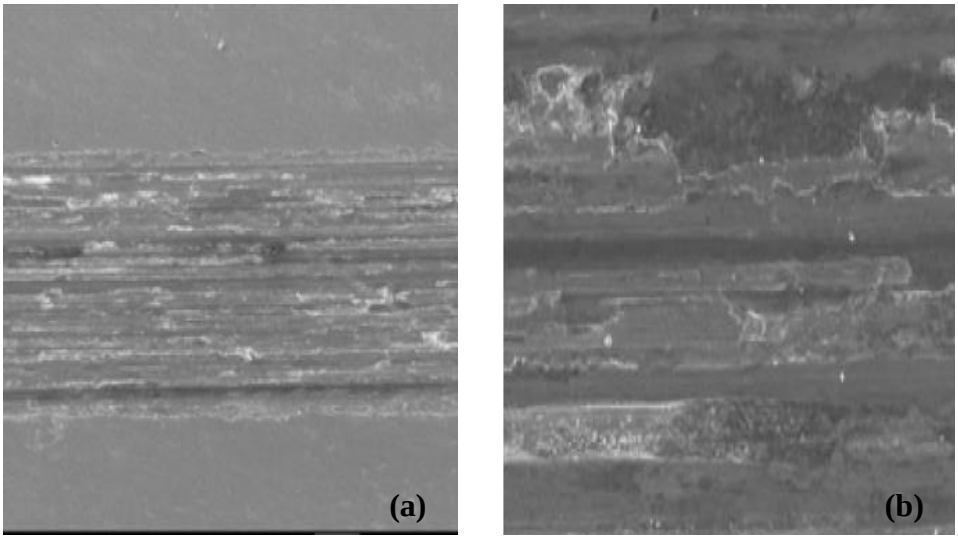


Şekil 6.7: Kaplamaların göreceli aşınma dayanımları ve sürtünme katsayıları.

Her bir aşınma deneyinden sonra kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobunda (SEM), yüzeyler 100 ve 500 kat büyütülerek incelenmiştir. Şekil 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 ve 6.12 incelendiğinde, aşınma deneyleri sırasında kaplama yüzeyiyle temas eden Al_2O_3 topların bıraktığı aşınma izleri görülmektedir. Hareket yönü doğrultusunda belirli bir derinliği ve genişiliği olan yatay aşınma çizgileri oluşmuştur. En büyük izlere sahip yüzeyin aşınma direncinin en küçük olduğu söylenebilir. En büyük aşınma izleri kaplamasız St37 çelik numune yüzeyinde meydana gelmiştir.

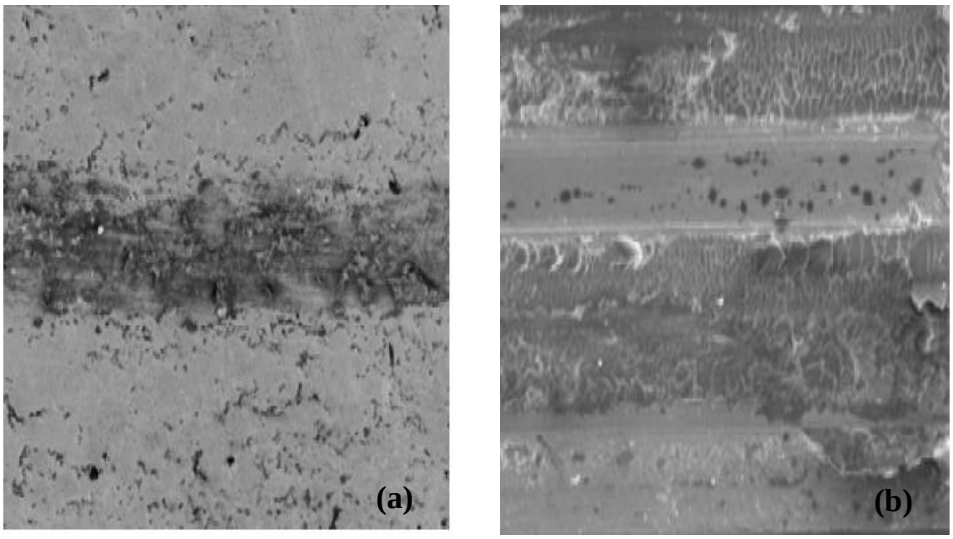


Şekil 6.8: St 37 çelik aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500.

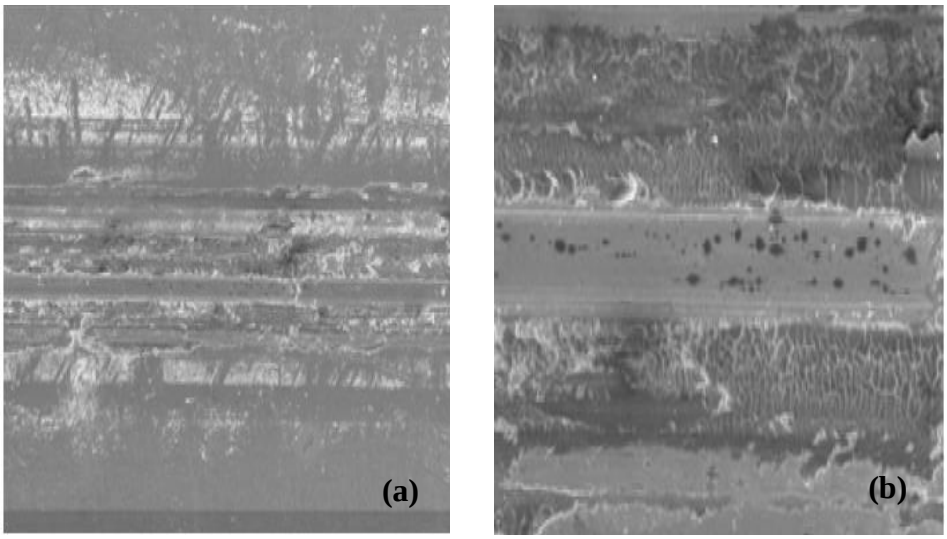


Şekil 6.9: Ni-B aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500.

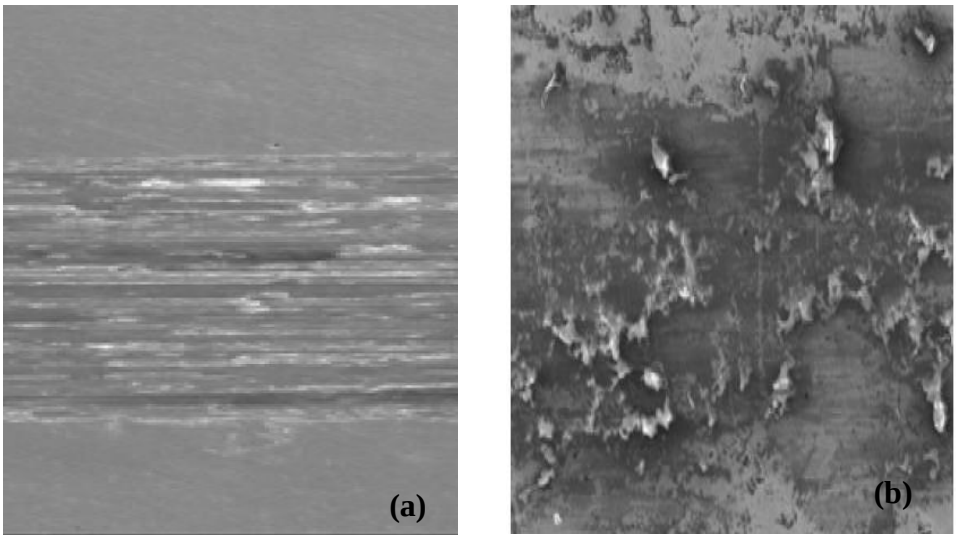
Akımsız Ni-B kaplama, kaplamasız St37 çelik malzemenin yüzeyiyle karşılaştırıldığında hem çok yüksek sertliğe sahip olduğundan hem de yüzeyde yağlayıcı özellik sağladığından, aşınma deneyleri sonucunda oluşan izler daha küçük çıkmıştır. Özellikle aşınma izlerinin derinliğinde önemli iyileştirme sağlanmıştır. Bu durum Şekil 6.8 ve 6.9 karşılaştırıldığında da açıkça görülmektedir.



Şekil 6.10: CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500.



Şekil 6.11: SDS 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri: (a) x100. (b) x500.



Şekil 6.12: Re-610 2g/L+NE 0,5 g/L aşınma izleri SEM görüntüleri:
(a) x100. (b) x500.

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi aşınma izleri CTAC 2g/L+NE 0,5 g/L ile hazırlanan kaplamada en az değerde oluşmuştur. Bu durum yüzey yapısının daha iyi yağlayıcı olması anlamına gelen, sürtünme katsayısının düşüklüğü ve aşınma direncinin artması anlamına gelen, mikrosertliğin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışma kapsamında, ticari olarak piyasada fazla yaygın olmayan, akımsız Ni-B banyosu hazırlanmıştır. Bu akımsız Ni-B banyosunda St37 çelik malzemelerden yapılmış numuneler, çeşitli yüzey aktif maddelerle dağıtılmış elmas tozları kullanılarak kaplanmıştır. Ortalama boyutu 5 nm olan elmas parçacıklarını, kaplama çözeltisi içinde homojen olarak dağıtabilmek için çeşitli katyonik, anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin seçiminde literatür araştırması yapılmıştır ve elmas tozlarını dağıtabilme güçleri ve kaplama şartlarına uygunluklarına göre beş farklı yüzey aktif madde seçilmiştir. Bu yüzey aktif maddeler kullanılarak 0,5-1 g/L elmas tozu içeren akımsız kompozit kaplama gerçekleştirilmiştir. Kullanılan beş farklı yüzey aktif maddeden, üçü ile yapılan çalışmada başarılı kaplamalar elde edilmiştir. Diğer iki yüzey aktif maddenin yapılan deneyler için uygun olmadığına karar verilmiştir.

Farklı yüzey aktif maddelerle hazırlanan akımsız Ni-B kompozit kaplamaların kaplama hızları ölçülmüştür. Elmas tozu kullanılan 7 farklı çalışmada da kaplama hızı değişkenlik göstermiştir. Elmas tozu içermeyen kaplamayla kıyaslandığında kaplama hızlarının düştüğü görülmüştür. Ayrıca çözelti içindeki elmas tozu miktarı arttırıldığında kaplama hızı daha da düşmektedir. Kaplama hızları 1,8 – 8,6 μm/saat arasında değişmiştir. Kompozit kaplamalar arasında en yüksek kaplama hızı noniyonik yüzey aktif maddelerle hazırlanan kaplama çözeltileri ile elde edilmiştir. Rhodafac Re-610 ile hazırlanan banyoda, kaplama hızı 6,7 μm/saat olarak ölçülmüştür. Elmas tozu içermeyen kaplamaya göre, hız %22 oranında düşmüştür. Banyo çözeltisi içinde bulunan elmas tozları, kaplama yapısına dahil olarak Ni-B birikintisinin oluşma hızını düşürmektedir.

Delaunois ve Lienard [19] yaptıkları çalışmalarda ısıl işlemsiz halde akımsız Ni-B kaplamaların mikrosertliğini 650-750 HV_{100} olarak, Anık ve arkadaşları [26] 704 HV_{100} ve Kaya [14] da 813 HV_{100} olarak bulmuştur. Isıl işlem sonrası sertlik değerlerini 1100-1200 HV_{100} değerlerine çıkarabilmişlerdir. Bu çalışma kapsamında

yapılan deneylerde, elmas tozu içermeyen akımsız Ni-B kaplamalarda, 804 HV_{100} sertlik değerine ulaşılmıştır. Bu değer St37 çeliğin sertlik değeriyle karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak iki kat artış sağlandığı görülmektedir. 385 ^{0}C' de 1,5 saat yapılan ısıl işlem sonrası bu sertlik değeri 1070 HV_{100} değerine ulaşmıştır. Isıl işlem, akımsız Ni-B kaplamaların sertliğini % 33 oranında artırmıştır. Katyonik yüzey aktif madde CTAC (2g/L) ve 0,5 g/L NE tozu ile hazırlanan Numune 5'in ısıl işlem öncesi sertliği 895 HV_{100}, ısıl işlem sonrası ise 1270 HV_{100} olarak bulunmuştur. Bu değer St37 çeliğe göre yaklaşık 3 kat, takviyesiz Ni-B kaplamaya göre ise %58 daha yüksektir.

5 farklı YAM ile hazırlanan NE takviyeli Ni-B kaplamaların, taramalı elektron mikroskobunda yapılan mikro yapı incelemelerine göre, nano elmas parçacıkların yapıda homojen bir şekilde dağıtılamadığı ve topaklanmaların olduğu görülmüştür. Topaklanmaların nedeni olarak akımsız Ni-B banyosunda parçacıkların süspansiyonunun tam olarak sağlanamaması, yani parçacıkların yüzey aktif maddelerle uygun bir şekilde ıslatılamaması gösterilebilir. Daha homojen bir dağılım sağlanabildiği takdirde daha yüksek sertlikler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Mallory ve Hadju [17] geliştirdikleri yöntemle elde ettikleri akımsız Ni-B kaplamaların yapısında ağırlıkça % 2–3 B, Kaya [14] ise %5,09 B olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada yapılan EDS analizlerine göre, standart Ni-B kaplamada B içeriği % 5,9 iken, YAM ile hazırlanan kompozit kaplamalarda B içeriği ortalama %9 civarındadır. YAM ilavesinin yapının B içeriğini artırdığı görülmektedir. Ayrıca elmas tozlarının ilavesiyle birlikte, yapıda %5-6 arasında karbon (C) yer almıştır. NE parçacıkların dağılımın en kötü olduğu numunede topaklanmalardan ötürü C içeriği en yüksek değerdedir.

Aşınma deneyleri incelendiğinde, Ni-B kaplamaların yüzeyde yağlayıcılık etkisi yarattığı açıkça görülmektedir. St37 çelik numunenin Al_2O_3 toplara göre ortalama sürtünme katsayısı 0,39 olarak bulunurken, kompozit Ni-B ile bu değer 0,32'ye kadar düşmüştür. Yüzeylerin sürtünme katsayısı düşerken, aşınma dirençleri de artış göstermiştir. Aşınma iz alanlarından yola çıkılarak hesaplanan göreceli aşınma dayanımlarına göre, oluşturulan NE içeren kompozit kaplamalar, St37 çeliğe göre 10 kat, takviyesiz Ni-B kaplamaya göre ise 4 kat daha dirençlidir.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında deneysel yöntemlerle elde edilen, nano boyutta elmas tozları içeren kompozit akımsız Ni-B kaplamaların, mikrosertlik ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla katyonik, anyonik ve noniyonik olmak üzere beş farklı yüzey aktif madde ve farklı konsantrasyonlarda elmas tozlarını ıslatmak ve banyo çözeltisi içinde homojen bir şekilde dağıtmak için kullanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen nanokompozit Ni-B kaplamalarla, mikrosertlik ve aşınma özelliklerinde bir miktar iyileşme sağlanmıştır. Ancak yapılan SEM incelemelerinde, elmas tozlarının kaplama yapısında istenen derecede düzgün bir şekilde dağıtılamadığı görülmüştür. NE parçacıkların yapıda daha homojen dağılımı sağlanabildiği takdirde, istenen özelliklerin daha yüksek değerlere çıkabileceği düşünülmektedir. Bunun için elmas tozlarını daha iyi ıslatabilmeyi sağlayabilecek yöntemler üzerinde çalışılması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Riedel**, **W.** (1991). Electroless Nickel Plating, ASM International, Metals Park Ohio U.S.A.

[2] **Feldstein, N., Lancsek, T., Lindsay, D., Salerno, L. (**1983). Electroless Composite Plating, *Metal Finishing*, Ağustos.

[3] **Sankara Narayanan,T.S.N., Baskaran, I., Krishnaveni, K.** (2004). Deposition of Electroless Ni-P Graded Coatings and Evaluation of Their Corrosion Resistance, *Surface and Coatings Technology*.

[4] **Boules, M., Barnstead, M. (**2011). Electroless Nickel Plating, *Products Finishing*.

[5] **Brenner, A., Riddell, G. (**1947). Proc. Am. Electropl. Soc., vol. 34, p. 156.

[6] **Schlesinger, M., Paunovic, M.** (2010). Modern Electroplating.

[7] **Durney, L. J.** (1984). Electroplating Engineering Handbook, Von Nostrand Relinhold, Co.

[8] **Çakır, A. F.** (1997). Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları, *Yüzey İşlemler Dergisi*, Sayı:2.

[9] **Yazıcıoğlu, Y.** (2007). İleri Teknoloji Kaplamalarının Metalik Malzemeler Üzerine Uygulanması ve Fonksiyonel Özelliklerinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi.

[10] **Agarwala, R.C., Agarwala V.** (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, *Sadhana*.

[11] **Dadvand, N.** (2002). Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorous Coatings in Basic Solutions, Dalhousie University.

[12] **Balıkçı, M.** (2000). Akımsız Nikel Kaplamalar, İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi, Bitirme Tezi.

[13] **Latt, K. M.** (2003). Effects of Surfactants on Characteristics and Applications of Electroless Nickel-Phosphorous Deposits, National University of Singapore.

[14] **Kaya, B.** (2007). Nano Kompozit Kaplama, İTÜ Makina Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi.

[15] **Fields, W.D.** (2003). Duncan, R.N, Zickgraf, J.R., ASM Committee on Electroless Nickel Plating.

[16] **Singh, B. K., Chatterjee, A., Daw, A. N., Mitra, R. N.** (1989). Study on the Contact Resistance of Electroless Ni-B Doped Silicon using Sodium Borohydride as Reducing Agent, *Journal of the Electrochemical Society*, 136(3).

[17] **Mallory, G.O., Hajdu, J.B.** (1990). Electroless Plating: Fundamantals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida.

[18] **ASM Metals Handbook** (2002). Surface Engineering, Materials Park, Ohio, ABD, Vol.5.

[19] **Delaunois, F., Lienard, P.** (2002). Heat Treatments for Electroless Nickel–Boron Plating on Aluminium Alloys, Faculte´ Polytechnique de Mons, Service de Me´tallurgie.

[20] **Gorbunova, K. M., Nikiforawa, A. A.** (1954). J. Phys. Chem. USSR.

[21] **Değirmencioğlu, S. D.** (2005). Akımsız Nikel Kaplamanın Demir Esaslı T/M Malzemelerde Aşınma Dayanımına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi

[22] **Gawrilov, G. G.** (1979). Chemical (Electroless) Nikel Plating, Redhill, Portcullis Pres, England.

[23] **Duncan, R. N.** (1981). Properties And Aplications Of Electroless Nickel Deposits, Finisher's Management, Cilt 26 (No.3), 5.

[24] **Parker, K.** (1981). Effects Of Heat Treatment On The Properties Of Electrless Nickel Deposits, Plating And Surface Finishing, Cilt 68 (No.12).

[25] **McComas, E.** (2006). Electroless Plating with Nanometer Particles, United States Patent Application Publication, No: 0024514.

[26] **Anık, M., Körpe, E., Baksan, B.** (2009). Isıl İşlemin Akımsız Ni-B Kaplamanın Mikro-Yapısına, Korozyon Direncine ve Sertliğine Etkisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXII, Sayı:2.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Niyazi Erdem TUBUN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1986

Adres: İstanbul

E-Posta: erdemtubun@hotmail.com

Lisans: Kimya Mühendisliği, İTÜ

Yüksek Lisans: Makine Mühendisliği, İTÜ