T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE NİKEL BOR KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda ULU

Enstitü Anabilim Dalı	**:**	**İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı	**:**	**Doç. Dr. Adem ONAT**
Ortak Tez Danışmanı	**:**	**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet UYSAL**

Ocak 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ AKIMSIZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE NİKEL BOR KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda ULU

Enstitü Anabilim Dalı : **İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 03/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Adem ONAT	**Dr. Öğr. Üy. Mehmet UYSAL**	**Prof. Dr. Ahmet ALP**
Jüri Başkanı	**Üye**	**Üye**
Prof. Dr. Yusuf ÇAY		**Dr. Öğr. Üy. Mustafa AKÇİL**
Üye		**Üye**

BEYAN

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

Seda ULU
02/01/ 2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her alanda bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, çalışmalarımı her aşamada titizlikle takip eden ve beni bu doğrultuda yönlendiren, tüm aşamalarda yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocalarım Doç. Dr. Adem ONAT ve Dr. Öğr. Üyesi Mehmet UYSAL'a

Tüm Laboratuvar olanaklarını benimle paylaşan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, her daim çalışmalarımda bana yardımcı olan Prof. Dr. Ahmet ALP, Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜL, Arş. Gör. Hasan ALGÜL'e

Çalışmalarım boyunca bana laboratuvar paylaşımı konusunda asla desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Abdulkadir AKYOL, Mine KIRKBINAR, İbrahim Fatih KEKİK, Elif KEMAH, Mert AYDIN, Sezer TAN ve Mesut DENİZ'e

Laboratuvar analizlerim boyunca bana yardımcı olan Öğr. Gör. Fuat Kayış, Öğr. Gör. Erden KILIÇASLAN ve Teknisyen Murat KAZAN'a

Ayrıca eğitimimin ilk başladığı günden bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen sevgili annem Elmas ULU'ya ve babam Cevdet ULU'ya, çalışmalarım boyunca bana destek olan ve yönlendirmeleriyle bana motivasyon kaynağı olan kız kardeşim Eda ULU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez 116M998 kodlu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmektedir. Mali desteklerinden dolayı TÜBİTAK MAG çalışanlarına teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ iv
ŞEKİLLER LİSTESİ v
TABLOLAR LİSTESİ vii
ÖZET viii
SUMMARY ix

BÖLÜM 1.
GİRİŞ 1

BÖLÜM 2.
AKIMSIZ KAPLAMALAR 2
2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar 4
2.2. Akımsız Kaplama Banyo Bileşenleri 5
2.2.1. Nikel Kaynağı 6
2.2.2. İndirgeyici Madde 6
2.2.2.1. Sodyum Hipofosfit 8
2.2.2.2. Sodyum Borhidrür 9
2.2.2.3. Dimetilamino Boran 10
2.2.3. Kompleks Yapıcılar 11
2.2.4. Stabilizörler 11
2.2.5. Hızlandırıcılar 12
2.2.6. pH Tamponlayıcıları 12
2.2.7. Sıcaklık 13
2.3. Akımsız Nikel Kaplamalarda Korozyon Direnci 13
2.4. Akımsız Nikel Kaplamalarda Aşınma Direnci 14

2.5. Akımsız Nikel Kompozit Kaplamalar …….. 14

BÖLÜM 3.

AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMALAR …….…… 16

3.1. Nikel-Bor Yapısı ……..... 17

3.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri …… 17

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMA VE METOT ……. 22

4.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar …….. 22

4.1.1. Numune Malzemesi ve Ön İşlemler ……... 22

4.2. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Nikel Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi .. 24

4.3. Akımsız Ni-B Kaplamalarda DMAB Konsantrasyonunun Etkisi ……. 25

4.4. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Sıcaklığın Etkisi ……..... 26

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA …….. 27

5.1. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Nikel Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi .. 27

5.2. Akımsız Ni-B Kaplamalarda DMAB Konsantrasyonunun Etkisi ……. 30

5.3. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Sıcaklığın Etkisi ……..... 35

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER ……. 41

7.1. Sonuçlar ……..... 41

7.2. Öneriler …….. 42

KAYNAKLAR …… 43

ÖZGEÇMİŞ ……..... 46

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMAB	: Di Metilen Amino boron
Hv	: Vikers sertlik değeri
g	: Gram
L	: Litre
Ni-B	: Nikel Bor
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
°C	: Santigrad derece
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Nikel Bor Faz Diyagramı ……. 18
Şekil 4.1. Akımsız Kaplama Öncesi Alüminyum Numuneye Yapılan Ön Işlemler.. 23
Şekil 5.1. Farklı Nikel Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait Yüzey Görüntüleri ……... 27
Şekil 5.2. Farklı Nikel Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait Kesit Görüntüleri …….. 28
Şekil 5.3. Farklı Nikel Oranlarında Akımsız Ni-B Kaplamaların Isıl Işlem Öncesi Ve Sonrası XRD Sonuçları ……. 29
Şekil 5.4. Farklı Nikel Oranlarında Akımsız Ni-B Kaplamaların Isıl Işlem Öncesi Ve Sonrası A1, A2, A3 Numunelerine Ait Vickers Mikrosertlik Değerleri ……... 30
Şekil 5.5. Kaplama Banyosunda Farklı Indirgeyici Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait Yüzey Görüntüleri …… 31
Şekil 5.6. Kaplama Banyosunda Farklı Indirgeyici Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait Kesit Görüntüleri ……. 32
Şekil 5.7. Kaplama Banyosunda Farklı Indirgeyici Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait XRD Verileri……..…….…….. 34
Şekil 5.8. Kaplama Banyosunda Farklı Indirgeyici Konsantrasyonlarında Üretilen Akımsız Nikel Bor Kaplamalara Ait Vickers Mikrosertlik Değerleri …. 35
Şekil 5.9. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Farklı Sıcaklıklardaki Kaplama Banyolarından Elde Edilen Numunelere Ait Yüzey Morfolojilerinin SEM Görüntüleri …… 36
Şekil 5.10. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Farklı Sıcaklıklardaki Kaplama Banyolarından Elde Edilen Numunelere Ait Kesit Görüntüleri …… 37
Şekil 5.11. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Farklı Sıcaklıklardaki Kaplama Banyolarından Elde Edilen Numunelere Ait XRD Verileri ……. 38

Şekil 5.12. Akımsız Nikel Bor Kaplamalarda Farklı Sıcaklıkların Mikrosertlik Üzerindeki Etkisi …….. 39
Şekil 5.13. C3 Numunesine Ait Yüksek Büyümede SEM Görüntüsü …… 40

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Akımsız Kaplamalarda Kullanılan Indirgeyicilerin Özellikleri ……..… 7
Tablo 3.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri ….. 19
Tablo 3.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamalarda Isıl Işlemin Sertliğe Etkisi ……. 20
Tablo 3.3. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Çeşitli Ortamlardaki Korozyon Direnci …….. 20
Tablo 3.4. Isıl Işlem Öncesi Ve Sonrası Akımsız Ni-B Kaplama Korozyon Karakteristiği .....…….. 21
Tablo 4.1. Farklı Nikel Sülfat Oranı Çalışılan Banyo Bileşenleri Ve Çalışma Koşulları …..... 25
Tablo 4.2. Farklı DMAB Oranı Çalışılan Banyo Bileşenleri Ve Çalışma Koşulları 25
Tablo 4.3. Farklı Sıcaklıklarda Çalışılan Banyo Bileşenleri Ve Çalışma Koşulları 26

ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız kaplamalar, Nikel, Bor, Alüminyum altlık, DMAB.

Günümüzde akımsız nikel bor kaplamalar yüksek aşınma ve korozyon dirençleri nedeniyle büyük öneme sahip kaplamalardır. Akımsız Nikel Bor kaplamalar özellikle çevreye zararlı ve kanserojen etkilere sahip sert krom kaplamalara alternatif bir kaplamaya ihtiyaç duyulduğu durumlarda ön plana çıkmaktadır. Gerek yüksek sertlikleri gerekse aşınma ve korozyon dirençleri nedeniyle nikel bor kaplamaların gelecekte tamamen krom kaplamaların yerini alması beklenmektedir. Isıl işlem sonrası oluşan intermetalik fazlar nedeniyle artan sertliği akımsız nikel bor kaplamaları sertlik aranılan durumlarda öne çıkarmaktadır. Bu çalışmada alüminyum altlık üzerine asidik nikel bor kaplama banyosu ile akımsız nikel bor kaplamalar yapılmıştır. Kullanılan nikel kaynağı miktarının, indirgeyici oranının ve sıcaklığın yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenerek SEM ve XRD analiz çalışmaları yapılmıştır. Kaplama sonrasında ısıl işlem yapılarak oluşan intermetalik fazların sertlik üzerindeki etkileri incelenmiştir.

NICKEL BORON COATING ON ALUMINUM ALLOYS BY ELECTROLESS COATING METHOD

SUMMARY

Keywords: Electroless coating, nickel, boron, aluminum substrate, DMAB.

Nowadays, electroless nickel boron coatings are very important coatings due to their high wear and corrosion resistance. Electroless nickel boron coatings are stand out when needed an alternative coating for hard chrome plating which are harmful for environment have carcinogenic effects. Due to its both high hardness and wear and corrosion resistance, nickel boron coatings are expected to replace chromium coatings in the future. Due to the increased hardness of the intermetallic phases after the heat treatment, nickel boron coatings are stands out in the cases where the hardness is desired. In this study electroless nickel boron coatings were applied to the aluminum substrate with acidic nickel boron coating bath by examining the amount of the nickel source, reductant rate and temperature effects on the surface morphology XRD and SEM analysis are carried out by heat treatment after plating the effects of the intermetallic phases on hardness are investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Akımsız kaplama teknolojisi bir sulu metal tuzu çözeltisine ilave edilen indirgeyici maddelerin yardımıyla kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan ve istenilen her yüzeyde metal birikimini sağlayan otokatalitik olarak gerçekleşen bir prosestir. Akımsız kaplamaların uygulanabilmesi için yüzeyin ne olduğu ya da kaplanacak şeklin geometrisinin nasıl olduğunun bir önemi yoktur. Akımlı kaplamaların yanı sıra akımsız kaplamalar çözeltinin temas ettiği her yüzeyde kaplamaya olanak sağlar. Ayrıca elektriksel aktivitenin sonucu olarak oluşan ve akımlı kaplamaların dezavantajlarından sayılabilecek olan homojen olmayan birikimler akımsız kaplamalarda oluşmadığından pek çok girintili parçanın kaplanmasında kolaylık sağlamaktadır.

Akımsız Nikel-Bor kaplamalar yüksek sertlik ve aşınma dirençlerinden dolayı pek çok alanda tercih edilen yüksek özellikli kaplamalardır. Morfolojik yapısı sonucunda aşınmayı engelleyici bir mekanizmaya sahip olması akımsız nikel bor kaplamaların önemini arttırmaktadır.

Akımsız Nikel-Bor kaplamalar iki tip indirgeyici kullanımıyla nikel tuzunun sulu bir çözeltiden indirgenmesi sonucunda elde edilir. Bor hidrürler ve amino borlar, nikel bor banyosunda indirgeyici olarak kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada akımsız nikel bor kaplamaların alüminyum altlık üzerinde biriktirilmesi çalışılmış olup bu kaplamaların karakterizasyon çalışmaları ve sertlik ölçümleri yapılmıştır.

BÖLÜM 2. AKIMSIZ KAPLAMALAR

Akımsız metalik kaplamalar metal tuzu içeren bir sulu çözeltiden indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sayesinde otokatalik olarak gerçekleşen ve aktive edilmiş her türlü yüzeye homojen bir şekilde uygulanabilen bir prosestir [1]. Elektrik akımının uygulanmaması bu prosesler de en önemli farklılıktır. Elektrik akımı kullanılmaksızın nikel tuzlarıyla oluşturulmuş bir çözelti banyosu içerisine daldırılan metal ya da metal olmayan altlıkları ve karmaşık geometrili parçaları tüm yüzeyde tutarlı kalınlıklar oluşturacak şekilde homojen olarak kaplama yeteneğine sahip bir yöntemdir [2][3]. Endüstriyel alanda kullanılacak parçaların yüzeylerini korozyon ve aşınma gibi kimyasal ve mekanik etkilerden korumak için ya da mühendislik özelliklerini arttırmak amacıyla pek çok uygulaması olan bu kaplamalar homojen yüzey özellikleri dışında yağlayıcılık, süneklik, aşınma ve korozyon direnci, elektriksel ve manyetik özellikler gibi avantajlar sağlanmaktadır [4][5][6].

Genel olarak akımsız kaplamaların özelliği metal iyonlarının sulu bir çözeltiye daldırılmış katalitik bir yüzeyin üzerine metal iyonlarının seçici olarak indirgenmesi ve katalitik aktivitenin devamlılığıyla altlık üzerinde metal biriktirilmesidir [1].

1844 yılında Wurtz nikel katyonlarının hipofosfit anyonları tarafından indirgendiğini keşfetti. Fakat Wurtz bu işlem sonucunda yalnızca siyah toz elde edebilmiştir. İlk parlak metalik nikel fosfor birikim 1911 yılında Breteau tarafından elde edildi. 1916'da ilk akımsız kaplama banyosu patenti Roux'a verildi. Bu banyoda kaplama kendiliğinden oluştu hatta kaplama tankının duvarları bile kaplandı. İlk akımsız kaplama uygulamaları Brenner ve Riddell tarafından elektrik akımı kullanılmaksızın metalik yüzeyler üzerine nikel ve kobalt alaşımlarının kaplanmasıyla başlamıştır. Brenner ve Riddell bu alanda uygun koşulları açıklayan ilk yayını yapmışlardır [1].

Akımsız kaplamaların ortak temel özelliği herhangi bir güç kaynağı gerektirmeden reaksiyonların gerçekleşmesidir. Akımsız kaplamalar, metal iyonları elde edilecek bir metal tuzu, indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirecek en az bir indirgeyici ajan, kaplama hızı ve pH kontrolünün sağlanması için kompleks yapıcı ve stabilizör, tamponlayıcı maddeleri ve ıslatıcı olarak yüzey aktif malzemeleri içerir. Sisteme herhangi bir enerji girişi olmadığından reaksiyonlar sıcaklık ve pH kontrolünde yürütülür. Belirli bir kimyasal bileşime uygun olarak hazırlanan çözelti istenilen sıcaklığa getirilir ve kaplanacak yüzey temizlenip aktifleştirildikten sonra bu çözeltiye daldırılır. Kaplama kalınlığı daldırma süresine, banyo bileşenlerine, banyo kararlılığına bağlıdır. Reaksiyonları sonlandırmak için kaplanan parça çözeltiden alınır aksi halde çözelti bileşenleri tükenene kadar kaplama devam eder. Akımlı kaplamalardaki kadar uzun süre kullanılamasa da banyo bileşimi yeniden kullanıma uygundur. Banyo bileşimlerinin tükenimine göre ilaveler yapılabilmesi gerekmektedir [7][8].

Akımsız kaplama metodu en basit uygulamalardan güçlü havacılık uygulamalarına kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Elektronik, petrol ve gaz, kimya, otomotiv endüstrisinde önemli bir koruyucu ve mekanik özellik arttırıcı olarak kullanılmaktadır [2][4].

Akımsız kaplama yöntemiyle nikel, bakır, altın, gümüş, paladyum ve kobalt gibi metaller kaplanabildiği gibi alaşım olarak da kaplanabilmesinin yanı sıra çeşitli seramik ya da polimer tozların ilavesiyle kompozit üretimi de yapılabilmektedir [9].

Akımsız kaplama yöntemi her tür ve şekildeki malzemelere uygulanabildiğinden ve bu kaplamaların mükemmel aşınma ve korozyon direnci nedeniyle popüler olsa da lehimleme ve sert lehim uygulamaları için de uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca ısıl işlem sonrası oluşan intermetalik fazlar geleneksel elektrolitik nikel kaplamalara göre daha yüksek sertlik, korozyon ve aşınma direnci elde edilmesini sağlamıştır [5][9].

2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar

Akımsız nikel kaplamalar yirminci yüzyılın ortalarında Brenner ve Riddel'ın çalışmalarıyla gelişimine başlamıştır. Brenner ve Riddel yaptıkları çalışmada nikel tuzları ve hipofosfit içeren sıcak bir amonyak çözeltisinin elektrik akımı kullanılmadan belirli konsantrasyon ve pH koşulları altında nikel ya da çelik altlık üzerine %96-97 saflıkta nikel kaplandığını keşfetmişlerdir. Bugünkü akımsız kaplamaların başlangıcını bu çalışma oluşturmaktadır. Yani akımsız kaplamalarda elektrik enerjisi kullanılmadan indirgeyici ajanlar yardımıyla sulu çözeltiden kaplama yapılmaktadır [4][10].

Akımsız nikel kaplama proseslerinde esasen kimyasal redüksiyonla çözeltideki nikel iyonları metalik nikele indirgenmektedir. Eskiden akımsız nikel kaplamalar üç ana gruba ayrılmaktaydı. Bunlar nikel fosfor kaplamalar, nikel bor kaplamalar ve saf nikel kaplamalardır. Fakat artık bu gruba akımsız nikel bazlı alaşım kaplamalar, akımsız nikel alaşım kompozit kaplamalar ve akımsız nikel kompozit kaplamalarda dahil edilebilir. Kimyasal redükleyicilerden en yaygın olarak kullanılan indirgeyici sodyum hipofosfittir. Akımsız Ni-P kaplamalarda karşımıza çıkan bu indirgeyici dışında hidrazin, sodyum bor hidrür ve dimetilamino boran da yaygın olarak kullanılan indirgeyiciler arasındadır. Akımsız nikel kaplamalar indirgeyici tipine göre incelendiğinde saf nikel kaplamalar için hidrazin, nikel fosfor kaplamalar için hipofosfitler, nikel bor kaplamalar için bor hidrürler ve amino boranlar kaplama içeriğini belirler. Bu indirgeyiciler sayesinde sadece nikel iyonları değil, nikel ile birlikte metal olmayan fosfor, bor maddeler kaplamaya dahil olup amorf bir kaplama tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Metalik cam formunda olan bu tabaka tane sınırı içermediğinden yani amorf bir yapıya sahip olduğundan kaplama içerisindeki kristal yapıdaki boşlukların meydana getirdiği galvanik hücrelerin oluşmasını engeller. Bu sayede kaplanan yüzeyde tam olarak izole bir bariyer kaplama oluşumu sağlanır [2][3][11].

Akımsız Nikel Kaplamaları ;

1. Saf Nikel Kaplamalar

2. Akımsız Nikel Alaşım Kaplamalar
    a. Alkali Nikel Bor kaplamalar
    b. Asidik Nikel Bor kaplamalar
    c. Alkali Fosfor Kaplamalar
    d. Asidik Nikel Fosfor Kaplamalar
        - %3-5 P Oranlı Kaplamalar
        - %6-9 P oranlı Kaplamalar
        - %10-14 P Oranlı Kaplamalar
    e. Çok Alaşımlı Nikel Kaplamalar
3. Akımsız Nikel Kompozit Kaplamalar
    a. Nikel Fosfor Kompozit Kaplamalar (Ni-P-X)
    b. Nikel Bor Kompozit Kaplamalar (Ni-B-X) olarak sıralamamız mümkündür [9].

2.2. Akımsız Nikel Kaplama Banyo bileşenleri

Akımsız bir kaplamanın banyo bileşiminin belirlenmesi için kullanılacak altlığa, istenilen mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere bakılır ve çalışma koşulları bu doğrultuda belirlenir. Akımsız nikel kaplamalarda kullanılan başlıca banyo bileşenleri şunlardır;

- Bir nikel iyon kaynağı : Metal iyonlarının geldiği bir nikel tuzu
- Bir indirgeyici ajan : Kaplama reaksiyonlarını oluşturacak bir indirgeyici
- Stabilizör/İnhibitör : Kaplama banyosunun stabilitesini koruyucu madde
- Kompleks yapıcı ajan : Kaplama hız kontrolünü sağlayıcı bir kompleks bileşik
- Hızlandırıcılar : Kaplama hızını kontrol eden organik kimyasallar
- pH tamponlayıcıları : pH kontrolü sağlayıcı
- Sıcaklık : Sistem için gerekli enerji

Akımsız nikel ve nikel alaşım kaplamalarda tercih edilen banyo türüne göre kullanılan kimyasallar ve çalışma koşulları değişmektedir. Saf Nikel için bu çalışma

koşullarında pH 10,5-11 aralığında kabul görürken asidik nikel bor ve nikel fosfor banyolarında pH aralığı 4,5-6,5, alkali nikel bor ve nikel fosfor banyolarında pH aralığı 8,5-14 arasındadır. İndirgeyici türleri olarak saf nikel kaplamalarda hidrazin kullanılırken, nikel fosfor kaplamalarda sodyum hipofosfit, nikel bor banyolarda sodyum borhidrür, dimetilamine boran (DMAB) kullanılmaktadır. Kaplama kalınlığı saf nikel kaplamalarda ortalama 6-12 mikron iken, asidik nikel bor ve nikel fosfor banyolarında 10 mikrondan 25 mikrona kadar çıkabilmektedir. Bu rakam alkali nikel bor ve nikel fosfor banyolarında ise 10-15 mikron civarlarındadır [9].

2.2.1. Nikel Kaynağı

Akımsız nikel kaplamalarda en çok kullanılan nikel kaynakları nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetattır. Bu kaynaklardan nikel sülfat kaplamacılık sektöründe en çok kullanılan nikel kaynağıdır. Nikel klorür ve nikel asetat daha nadir uygulamalarda kullanılmaktadır. Nikel kaynakları içerdikleri nikel miktarına göre sıralandığında nikel klorür %24,7 nikel içerirken nikel asetat %23,6 ve nikel sülfat %23 nikel içermektedir. Nikel klorür, akımsız nikel kaplama banyosu alüminyum kaplaması için kullanıldığında veya kaplama korozyon uygulamalarında demir alaşımları üzerine koruyucu kaplama olarak kullanıldığında istenilen performansı sağlayamaz [1][3].

2.2.2. İndirgeyici Madde

Çözünmüş metal tuzlarının bulunduğu bir çözelti içerisinden metal iyonlarının kaplama yüzeyinde biriktirilmesi için sistemde bir indirgeyici ajan madde varlığının olması gerekmektedir. Bu indirgeyici ajanlar kaplama türünü belirteceğinden en önemli bileşenlerden biridir. İndirgeyici madde miktarının varlığı akımsız bir kaplama banyosunda banyo stabilitesi açısından önemli rol oynamaktadır. İndirgeyici madde miktarının yüksek olması metal birikim hızını değiştireceğinden bu miktarın kontrollü olarak belirlenmesi kaplama oluşumu açısından önemlidir. Kaplama yüzeyine birikecek metal ya da metal alaşımının bileşimi ve mikro yapısı indirgeyici maddenin türü ve konsantrasyonuna bağlıdır [5].

İndirgeyici maddenin gücü redoks potansiyel değerine göre belirlenir. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için indirgeyici redoks potansiyel değerinin metal/ metal iyon çiftine ait redoks potansiyel değerinden daha negatif olması gerekir. Bunun yanı sıra indirgeyici madde ve indirgenecek metal iyonları arasındaki potansiyel farkın çok büyük olmaması istenir [5]. Tablo 2.1.'de indirgeyicilerin sahip oldukları özellikler verilmiştir [1].

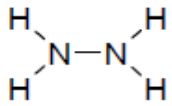
Tablo 2.1. Akımsız Kaplamalarda kullanılan indirgeyicilerin özellikleri [1].

	Hidrazin $N_2H_4.H_2O$	Sodyum Hipofosfit $NaH_2PO_2.H_2O$	Sodyum Bor Hidrür $NaBH_4$	Dimetilamino Boran $(CH_3)_2NHBH_3$
Molekül Ağırlığı	32	106	38	59
Ekivalent Ağırlığı	8	53	4,75	9,8
pH Çalışma Aralığı	8-11	4-6 7-10	12-14	6-10
E^0 Volt	1,16	0,499 1,57	1,24	

Akımsız nikel kaplama banyolarında en sık kullanılan indirgeyiciler şunlardır;

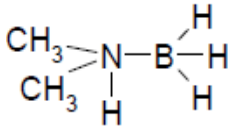
- Nikel kaplamalar için hidrazin
- Nikel bor kaplamalar için aminoboranlar ve bor hidrür
- Nikel fosfor kaplamalar için hipofosfitlerdir [12].

1. Hidrazin ($N_2H_4.H_2O$)



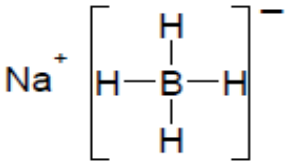
[12].

2. Dimetil amino boran ($(CH_3)_2NHBH_3$)



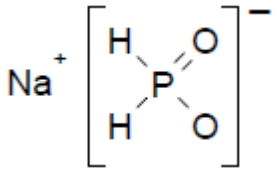
[12].

3. Bor hidrür ($NaBH_4$)



[12].

4. Sodyum Hipofosfit ($NaH_2PO_2.H_2O$)



[12].

2.2.1.1. Sodyum Hipofosfit

İndirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılan kaplama banyoları ticari olarak pek çok alanda tercih edilen iyi kaplanabilirlik özelliğine sahip olan, banyo stabilitesi olarak kararlı ve banyo kontrolü diğer proseslere göre kolay uygulanabilirliğe sahip bir akımsız kaplama türüdür.

Akımsız Nikel Fosfor kaplama mekanizmalarını anlamak için en yaygın olarak kabul gören mekanizmalar aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.

$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2H + 2e^- \quad (2.1)$$

$$Ni^{++} + 2\,e^- \longrightarrow Ni \quad (2.2)$$

$$2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \quad (2.3)$$

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow P + 2H_2O \quad (2.4)$$

Atomik hidrojen mekanizması aşağıdaki denklemlerde ifade edildiği gibidir.

$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^{--} + 2H^+ + 2H_{ads} \quad (2.5)$$

$$2H_{ads} + Ni^{++} \longrightarrow Ni + 2H^{+} \quad (2.6)$$

$$H_2PO_2 + H_{ads} \longrightarrow 2H_2O + OH^{-} + P \quad (2.7)$$

Yüzeye absorbe olan aktif hidrojen katalitik olarak nikeli azaltır.

$$(H_2PO_2)^{2-} + H_2O \longrightarrow H^{+} + (HPO_3)^{2-} + H_2 \quad (2.8)$$

Absorbe olan hidrojenin bir kısmı yüzeydeki az miktardaki hipofosfiti su, hidroksil iyonu ve fosfora indirgemektedir[4].

2.2.1.2. Sodyum Borhidrür

Akımsız nikel bazlı alaşım kaplamalar için kullanılan en güçlü indirgeyiciler borhidrürlerdir. Kaplamalarda reaksiyona girmeleri daha hızlı olduğundan indirgenme verimi sodyum hipofosfit ve dimetilamino borana göre daha yüksektir. Verimli olduğu kadar ekonomik olarak da avantaj sahibi olan borhidrür iyonları, asit veya nötr çözeltilerde kolayca hidrolize olduğundan kaplama banyosunda nikel iyonlarının varlığında otokatalitik olarak nikeli indirgeyerek nikel borür üretir. Bu nedenle çözeltiyi kontrol altında tutmak önemlidir. Kontrollü pH aralıklarında çalışılmazsa nikel borür oluşumu bastırılır. Yaygın olarak alkali banyolarda kullanılan bir indirgeyicidir [4].

Akımsız kaplamalarda bor hidrürün indirgenmesi sırasında oluşan reaksiyonlar;

$$BH_4^{-} + 4OH^{-} = BO_2^{-} + 2H_2O + 2H_2(g) + 4e^{-} \quad (2.9)$$

$$BH_4^{-} = B + 2H_2(g) + e^{-} \quad (2.10)$$

Kaplama banyosunda karşılık gelen redüksiyon reaksiyonları denklem (2.11) ve (2.12)'deki gibi ifade edilebilir [4]:

$Ni^{2+} + 2\ e^{-} = Ni$ (2.11)

$2H_2O + 2\ e\text{-} = 2OH^{-} + H_2(g)$ (2.12)

2.2.1.3. Dimetilamino Boran

Akımsız nikel bor kaplama banyolarında amino borun ticari kullanımı dimetilen boran ($(CH_3)NHBH_3$, (DMAB)) ile sınırlıdır. Dimetilamino boran içerdiği bor atomuyla bağlanmak için yalnızca üç aktif hidrojene sahiptir, yani teorik olarak tüketilen her bir DMAB molekülü üç nikel iyonunu indirger fakat aynı şekilde her bor hidrür teorik olarak dört nikel iyonunu indirger. Nikel iyonlarının DMAB ile indirgenmesi denklem(2.13) ve (2.14) ile açıklanmaktadır [4]:

$$3Ni^{2+} + (CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O \longrightarrow 3Ni^{0} + (CH_3)_2NH_2^{+} + H_3BO_3 + 5H^{+} \quad (2.13)$$

$$2[(CH_3)_2NHBH_3] + 4Ni^{2+} + 3H_2O \longrightarrow Ni_2B + 2Ni^{0} + 2[(CH_3)_2NH_2^{+}] + H_3BO_3 + 6H^{+} + 1/2H_2 \quad (2.14)$$

(2.13) ve (2.14)'deki reaksiyonlara ek olarak, DMAB hidroliz ile tüketilebilir [4]:

Asidik:

$$(CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O + H^{+} \longrightarrow (CH_3)_2NH_2^{+} + H_3BO_3 + 3H_2 \quad (2.15)$$

Alkalin:

$$(CH_3)_2NHBH_3 + OH^{-} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2NH + BO_2^{-} + 3H_2 \quad (2.16)$$

DMAB ile kimyasal nikel kaplama üzerine yapılan deneysel çalışmalar teorik çalışmaların aksine yaklaşık olarak bir molekül DMAB'ın bir molekül nikel iyonunu ile indirgendiğini göstermektedir [1].

2.2.3. Kompleks yapıcılar

Kompleks yapıcı maddeler kendiliğinden gerçekleşen metal redüksiyonunu ve birikimini önlemek amacıyla akımsız kaplama banyolarında kullanılır. Metali kompleksleştirerek çözünmeyen bir bileşiğe çevirip çökelme tehlikesini ortadan kaldırır.

Akımsız nikel kaplama reaksiyonları otokatalitik olarak gerçekleştiği için kaplama esnasında nikel indirgenmesinin kontrol altında yapılması gerekmektedir. Bu indirgenme reaksiyonlarının kontrollü yapılabilmesi için sisteme 0,2 molar konsantrasyonuna kadar kompleks yapıcılar konulmalıdır. Kompleks yapıcıların varlığı serbest haldeki nikel iyonları ile bileşik yaparak nikel konsantrasyonunu azaltır ve bu kararlı nikel komplekslerinin oluşumu reaksiyon hızını düşürerek daha kontrollü bir kaplama prosesinin oluşumunu sağlar [5].

Kompleks yapıcıların varlığı kaplamaların mekanik ve fiziksel pekçok özelliğini etkilediğinden kontrollü kullanım gerektirmektedir [5]

Başlangıçta kompleks yapıcı kimyasal olarak glikolik, sitrik ve asetik asit tuzları kullanılmıştır. Şimdilerde daha çok dikarboksilatlar kullanılmaktadır. Süksinik, glutamik, laktik, EDTA, glikolik asit, sitrik, sodyum sitrat, sodyum pirofosfat, sodyum asetat, propiyonik asit ve aminoasetik asit bunlar arasında sayılabilir. Laktik asit dışındaki kompleks yapıcıların varlığı, metalin indirgenme hızını düşürür [3][9].

2.2.4. Stabilizörler

Akımsız kaplamaların sürekli ve kendiliğinden gerçekleşmesi nedeniyle kaplamalarda kontrolsüzlükler yaşanabilmektedir. Akımsız kaplamalar termodinamik

açıdan incelendiğinde kararsız kaplamalardır ve banyoya temas eden yüzey aktifleştirilmiş olduğu sürece yüzeyde kaplama oluşması mümkündür. Bu sorunları azaltmak için stabilizör adı verilen maddeler belirli oranlarda kaplama banyosuna ilave edilir [5].

Stabilizörlerin temel amacı zayıf asit çözeltilerinde nikel iyonlarının hidroksitlerle bağlanıp çökelme eğilimi göstermesini engellemektir. Kaplama sırasında banyo çözeltisi içinde oluşan nikel oksit gibi katı partiküller çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket edebilir. Çekirdeklenme bölgelerinin oluşmasını önlemek amacıyla ağır metal tuzları, talyum, selenyum, kadmiyum, kurşun, kalay, bizmut, molibdat, iyodat ve tiyoüre gibi stabilizörler banyo bileşimine eklenir [3][4][5].

Kaplama banyosuna eklenecek stabilizör miktarının ayarlanması doğru kaplama prosesi için çok önemlidir. Çok az konsantrasyonlar da kullanılan stabilizör herhangi bir etki oluşturmazken, çok yüksek konsantrasyonlardaki ilavelerde ise metal çökelme işlemi aşırı yavaşlayacak belki de hiç kaplama olmayacaktır. Stabilizör konsantrasyonu banyo bileşenlerine ve çalışma şartlarına göre ayarlanmalıdır [5][9].

2.2.5. Hızlandırıcılar

Akımsız kaplama banyo bileşiminde kullanılan kompleks oluşturucuların ortaya çıkardığı kaplama hızının düşüş etkilerini ortadan kaldırmak ve aşırılıklarını önlemek amacıyla çözeltiye hızlandırıcı olarak adlandırılan organik kimyasallar ilave edilir. Akımsız kaplamalarda kullanılan hızlandırıcılardan bazıları süksinit asit, karbonik asitler, çözünebilir flüoritler ve bazı solventlerdir [3][9][13].

2.2.6. pH tamponlayıcıları

Akımsız kaplama reaksyonlarının gerçekleşebilmesi için belirli pH aralıklarında çalışılması gerekmektedir. Akımsız kaplamalarda kullanılan kimyasalların doğası gereği metal birikimi sırasında oluşan reaksiyonlarda daima hidrojen çıkışı gözlemlenir. Hidrojenin çözeltiyi terkedişi sırasında banyo bileşimindeki hidrojen

iyonlarının azalmasından dolayı banyo alkalileşecektir yani pH'ı artacaktır. Bazı kaplama banyolarında metal iyonlarının kompleksleşmesiyle de pH değişimleri oluşabilir. Bu pH değişimlerinin banyo yapısını negatif etkilemesini engellemek amacıyla banyoya pH tamponlayıcılar ilave edilir. Çözeltide pH tamponlayıcılar varolduğu sürece belirgin pH değişimleri olmayacaktır [5].

2.2.7. Sıcaklık

Akımsız kaplamalar sıcaklık yardımıyla reaksiyonların oluşumunun sağlandığı kaplamalardır. Sıcaklık kontrolü metal birikiminde belirleyici kriterlerden biridir. Sıcaklık, çökelme oranını ve banyo stabilitesini etkiler. Akımsız kaplamalarda sıcaklık artışıyla banyoda oluşacak reaksiyonlar artacağından bu durum kaplamanın hızlanmasını ve çözeltideki bileşenlerin tüketim hızını arttırır [5].

2.3. Akımsız Nikel kaplamalarda korozyon direnci

Akımsız nikel kaplamaların tercih edilmesinin nedenlerinden biri korozyona karşı koruyucu bir kaplama oluşudur. Bununla birlikte kullanım şartlarına göre kaplama tercihi yapılmalıdır. Korozyondan korunmak için kaplamalarda dikkat edilmesi gerekenler şunlardır; tabaka yapısı, altlığın özellikleri, tabaka kalınlığı ve ısıl işlem durumu gibi etmenlerdir.

Akımsız kaplamalar korozif ortamla numune arasında bariyer kaplama gibi davranır. Dolayısıyla kaplama kalınlığı ve gözeneklilik önemli parametrelerdir. Akımsız nikel kaplamalar homojen bir kalınlığa ve çok düşük poroziteye sahiptir. Ayrıca amorf yapıları sayesinde korozif ortamlarda avantajlıdırlar. Polikristalin malzemelerden farklı olarak amorf alaşımların korozyonun başlayacağı tane sınırları yoktur. Isıl işlem uygulandığında ise kaplamanın korozyon direnci ortaya çıkan tane sınırları ve dislokasyonlar sonucu düşmektedir. Ayrıca ek koruma sağlayan camsı yüzey filmleri oluştururlar. Bunun yanı sıra aşırı kalınlık artışı korozyon direncinde düşüşlere neden olmaktadır. Bunun sebebinin mikro çatlak oluşumu olduğu düşünülmektedir [2][13].

2.4. Akımsız Nikel kaplamalarda Aşınma direnci

Akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik ve yağlayıcılık özelliklerinden dolayı iyi aşınma direncine sahiptir. Aşınma direnci ısıl işlemle ve gerekirse partikül ilaveleriyle arttırılabilir. Aşınmaya karşı en iyi koruyucu kaplama adı verilebilecek bir kaplama yoktur. Ancak akımsız nikel kaplamalar çok yönlülüğü sayesinde birçok aşınma problemini çözmek için kullanılabilir [2].

Akımsız kaplamalar genel olarak üç gruba ayrılır; saf metalik kaplamalar, alaşım ve çok alaşımlı kaplamalar, kompozit kaplamalar [4].

2.5. Akımsız Nikel Kompozit Kaplamalar

Akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik, korozyon ve aşınma direnci, yağlayıcılık gibi özellikleriyle pek çok amaca hizmet edebilen malzemelerin üretimine olanak sağlar. Akımsız nikel ve alaşımlarıyla yapılan kaplamalardan daha üstün özelliklerin istenildiği durumlarda akımsız nikel kaplama banyolarına yumuşak ya da sert parçacıklar eklenebilir. Parçacıkların eklenmesiyle nikel matrisine dahil olmuş partiküllerden oluşan akımsız nikel kompozit kaplamalar oluşturulur [4].

Toz partiküllerinin seçimi arzu edilen spesifik özelliklere göre yapılır. Partikül seçimine göre akımsız kompozit kaplamalar organik ve inorganik toz takviyeli kompozit kaplamalar olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Aynı zamanda yağlayıcılık ve aşınma direncine göre de sınıflandırmalar yapılabilir. Örneğin yağlayıcılık özelliği aranan kompozit kaplamalarda akımsız nikel fosfor kaplamalara kıyasla düşük sürtünme kat sayısına sahip WS_2, MoS_2, PTFE ve grafit gibi takviyeler yapılır. Benzer şekilde WC, SiC, Al_2O_3, B_4C ve elmas gibi sert parçacıkların akımsız kaplama banyolarına takviyesiyle nikel fosfor kaplamalara kıyasla daha sert ve aşınma direncine sahip kaplamalar elde edilir [4].

Nikel esaslı akımsız kaplamaların istenilen özelliklere getirilebilmesinde kaplama banyosu içerisindeki nano partiküllerin homojen dağılımlı olması gerekmektedir.

Aksi takdirde oluşan aglomerasyon ve biçimsiz partikül sorunları kaplamalarda ayrışmaya ve kusurlara neden olurlar. Nano partiküllerdeki aglomerasyon ve dengesi dağılım sorunlarını önlemek için kaplama banyolarına yüzey değiştirici maddeler ilave edilir [4].

Akımsız Nikel kompozit kaplamalarda dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Bu hususlar;

Banyo stabilitesi : Partiküllerin iyi dağılması kaplanacak yüzeye dahil olmalarında önemli rol oynar.

Ajitasyon : Partiküllerin kaplama tankına çökmesini önlemek için karıştırma yapılması gerekmektedir. Ajitasyon bu nedenle kompozit kaplamalarda önemli bir faktördür.

Partikül boyutu : Uygun şekil ve boyutlardaki toz partikülleri çözeltide çözünmemeli ve banyo içerisinde askıda kalabilmelidir. Toz boyutu kompozit kaplamalar için hayati önem taşımaktadır.

Partikül konsantrasyonu : Yeterli toz konsantrasyonunda olmayan kompozit kaplamalarda istenilen özelliklere ulaşılması mümkün değildir. Bunun yanı sıra toz konsantrasyonunun fazla olması durumunda toz partikülleri arasında topaklanma oluşma ihtimali vardır. Kaplama üzerinde biriken toz dağılımında toz konsantrasyonunun önemi büyüktür.

Yüzey aktif malzemeler : Yüzey aktif maddeler, sıvının yüzey gerilimini düşüren, kolay yayılmaya izin veren ve iki sıvı veya sıvı ve katı yüzey arasındaki ara yüzey gerilimini düşüren ıslatma maddeleridir. Akımsız kaplamalarda yüzey aktif malzeme ilavesi kaplama reaksiyonlarını arttırır [4][9].

BÖLÜM 3. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMALAR

Akımsız nikel kaplama banyolarına indirgeyici olarak ilave edilen amino bor ya da bor hidrür bileşikleriyle elde edilen çözeltiler ile oluşturulan kaplamalar nikel bor kaplamalar olarak anılırlar. Nikel bor kaplamalar krom kaplamaların yüksek sertlik, aşınma direnci, korozyon direnci ve estetik görünüşüne alternatif olarak üretilen kaplamalardır. Bununla beraber krom kaplama çözeltileri kanserojen ve toksiktir etkilere sahiptir. Krom kaplamaların çevreye verdiği zarardan dolayı bu tür kaplamalara alternatif kaplamalar aranmaktadır. Krom kaplamalara denk olacak bu kaplamalar hem çevreye duyarlı hem de krom kaplamaların mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yerini tutabilecek kadar yüksek özellikli ve maliyet açısından krom kaplamalara göre tercih sebebi olmalıdır [14].

Akımsız Nikel bor kaplamalar yüksek sertlik ve aşınma direnci gibi özellikleriyle akımsız kaplamalar arasında ilgi çekici ve gelişime açık olduğunu göstermektedir. Amorf halden kristalin hale geçirilmek için ısıl işlem uygulanmış nikel bor kaplamalar 1200 HV sertliğe kadar ulaşabilir. Bu da krom kaplamalar için alternatif olabileceği konusunda çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Nikel bor kaplamalar ısıl işlem uygulanmadığındaysa mikro kristalin nikel ve amorf durumdaki nikel bor fazlarından oluşmaktadır. Nikel bor kaplamalardaki bor miktarı arttıkça amorflaşmada artış görülür [15][16].

Akımsız nikel bor kaplamaların yüksek sertlik ve aşınma direnci, iyi kayganlık ve lehimlenebilirlik gibi özelliklerinden dolayı havacılık, otomotiv, kimya ve elektrik, silah ve savunma gibi pek çok alanda kullanıldığı bilinmektedir. Özellikle akımsız nikel bor kaplamalar lehimlenebilirlik özelliğine sahip olduğundan dolayı özellikle elektronik uygulamalarda kullanılan alüminyum gibi hafif metaller üzerinde kullanılabilirler [9][13].

Akımsız nikel bor kaplamaların karnabahar büyümesi olarak adlandırılan kolonsal yapısı sayesinde kazandığı yağlayıcılık özelliğiyle daha iyi aşınma direncine sahip oluşmasını teşvik eder [15]. Nikel bor kaplamalarda oluşan bu kolonsal yapıların temel amacı yüzeyde oluşan pürüzlü ve sert yapı sayesinde aşınma ve sürtünmeyi azaltmaktır [17][18][19].

Akımsız Nikel bor kaplamaların sahip olduğu en büyük dezavantajları yüksek maliyetli oluşu ve nikel fosfor kaplamalara göre daha düşük korozyon direncine sahip oluşudur [15].

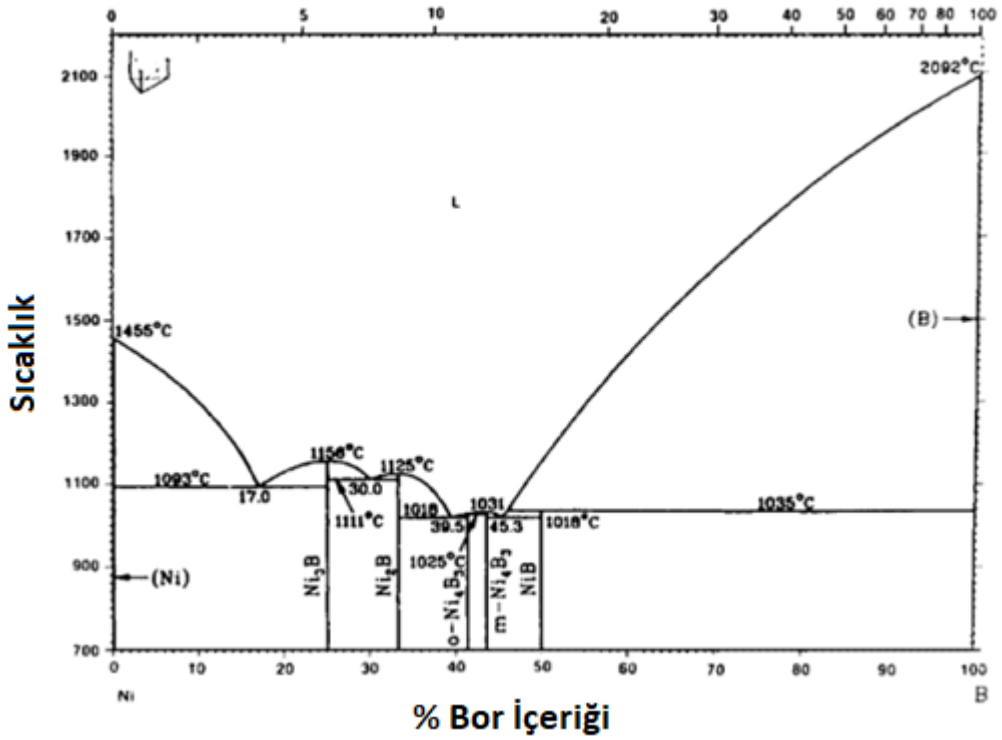
3.1. Nikel-Bor yapısı

Bor en önemli amorf elementlerden biridir. Böylesine önemli bir elementin kaplamacılık sektöründe kullanılabilirliği onu daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Likit bor çözeltilerinin oluşturulması zor olduğundan bor bileşiklerinden üretilen kaplama banyolarının oluşturulmasıyla bu durum aşılabilir. Akımsız Ni-B kaplamalarda indirgeyici olarak sodyum borhidrür ve aminobor gibi bor içeren bileşikler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün indirgeme oranı aminobordan daha yüksektir [13].

Kaplama sonrası akımsız nikel bor yüzeyler, yarı dengeli ve aşırı doymuş bir alaşım halindedir. Nikel bor faz diyagramı incelendiğinde nikel bor alaşımlarının oda sıcaklığında katı çözelti durumu yoktur. Ayrıca akımsız nikel bor kaplamaların mikro yapısı, heterojen bir yapıya sahiptir. Kaplama düzlemine dik inklüzyonlar ve çatlaklar içermektedir [13].

3.2. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Özellikleri

Akımsız metal kaplama yöntemleri nikel bor kaplama üretimi için oldukça uygun ve verimli bir yöntemdir. Banyo formülüne, kullanılan indirgeyici, diğer kimyasal bileşenlere ve çalışma şartlarına bağlı olarak bor oranı ağırlıkça %0,1 ila 10 arasında olabilir. Şekil 3.1.'de Nikel Bor Faz Diyagramı verilmiştir [9].



Şekil 3.1. Nikel Bor Faz Diyagramı [13].

Akımsız Nikel Bor kaplamalar üniform, sert, nispeten kırılgan, yağlı, kolay lehimlenebilir ve korozyona oldukça dayanıklı bir yapıya sahiptir. Isıl işlem görmüş nikel bor kaplamaların sertliği sert kroma yakındır. Kolonsal yapısı sayesinde aşınmaya karşı mükemmel dirençlidir. Nikel Bor kaplamaların sahip olduğu fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 3.1.'de verilmiştir [9].

Akımsız kaplamaların kaplama sonrası mikro yapısının amorf olması nedeniyle uygulanan ısıl işlem, kaplama mikro yapısını dolayısı ile kaplama mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Yapılan termal analiz çalışmalarına göre kaplama yapısı 250°C'nin üzerindeki ısıl işlemlerde NiB fazının oluşumunu teşvik etmektedir. 380°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kaplama yapısı tamamen kristalize olmaktadır. Bor oranı arttıkça ısıl işlemin nikel bor kaplamalar üzerindeki etkisi de artmaktadır [9][16].

Tablo 3.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [9].

	% 0,5-1 B	% 3-5 B
Mikro Yapı	Kristalin	Mikro kristalin ve Amorf
İç Gerilim (MPa)	+500	+110
Ergime Sıcaklığı (°C)	1440	1170
Yoğunluk (gm/cm^3)	8,6	8,25
Termal Genleşme katsayısı (mm/m°C)	-	12,1
Elektrik direnci (ohm-cm)	10	89
Gerilme Mukavemeti (MPa)	-	110
Süneklik (Uzama) (%)	-	0,2
Elastik Modülü (GPa)	-	120

Isıl işlem çoğunlukla sertliği arttırmak ve aşınma özelliklerini geliştirmek için kullanılır [2]. Kaplama sertliğinin ısıl işlem sonrası artmasının nedeni ısıl işlem ile Ni-B intermetalik fazlarının oluşmasıdır. Aynı zamandan ısıl işlem sonrası yapıda oluşan mikro çatlakların sertliği arttırıcı etkisi vardır [13].

Isıl işlem akımsız nikel bor kaplamalarda sürtünme katsayısını düşürmektedir [17].

Akımsız nikel bor kaplama saf nikel kaplamalara göre daha düşük ergime noktasına sahiptir. Nikel bor kaplamaların ergime sıcaklığı bor oranı ve kaplamanın yapıldığı indirgeyici türüne göre değişim gösterir. %5 Sodyum bor hidrür ile indirgenmiş nikel bor kaplamaların ergime noktası 1080°C iken %5 DMAB ile indirgenmiş banyolardan elde edilen kaplamaların ergime sıcaklığı yaklaşık 1350-1360°C arasındadır [9].

Nikel bor kaplamaların mekanik özellikleri esas olarak kaplamadaki bor içeriğine bağlıdır. Kaplamalar normal şartlarda yüksek mukavemet, sınırlı süneklik ve yüksek elastik modüle sahiptir [9].

Ni-B kaplamaları, yüksek sıcaklıklarda aşınmaya daha dayanıklılık olduklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedir. Isıl işlemin sertlik

üzerindeki etkileri büyüktür. Isıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir [9].

Tablo 3.2. Akımsız Nikel bor kaplamalarda ısıl işlemin sertliğe etkisi [9].

	Isıl İşlem Öncesi ($HV_{0,1}$)	Isıl İşlem Sonrası ($HV_{0,1}$)
% 1-5 B	700	1280
% 5-10 B	570	1120

Akımsız nikel kaplamaların popüler bir uygulama olmasının nedeni korozif ortamlarda olan üstünlüğünden kaynaklanmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar çelik ve alüminyumdan daha soy yapıya sahiptir. Gözeneksiz oluşu nedeniyle korozyona karşı bariyer bir kaplama oluşturur [9].

Akımsız nikel ve nikel bor kaplamalar amorf yapıları nedeniyle korozyona karşı dirençlidirler. Tablo 3.3.'te Nikel bor kaplamaların farklı ortamlarda korozyon dirençlerini göstermektedir [9].

Tablo 3.3. Akımsız Nikel Bor Kaplamaların çeşitli ortamlardaki korozyon direnci [9].

Ortam	Ni-B (%4-5 B)
Asetik Asit	84
Aseton	Korozyona uğramaz
Amonyak %25	40
Amonyum Nitrat % 20	Çok hızlı
Amonyum Sülfat	3,5
Sitrik Asit	42
Etilen Glikol	0,2
Formik Asit % 88	90
Fenol % 90	Korozyona uğramaz
Fosforik Asit % 85	Çok hızlı
Sodyum Karbonat	Korozyona uğramaz
Sodyum Sülfat %10	11

Sahoo akımsız nikel kaplamalar için asgari aşınma parametrelerini optimize etti. Nikel kaynağı ve konsantrasyonu, indirgeyici madde konsantrasyonu, banyo ve ısıl işlem sıcaklığı gibi parametreler aşınma direncini önemli ölçüde etkileyen kaplama

parametreleridir. Bu parametrelerden en önemlileri banyo sıcaklığı ve ısıl işlem sıcaklığı parametreleridir [4][9].

Nikel bor kaplamalar doğal şartlar altında amorf yapıya sahiptir. Amorf yapı tane sınırlarına sahip olmadığından korozyon direncini arttırıcı yönde özellikler gösterir. Isıl işlem öncesi ve sonrası XRD fazları incelendiğinde ısıl işlem öncesi amorf halde bulunan nikel bor fazlarının ısıl işlem sonrasında kristaline dönüştüğü gözlemlenmiştir. Oluşan bu kristalin fazlar tane sınırlarını arttırdığından nikel bor kaplamalarda korozyon direncini düşürmektedir. Tablo 3.4.'te ısıl işlem öncesi ve sonrası akımsız nikel bor kaplamaların potansiyel değerleri verilmiştir [19].

Tablo 3.4. Isıl işlem öncesi ve sonrası Akımsız Ni-B Kaplama Korozyon Karakteristiği [19].

	E_{corr} (mV)
Isıl işlem Öncesi Akımsız NiB Kaplama	-568,4
Isıl işlem Sonrası Akımsız NiB Kaplama	-576,1

Isıl işlemsiz halde çoğunlukla amorf yapıya sahip akımsız nikel bor kaplamalar 450°C'de 1 saat bekletildiğinde Ni_3B ile Ni_2B fazlarının oluşumuyla yapıda kristalleşme görülmektedir. Bu kristalleşme ile yapısal hatalar ortaya çıkmıştır ve bu neden korozyon direnci düşmektedir [16].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE METOT

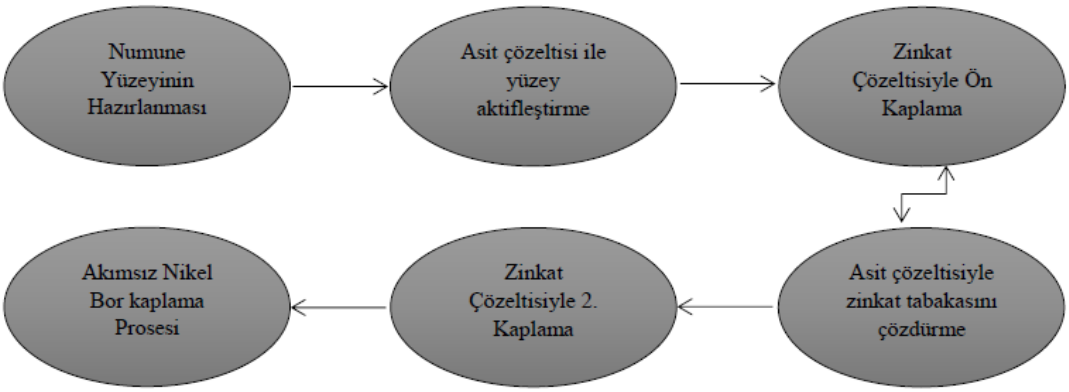
4.1. Akımsız Nikel Bor Kaplamalar

Kaplama deneyleri birbirini takip eden önemli basamaklardan oluşmaktadır. Deneylerde altlık olarak 6xxx serisine ait bir alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Numunenin kaplama işlemine alınmasından önce yüzey kaplamaların tutunabileceği hale getirilmiştir. Daha sonrasında kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplanan numuneler ısıl işleme tabii tutulduktan sonra karakterizasyon ve bazı mekanik testlere tabii tutulmuştur.

4.1.1. Numune Malzemesi ve Ön İşlemler

Numune malzemesi 6061 serisi alüminyum alaşımı levhadan 3cm x 5cm x 1cm boyutlarında akımsız nikel bor kaplanmak üzere kesilip hazırlanmıştır. Bu numuneler alüminyum yüzeylerde yapılan kaplamalarda tutunma sorunu olduğundan ön işlemler yapılmıştır. Kaplamanın altlık malzemeye daha iyi tutunabilmesi için kaplanacak yüzeyin ön işlemlere tabii tutulması gerekir. Aksi taktirde yapılan kaplamalarda soyulma, yetersiz yapışma, renk değişimi, gözeneklilik, donuk ya da mat kaplama gibi sorunlara yol açabilir [3].

Akımsız kaplamalar, aktifleştirilmiş bir yüzeyde otokatalitik olarak gerçekleşir. Bu nedenle numune yüzeyinin temiz, oksitlerden arınmış ve aktive edilmiş olması gerekir. Numune, yüzey aktivasyonu sonrasında ticari olarak edinilmiş olan zinkat çözeltisiyle ön kaplama işlemine tabii tutulmuştur. Alüminyum altlıklar için uygulanan zinkat kaplama prosesi bir çeşit çinko ön kaplama işlemidir [20]. Bu işlemlerden sonra numune yüzeyi kaplama işlemine hazırdır. Şekil 4.1.'de numune yüzeyinde kullanılan ön işlemler verilmiştir.



Şekil 4.1. Akımsız kaplama öncesi Alüminyum numuneye yapılan ön işlemler.

Akımsız nikel bor kaplama banyosunda alüminyum altlığı kaplama için uygun pH çalışma aralığında çalışılabilen bir indirgeyici olan DMAB tercih edilmiştir. Alüminyum yüzeyleri kaplama da uygun kimyasal bileşime sahip nikel kaynağı olarak nikel sülfat tuzu kullanılmıştır. Oluşturulan kaplama banyosundaki metal iyonlarının çökmesini engellemek ve serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu kontrol altında tutabilmek için kompleks yapıcı ajan olarak sodyum asetat banyoya ilave edilmiştir. Kaplama esnasında banyonun bozulmaması için banyonun stabilizörlerle dengede tutulması gerekmektedir. Bu çalışmalarda stabilizör olarak Tiyoüre tercih edilmiştir. Aksi taktirde özellikle asidik banyoların bozulma riskleri vardır [13]. Eklenilen stabilizörler kaplama hızını yavaşlatacağından dolayı stabilizör miktarı iyi ayarlanmalıdır.

Akımsız nikel bor kaplamalar kaplama sonrası amorf bazı durumlarda yarı kristalin durumdadır. Bu nedenle bu kaplamalar kullanılmadan önce ısıl işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Isıl işlem parametrelerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklar denenerek XRD verileri incelenerek farklı sıcaklıklarda oluşan nikel bor fazları ortaya konulmuştur. Bu verilere göre ısıl işlem sonrası maksimum sertlik değerleri 350 ve 450^0C arasında edilmektedir. Akımsız nikel bor kaplamalarda 350^0C'de ısıl işleme tabii tutulmuş numune amorf nikel büyümesinin yanı sıra Ni_2B ve Ni_3B fazlarını içermektedir. Isıl işlem sıcaklığı 450^0C'ye çıkarıldığında ise kristalin nikel büyümesiyle birlikte Ni_2B fazının daha kararlı Ni_3B fazına dönüşmesine neden olmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı 600^0C'ye çıkarıldığında ise

akımsız nikel bor kaplama XRD analizlerinde Ni_2B fazlarının bulunmadığı ve kaplamada nikel ve Ni_3B fazlarının baskın olduğu görülmüştür. 350^0C ve 450^0C'deki maksimum sertlik değerlerinden dolayı Ni_2B fazının varlığının sertlik için olumlu etki sergilediği düşünülmektedir. Bu nedenle kaplama için uygun ısıl işlem sıcaklığı bu aralıkta seçilmiştir. Isıl işlem 400^0C'de 2 saat boyunca Ar-%5H_2 gazı içeren bir tüp fırın şartları altında yapılmıştır.

Yapılan literatür çalışmaları öncülüğünde akımsız Nikel bor kaplama çalışmaları incelenerek alüminyum yüzeylerde birikme sağlanabilen uygun kaplama banyosu seçilmiştir. Uygun banyo parametrelerin belirlenebilmesi için akımsız nikel bor kaplamalarda nikel oranı, indirgeyici miktarı ve sıcaklık üzerine çalışmalar yapılmıştır. Akımsız Nikel Bor kaplamalarda nikel miktarının değişimiyle kaplama sonrası oluşan fazların saptanabilmesi için ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Numuneler 400ºC sıcaklıkta 2 saat süre boyunca Ar-%5 H_2 gaz ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Yapılan kaplamalara daha sonra ısıl işlem öncesi ve sonrası karakterizasyon ve sertlik çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Nikel Sülfat Konsantrasyonun Etkisi

Akımsız nikel bor kaplama banyosunda kullanılan Nikel konsantrasyonun kaplama morfolojisi ve kalınlığını nasıl etkilediğini anlayabilmek için üç farklı nikel sülfat konsantrasyonunda kaplama çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada kullanılan akımsız nikel bor banyosu ve çalışma koşulları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Yapılan kaplamalar da nikel kaynağı miktarı 10 g/L, 20 g/L ve 30 g/L olarak belirlenip diğer parametreler sabit tutulmuştur. Kaplama işlemi sonrasında yüzeylerin morfolojisi incelenmek üzere ısıl işlem öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 4.1. Farklı Nikel Sülfat Oranı Çalışılan Banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri	A1	A2	A3
$NiSO_4.6H_2O$	10 g/L	20 g/L	30 g/L
$(CH_3)_2NH{\cdot}BH_3$	3 g/L	3 g/L	3 g/L
CH_3COONa	4.4 g/L	4.4 g/L	4.4 g/L
CH_4N_2S	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
pH	6	6	6
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (ºC)	70	70	70

4.3. Akımsız Ni-B Kaplamalarda DMAB Konsantrasyonun Etkisi

Ni-B kaplamalarda indirgeyici ve bor kaynağı olarak kullanılan DMAB etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda DMAB kaplama banyosuna eklenerek mikroyapısal, mekanik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. DMAB konsantrasyonunun incelendiği kaplama banyosunun bileşenleri ve çalışma koşulları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı DMAB Oranı Çalışılan Banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri	B1	B2	B3
$NiSO_4.6H_2O$	30 g/L	30 g/L	30 g/L
$(CH_3)_2NH{\cdot}BH_3$	1 g/L	3 g/L	5 g/L
CH_3COONa	4.4 g/L	4.4 g/L	4.4 g/L
CH_4N_2S	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
pH	6	6	6
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (ºC)	70	70	70

Akımsız nikel bor kaplamalara bor oranının etkilerini incelemek amacıyla indirgeyici ve bor kaynağı olarak kullanılan DMAB farklı oranlarda banyoya eklenerek kaplamalar yapılmıştır. Yapılan kaplamalar da indirgeyici miktarı 1 g/L, 3 g/L ve 5

g/L olarak belirlenip diğer parametreler sabit tutulmuştur. Kaplama işlemi sonrasında yüzeylerin morfolojisi incelenmek üzere ısıl işlem öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.4. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Sıcaklığın Etkisi

Akımsız nikel bor kaplamalar kullanılan indirgeyici cinsine göre farklı sıcaklık aralıklarında çalışılmaktadır. En önemli indirgeyicilerden biri olan sodyum bor hidrür yüksek sıcaklıklarda daha başarılı indirgenebilirken dimetil aminoboranların çalışma sıcaklığı düşük sıcaklık aralığındadır [9].

Akımsız nikel bor kaplamalarda uygun sıcaklığın belirlenebilmesi için üç farklı sıcaklıkta kaplama işlemi gerçekleştirilip karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan kaplama banyosunun bileşenleri ve çalışma koşulları Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı Sıcaklıklarda Çalışılan Banyo bileşenleri ve çalışma koşulları

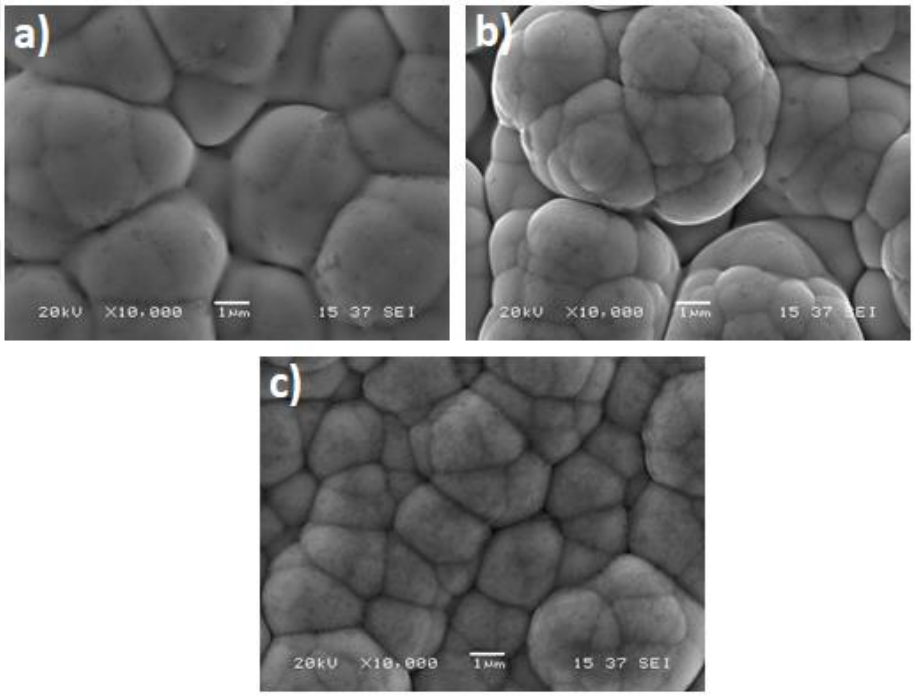
Banyo Bileşenleri	C1	C2	C3
$NiSO_4.6H_2O$	30 g/L	30 g/L	30 g/L
$(CH_3)_2NH{\cdot}BH_3$	3 g/L	3 g/L	3 g/L
CH_3COONa	4.4 g/L	4.4 g/L	4.4 g/L
CH_4N_2S	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
pH	6	6	6
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (ºC)	60	70	80

Yapılan kaplamalar üç farklı sıcaklıkta yapılmış olup kaplama sonrası üretilen numuneler sıcaklığın morfoloji ve sertlik üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla ısıl işlem öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Nikel Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi

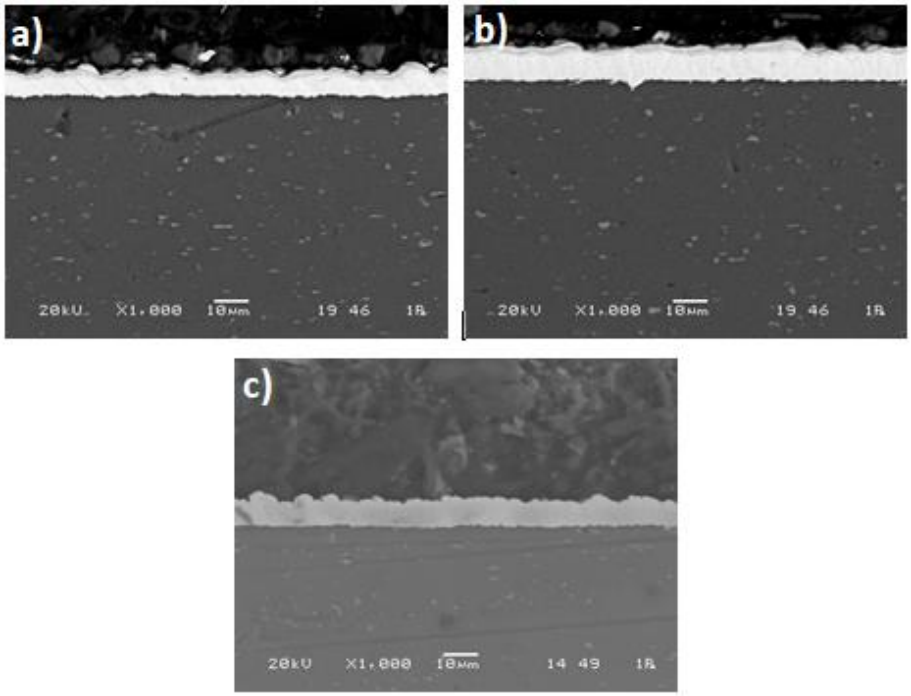
Akımsız Ni-B kaplamalarda kaplama banyosunda nikel sülfat konsantrasyonun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen kaplamaların yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı nikel konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait yüzey görüntüleri a)A1, b)A2, c)A3

Yapılan kaplamaların yüzey görüntüleri incelendiğinde kaplama çözeltisine ilave edilen $NiSO_4$ tuzunun artmasıyla nikel bor kaplamalarda görülen amorf yapıda bir artış olduğu gözlenmiştir. İri taneli yapının DMAB miktarıyla alakalı olduğu söylenebilir. DMAB miktarının baskın oluşu amorfluğu arttırmaktadır [21]. Şekil 5.1.'deki yüzey görüntüleri incelendiğinde nikel miktarının artmasıyla karnabahar

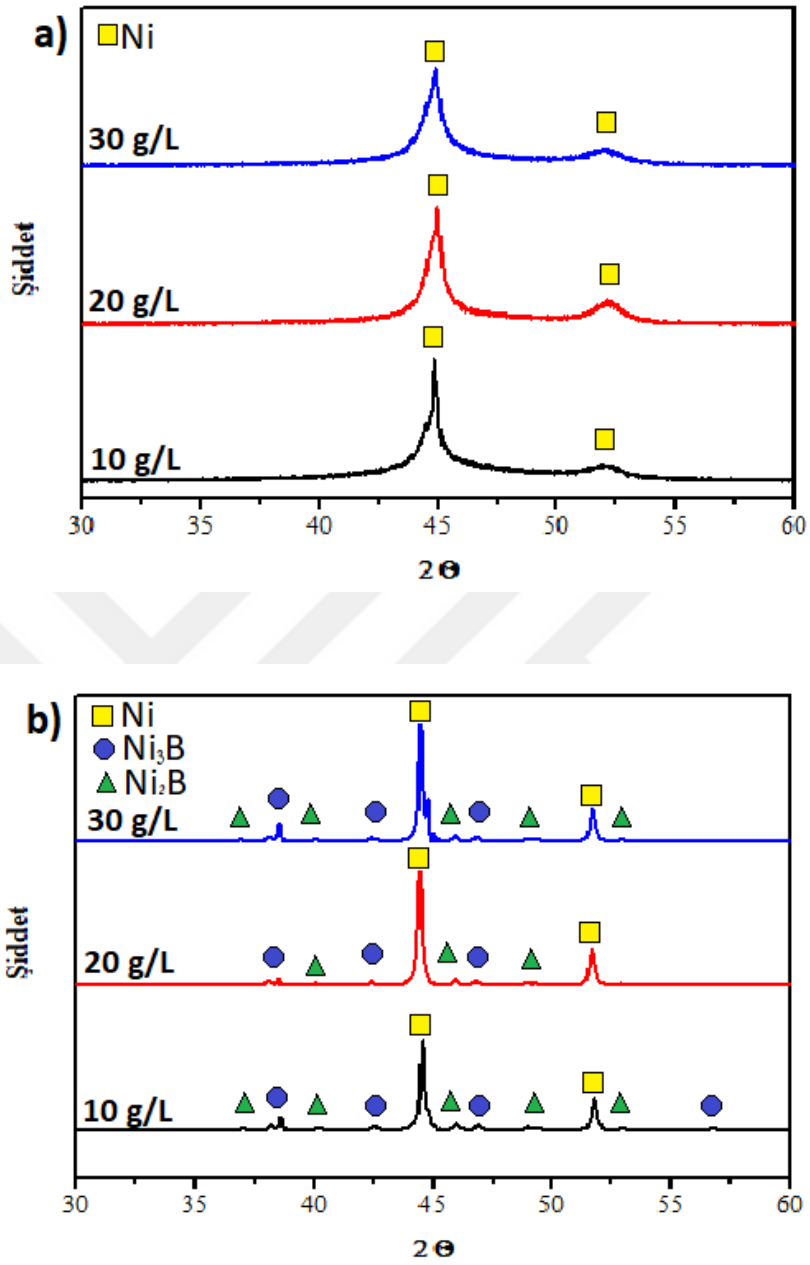
yapısı adı verilen özel morfolojik yapının oluştuğu görülmüştür. Oluşan bu morfoloji pürüzlü yapısı sayesinde yağlayıcılık görevi görürken aşınma direncini de arttırır.



Şekil 5.2. Farklı nikel konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait kesit görüntüleri a)A1, b)A2, c)A3

Şekil 5.2.'de A1, A2 ve A3 numunelerinin kesit görüntülerinin incelenmesiyle artan nikel oranının kaplama kalınlığının arttırılmasında olumlu etkiler gösterdiği görülmüştür. Akımsız kaplamalardaki temel avantajlar kaplama tabakasının homojen olarak altlık yüzeyinde biriktirilmesinin sağlanmasıdır. Bunun yanı sıra yapılan kaplamanın altlığı koruyacak şekilde olması hedeflenmektedir. Bu nedenle yapılan kaplamadaki kalınlık artışı ve homojen kesit görüntüsü önemlidir. Akımsız nikel bor kaplamalarda görülen pürüzlü yüzey yapısının artmasıyla kaplamanın aşınma direnci artmaktadır.

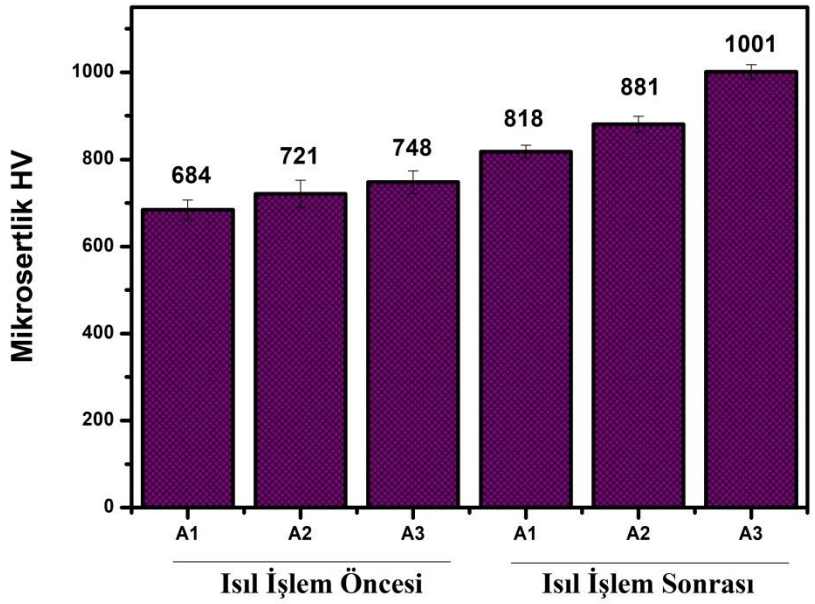
Akımsız Nikel Bor kaplamalarda nikel miktarının değişimiyle kaplama sonrası oluşan fazların saptanabilmesi için ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Numuneler 400ºC sıcaklıkta 2 saat süreyle Ar-%5 H_2 gaz ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 5.3.'te analiz sonucuna göre oluşan fazlar gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Farklı Nikel Oranlarında Akımsız Ni-B kaplamaların ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD sonuçları a)Isıl işlem öncesi, b)Isıl işlem sonrası

Şekil 5.3.'te XRD analiz sonuçları ve oluşan fazlar incelendiğinde ısıl işlem sonrasında Ni_2B,Ni_3B gibi intermetalik fazların oluştuğu görülmüştür. Nikel oranının artmasıyla piklerin şiddeti ve intermetalik faz oluşumu artmaktadır.

Şekil 5.4.'te ısıl işlem öncesi ve sonrası A1, A2 ve A3 numunelerine ait sertlik değerleri verilmiştir.

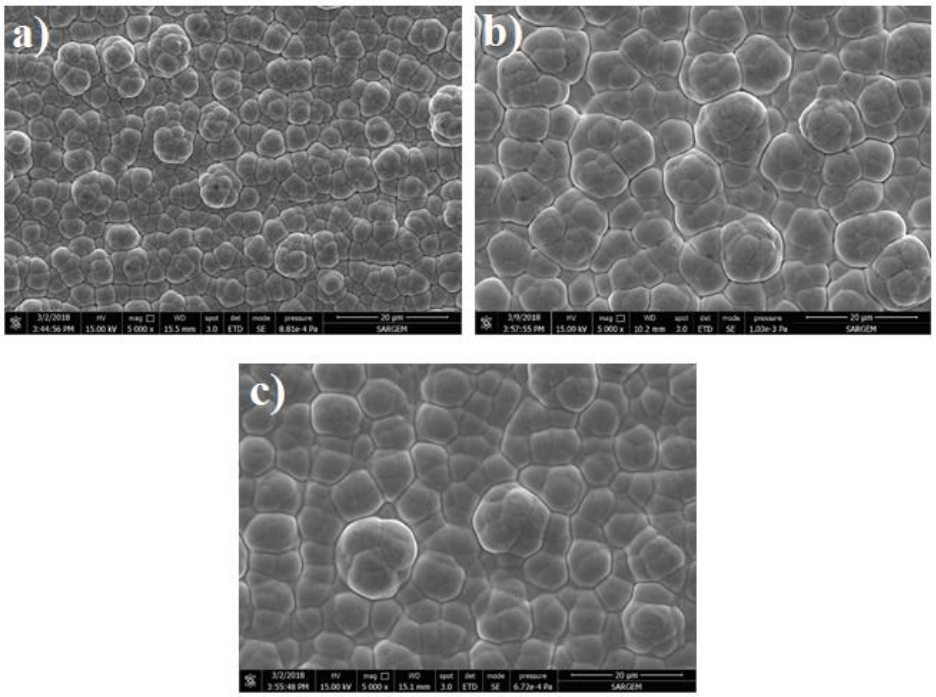


Şekil 5.4. Farklı Nikel Oranlarında Akımsız Ni-B kaplamaların ısıl işlem öncesi ve sonrası A1, A2, A3 numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.

Yapılan sertlik çalışmalarına göre Akımsız Nikel bor kaplamalarda nikel oranının artışı ve ısıl işlemin etkisiyle sertlikte artış sağlandığı görülmüştür. Nikel oranının artışıyla artan kaplama kalınlığının aynı zamanda sertlik artışına da neden olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin indirgeyici ve bor kaynağı olarak kullanılan DMAB'ın nikel miktarının artışıyla daha fazla nikeli indirgeyerek nikel bor fazlarını oluşturması olduğu düşünülmektedir. Sisteme daha fazla borun dahil olmasıyla oluşan Ni_2B, Ni_3B fazlarının artışı sertliğin artmasına neden olmuştur.

5.2. Akımsız Ni-B Kaplamalarda DMAB Konsantrasyonunun Etkisi

Akımsız Ni-B kaplamalarda kaplama banyosunda DMAB konsantrasyonun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen kaplamaların yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.5.'te verilmiştir.



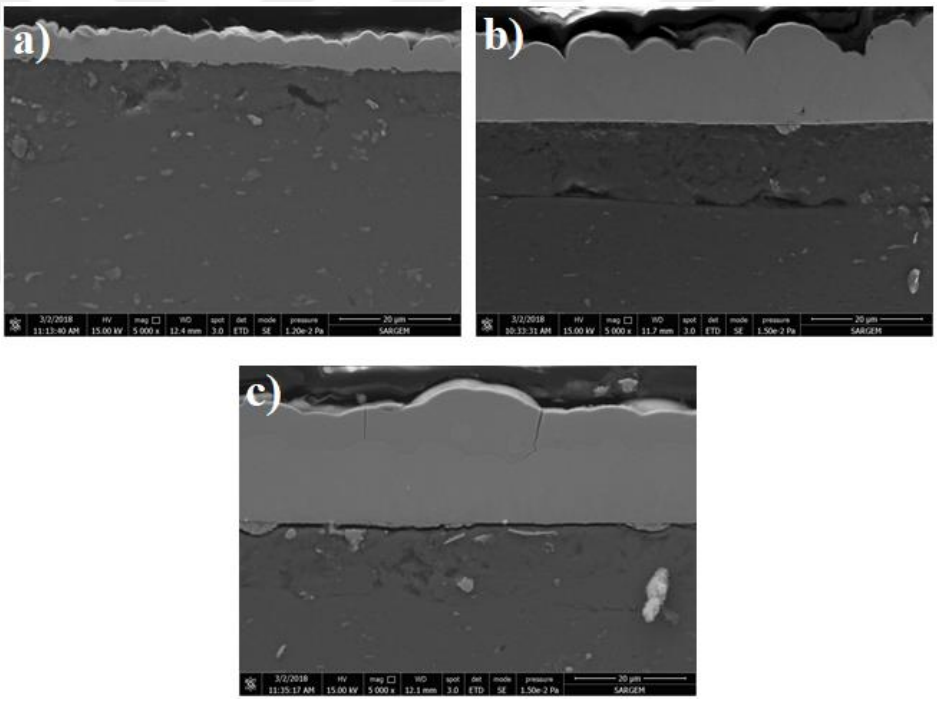
Şekil 5.5. Kaplama banyosunda farklı indirgeyici konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait yüzey görüntüleri a)B1, b)B2, c)B3

Yapılan çalışmaların yüzey morfolojileri incelendiğinde kaplama çözeltisine 1 g/L DMAB ve 3 g/L DMAB eklendiğinde nikel bor kaplamalar için genel morfolojik yapı olan karnabahar yapısı oluştuğu görülmektedir. 5 g/L DMAB ilavesi olan numunedeyse yüzey morfolojisinin değiştiği ve daha iri taneli yapı oluştuğu gözlemlenmektedir. İri taneli yapının artan DMAB miktarıyla daha amorf hale geçen kaplama yüzeyiyle alakalı olduğu söylenebilir. Sampath Kumar ve Nair' in yaptığı karakterizasyon çalışmalarına göre belli bir miktar metaloid içeren kaplamaların aşırı doymuş ve amorf yapıda olduğu söylemektedirler [21]. Yani kaplama banyosu ilave edilen DMAB miktarının artması Ni-B kaplamaya dahil olan bor miktarını arttırır. Bu da yapının amorflaşma eğilimi göstermesine neden olur. Yapılan XRD çalışmaları da bu kanıyı destekler niteliktedir. Amorflaşma eğilimi nedeniyle karnabahar yapısında görülen tane içi tane sınırımsı yapılar bor miktarının artışıyla yok olur ve bu da daha iri taneli ve noduler bir görünüm oluşmasına neden olur [22].

Artan indirgeyici miktarıyla hızlanan yükseltgenmenin ardından sistemde indirgeyicinin tükenmesi ve yeni bir katmanın oluşması söz konusudur. Bu tabaka indirgeyici miktarının artışıyla oluşan reaksiyonların hızlanması ve reaktiflerin hızla

tükenmesiyle kalın bir difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanır. Bu tabaka kolonsal büyümeyi engelleyerek daha nodüler bir yapının çekirdeklenmesine yol açar. İndirgeyici tipi olarak bor bileşiklerinin kullanıldığı kaplamalarda oluşan yüzey morfolojisi karnabahar adı verilen bir morfolojik yapıdadır. Bu kaplamalardaki morfolojik yapıda indirgeyici olarak bor hidrür kullanıldığında yapının karnabahar morfolojisinden daha nodüler bir yapıya dönüştüğü keşfedilmiştir [22][23][24][25].

İndirgeyici ajan ilavesinin kaplama kalınlığındaki etkilerini incelemek amacıyla farklı indirgeyici oranlarıyla oluşturulmuş kaplamaların kesitleri incelenmiştir. Şekil 5.6.'da 1 g/L, 3 g/L ve 5 g/L DMAB ilavesi ile oluşturulmuş kaplamaların kesit görüntüleri verilmiştir.



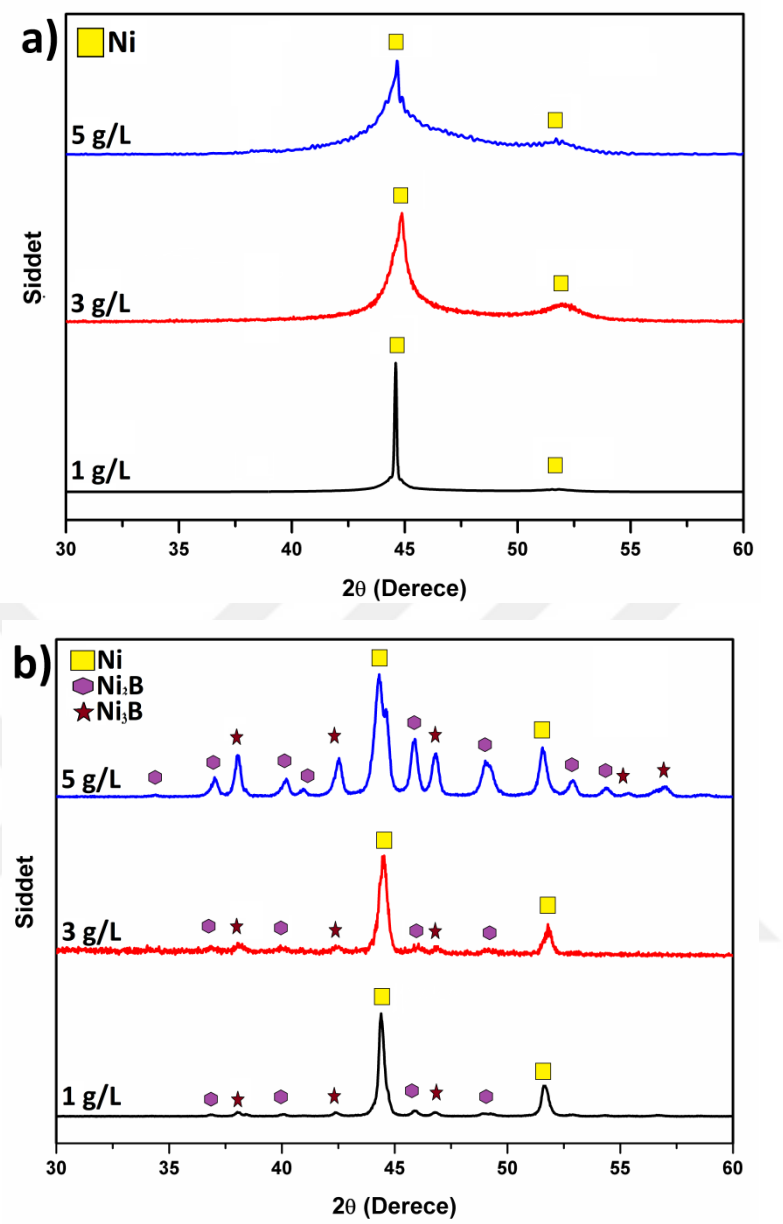
Şekil 5.6. Kaplama banyosunda farklı indirgeyici konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait kesit görüntüleri a)B1, b)B2, c)B3

Farklı indirgeyici oranlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamaların kesit görüntüleri incelendiğinde 1 g/L DMAB kullanılan banyoda yeterli indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmediği ve kaplama kalınlığının yeterli miktarda olmadığı görülmüştür. Akımsız nikel bor kaplamaların gerçekleştirilmesinde reaksiyonların oluşturulabilmesi için yeterli bor oranı ve banyo koşulları sağlanmalıdır. Yüzeyde

metal birikmesinin sağlanabilmesi için sisteme eklenen kimyasalların çözeltiye verdikleri elektron miktarı önemlidir. Mevcut kaplamalarda bor miktarının artışı serbest elektron miktarını arttıracağından reaksiyonlar gerçekleşebilir. Ayrıca DMAB oranındaki değişimler kaplama morfolojisini de etkilemektedir. Nikel bor kaplamaların kayganlaştırıcı özelliğini sağlayan karnabahar yapıları bor miktarındaki artış ve azalışlarda yok olmaktadır. 3 g/L DMAB oranında indirgeyici kullanılan kaplamalarda bu karnabahar görüntüsü en fazla olmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklarda nikel bor kaplamalarda görülen ikinci kaplama yüzeyi 5 g/L DMAB oranı çalışılan numunelerde de görülmüştür. 5 g/L DMAB kullanılan numunelerde karnabahar yapısı bozulmakta ve ikincil kaplama görüntüsü oluşmaktadır [16]. İndirgeyici oranının artması çözeltideki elektron sayısını arttırdığından kaplama için gerekli reaksiyonlar artar. Dolayısıyla kaplama kalınlığı da artmaktadır. Fakat aşırı kalınlık artışı kaplamada yüzeyden ayrılmalara neden olmaktadır. Ayrıca oluşan iki katmanlı kaplama tabakası arasındaki iç gerilmeden kaynaklı kaplamanın üst kısmında çatlaklar oluşmuştur [13].

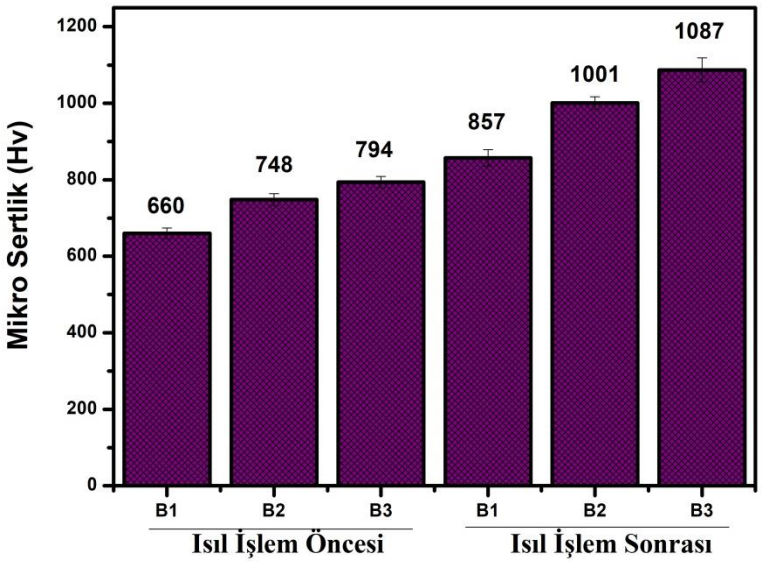
Akımsız nikel bor kaplamalarda indirgeyici miktarının artışıyla kaplama sonrası oluşan fazların saptanabilmesi için ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.7.'de analiz sonucuna göre oluşan fazlar gösterilmiştir.

Isıl işlem öncesi XRD pikleri incelendiğinde kaplamaya eklenen indirgeyici miktarı arttıkça piklerin yayvanlaştığı ve yapının daha amorf hale dönüştüğü görülmektedir. Isıl işlem sonrası XRD pikleri incelendiğinde ise yapının tamamen kristaline döndüğü görülmüştür. Her iki XRD sonucu da incelendiğinde DMAB oranındaki artışın piklere ait kolların arasında genişlemelere sebep olduğu görülmüştür. Literatürdeki birçok araştırma incelendiğinde Ni_2B ve Ni_3B'nin benzer aralıklarda pik verdiği görülmüştür. Fakat akımsız Ni B kaplamalarda termal analiz uygulamaları yapılarak faz dönüşüm sıcaklıkları saptanmıştır. Buna göre 350 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Ni_3B fazları Ni_2B fazlarına dönüşmektedir. XRD analizine göre nikele ait ana pikinin büyüme (111) ve (200) düzlemidir. XRD analizinde yer alan Ni_3B fazlarının büyüme düzlemleri sırasıyla (121), (211), (031), (040), (301)'dir [18][26][27].



Şekil 5.7. Kaplama banyosunda farklı indirgeyici konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait a)Isıl işlem öncesi ve b)Isıl işlem sonrası XRD verileri.

Isıl işlem sonrası oluşan fazlar sertlik davranışları hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olmuştur. Özellikle ısıl işlemin yapılmasıyla oluşan Ni_2B fazları sertlik artışında önemli rol oynar. Akımsız nikel bor kaplamalarda bor oranının sertlik üzerindeki etkisi araştırılmak üzere 1g/L, 3 g/L ve 5 g/L DMAB oranlarında yapılan kaplamaların kesitlerinden sertlik ölçümü yapılmıştır. Ölçülen sertlik değerlerinden oluşturulan grafik Şekil 5.8.'de verilmiştir.

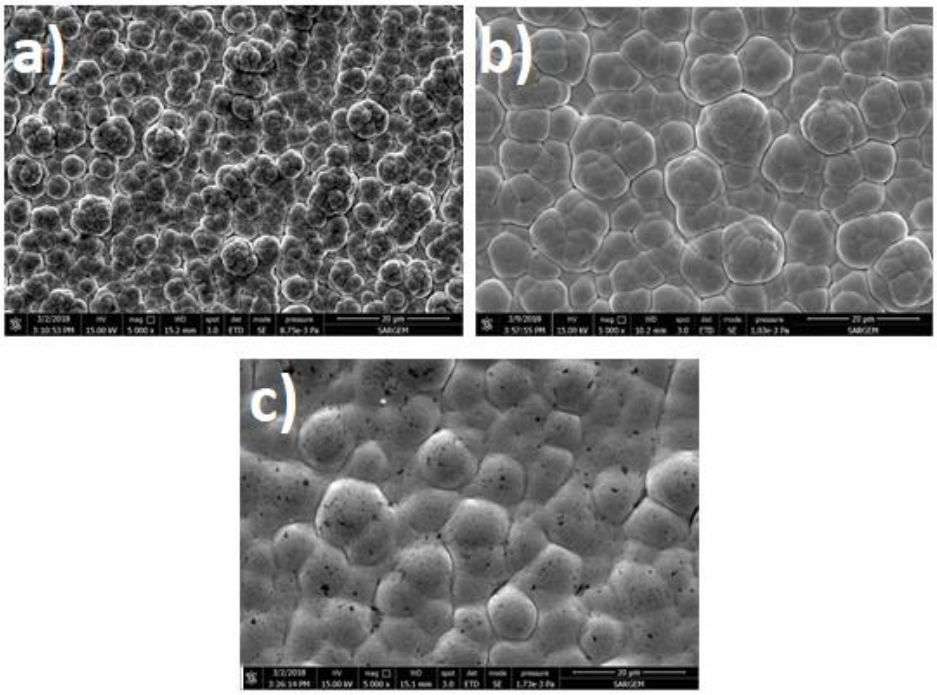


Şekil 5.8. Kaplama banyosunda farklı indirgeyici konsantrasyonlarında üretilen akımsız nikel bor kaplamalara ait Vickers mikrosertlik değerleri.

Ölçülen sertlik değerlerine göre ısıl işlemin sertliği arttırıcı etkisi görülmektedir. Bunun yanı sıra kaplamada bor miktarının arttırılması ve ardından uygulanan ısıl işlemlerin Ni_2B ve Ni_3B fazlarını arttıracağından sertlikte de artış gözlenmiştir. Bu sertlik değerleri dikkate alındığında en yüksek sertlik değerine sahip numune ısıl işlem sonrası sertliği ölçülen B3 numunesidir. Şekil 5.8. incelendiğinde özellikle ısıl işlem sonrası sertlikler DMAB artışıyla lineer olarak artmaktadır. Kaplama banyosuna ilave edilen bor miktarı arttıkça sertlikte de artış görülmektedir. Bunun sebebi ısıl işlem sonrası görülen Ni_2B ve N_3B fazlarındaki artıştır.

5.3. Akımsız Ni-B Kaplamalarda Sıcaklığının Etkisi

Akımsız Ni-B kaplamalarda kaplama banyosunda sıcaklık etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen kaplamaların yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.9.'te verilmiştir.

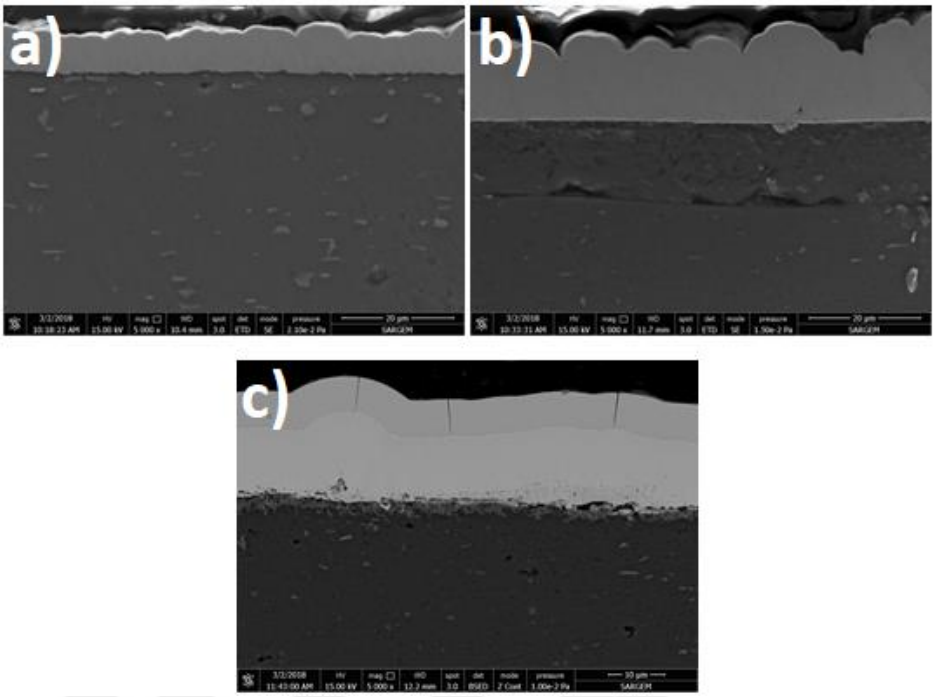


Şekil 5.9. Akımsız Ni-B kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; a)C1, b)C2, c)C3

Şekil 5.9.'daki yüzey morfolojileri incelendiğinde sıcaklık artışıyla yüzeyde belli oranda tane irileşmesi gerçekleşmiştir. Bu olay nikel bor kaplamalardaki amorflukla açıklanabilir. Sıcaklığın artışıyla oluşan gamzeli yapıdaki tane sınırlarının ortadan kalkmasıyla daha iri taneli bir yüzey oluşmuştur.

Yapılan çalışmalarda akımsız nikel bor kaplamaların yüzey morfolojilerinin sıcaklık artışıyla değiştiği gözlemlenmiştir. Akımsız nikel bor kaplamalarda kullanılan indirgeyici sıcaklık seçiminde önemli bir etkendir. Çalışmalarımızda indirgeyici olarak kullanılan DMAB çalışma sıcaklığını kısıtlı alana çekmektedir. Yapılan çalışmalarda 80^0C ve sonrasında numune yüzeyi bozulmakta ve banyo bileşenleri yüzeyi korozyona uğratıcı etkiler sergilemektedir. Kaplama sıcaklığının yükselmesiyle yüzeyde oluşan yüzey oyukları artmakta ve sıcaklık artışıyla nikel kaynağından (nikel sülfat) çözeltiye geçen sülfat iyonları yüzeye saldırarak kaplama yapısını bozmaktadır.

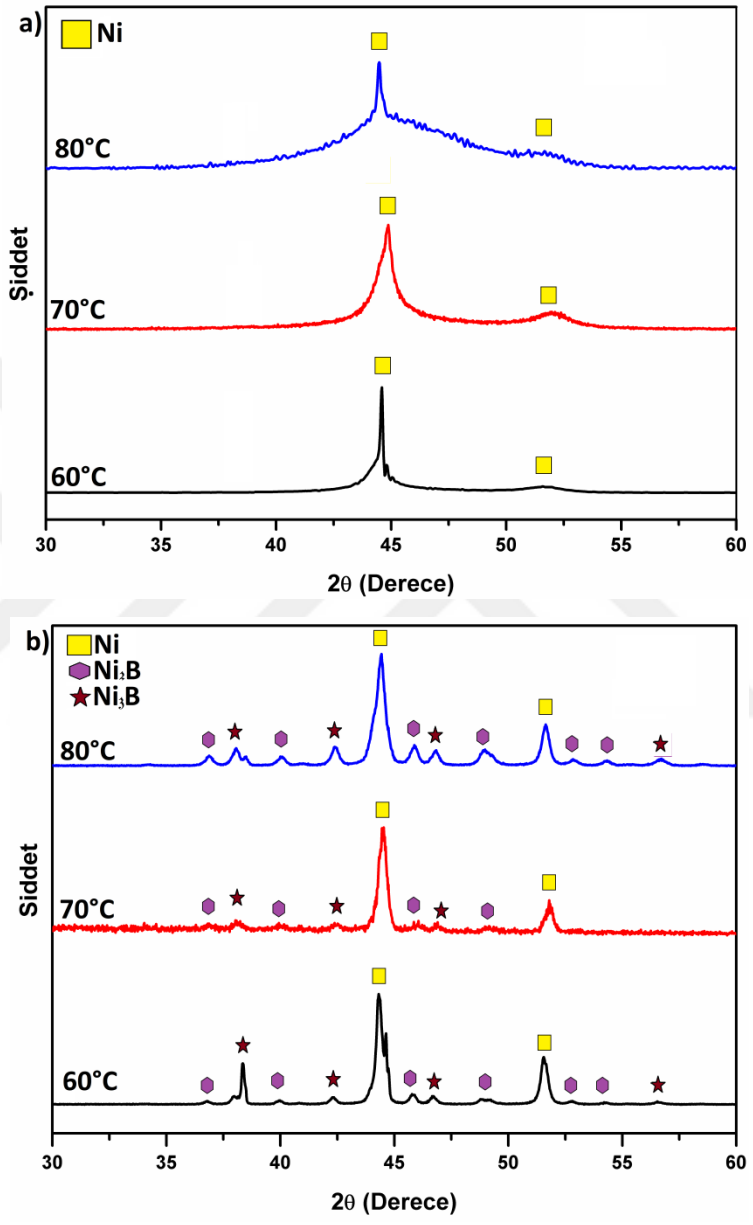
Şekil 5.10.'da farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait kesit SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.10. Akımsız Ni-B kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait kesit görüntüleri a)C1, b)C2, c)C3

Akımsız nikel bor kaplamalarda en belirgin morfolojik özelliklerinden bir tanesi karnabahar yapısıyla oluşan kolonsal büyümelerin gerçekleşmesiyle yüzeyde oluşan pürüzlü yapıdır. Bu pürüzlü yapı yağlayıcılık özelliği sağlayarak daha iyi aşınma özelliklerine sahip olmaktadır [15][17][18][19]. Özellikle 60^0C ve 70^0C sıcaklıklarında karnabahar yapısı gözlenmektedir. Bu sıcaklıklardan sonra taneler daha granüler bir yapıya bürünmektedirler. Sıcaklığın artmasıyla kesit görüntülerinde görüldüğü gibi kalınlık artmakta aynı zamanda aşınma özelliklerini iyileştiren pürüzlü yapı kaybolmaktadır. Aynı zamanda sıcaklığın artışıyla kaplamada oluşan mikro çatlaklar birleşerek daha büyük çatlaklara yol açmaktadırlar. Kesit görüntüleri incelendiğinde 70 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kaplamada dubleks kaplamalardakinin benzeri 2. kaplama kalınlığı görüntüsü oluşmaktadır. Akımsız nikel bor kaplamalardaki kolonsal yapının oluşumu banyo içeriğindeki reaktiflerin difüzyonuyla ilişkilidir. Banyodaki bazı reaktifler tükenince kaplamanın bitişiğinde yoğun bir difüzyon tabakası oluşur. Bu da kolonsal büyümeyi yavaşlatırken yeni bir tabakanın indirgenmesine neden olmaktadır [23]. 70 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kolonsal yapıda bozulmalar oluşmuş ve yeni bir tabaka birikmiştir. [13].

Akımsız Nikel Bor kaplamalarda sıcaklık değişimiyle kaplama sonrası oluşan fazların saptanabilmesi için ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.11.'de analiz sonucuna göre oluşan fazlar gösterilmiştir.

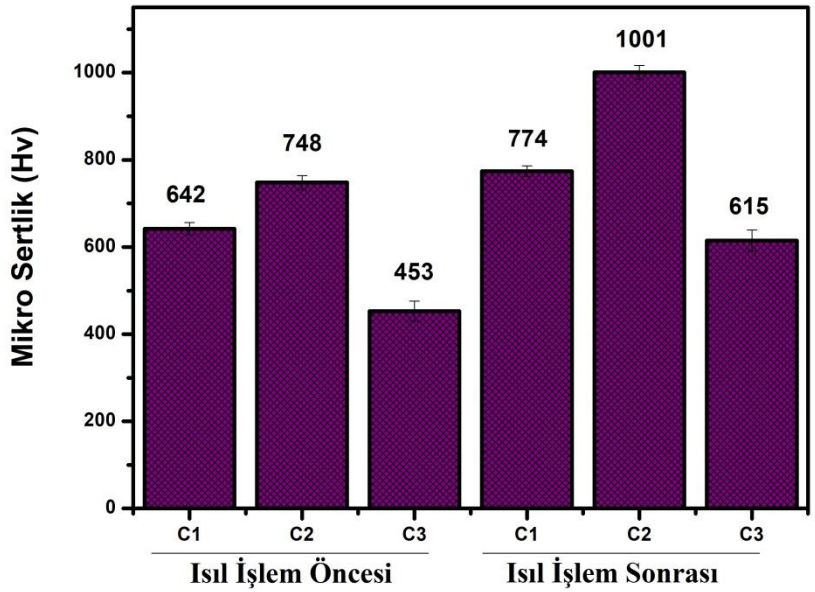


Şekil 5.11. Akımsız Ni-B kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait a) ısıl işlem öncesi ve b) ısıl işlem sonrası XRD verileri

Isıl işlem öncesi XRD verileri karşılaştırıldığında sıcaklık artışıyla nikel bor kaplamalarda daha amorf bir yapının oluştuğu ve piklerin yayvanlaştığı görülmüştür. Isıl işlem sonrasındaysa nikel bor kaplamada faz dönüşümleri oluşmuş ve Ni_2B, Ni_3B

gibi fazlar oluşmuştur. Sıcaklıktaki artışla oluşan bu piklerin şiddetleri artış göstermiştir. Nikel kaplamalarda kaplama sıcaklığının artması ve ısıl işlem (111), (200) ve (121) düzlemlerinin dışında (211), (031), (040), (301) düzlemlerinde de büyümelerin oluşmasına neden olmuştur.

Sıcaklığın akımsız nikel bor kaplamalar üzerindeki etkileri incelenmek üzere 60^0C, 70^0C ve 80^0C'lerde yapılan kaplamalarda sertlik ölçümü yapılmıştır. Sertlik ölçümleri yapılan numunelerin ısıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri Şekil 5.12.'de verilmiştir.

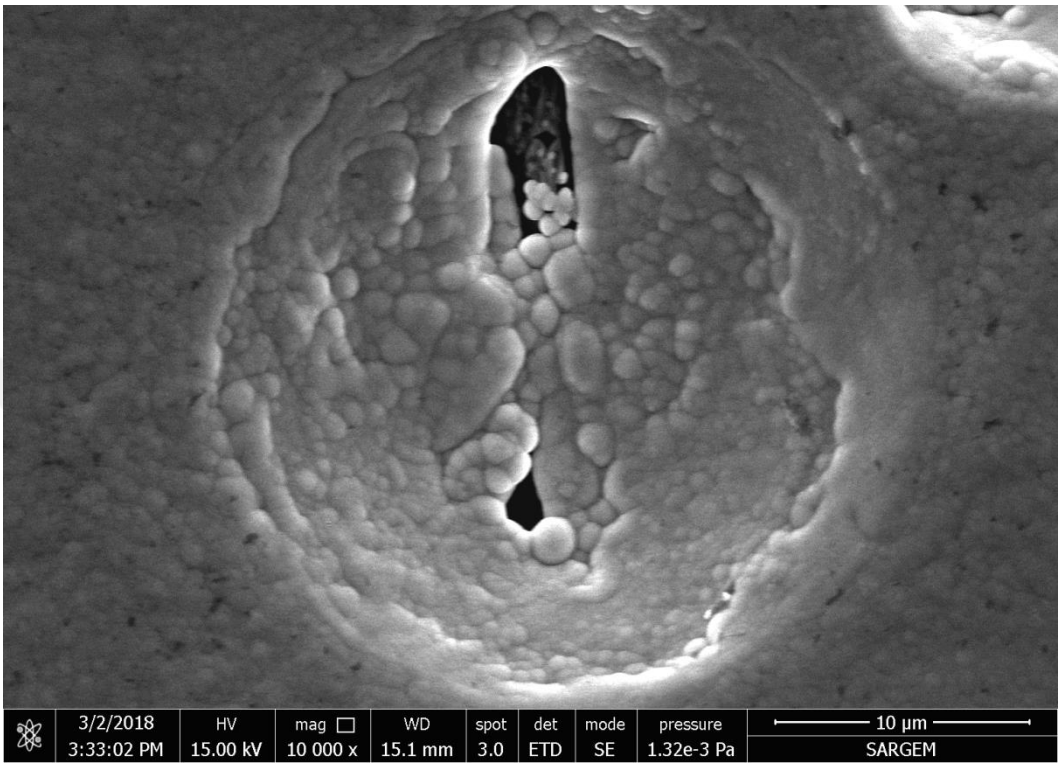


Şekil 5.12. Akımsız Nikel bor kaplamalarda farklı sıcaklıkların mikrosertlik üzerindeki etkisi

Yapılan Sertlik çalışmalarına göre Nikel bor kaplamalarda sıcaklığın artışıyla bir miktar artış olmakta ve sıcaklığın artışı devam ettikçe sertlik değerleri düşmektedir. maksimum sertlik değeri C2 numunesinin ısıl işlemli halinde görülmüştür. Bunun sebebinin nikel bor kaplamaların oluşumu sırasında sıcaklığın yükselmesiyle artan kaplama hızının sonucu olarak kendiliğinden oluşan üst katmanın olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca sıcaklığın yükselmesiyle kaplama yüzeyinde oluşan kuyu şeklindeki dengesiz yapılar kaplama sertliğinde düşüşlere neden olmaktadır. Kuyu şeklindeki bu

yapıların kesitten sertlik alınması sırasında boşluk gibi davrandığı ve bu nedenle sertlik değerini düşürdüğü düşünülmektedir. Yüzey görüntülerinde de pitting gibi görünen bu yapıların yakın görüntüsü Şekil 5.13.'de verilmiştir.



Şekil 5.13. C3 numunesine ait yüksek büyümede SEM görüntüsü

Şekil 5.13.'te görülen çukur yapılar kesitte boşluklar oluşturduğundan sertliği düşürücü yönde etkiler yapmaktadır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Akımsız Ni-B kaplama banyosu içerisinde kaplamaların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda Nikel konsantrasyonunun etkisi, DMAB (indirgeyici ve bor kaynağı) konsantrasyonu ve kaplama banyo sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Yapılan kaplamalar gösteriyor ki akımsız kaplama yöntemiyle alüminyum altlık üzerine nikel bor kaplamaların yapılabilmesi mümkündür.

Nikel oranındaki artışla kaplama reaksiyonlarının artması ve DMAB'ın indirgeyebileceği metal iyonlarının artışı bize daha fazla Ni_2B, Ni_3B gibi intermetalik fazlarında artacağını dolayısıyla daha sert ve daha yüksek aşınma direncine sahip yüzeylerin oluşacağını göstermektedir. Elektrolitteki Nikel oranının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde artış olmaktadır. Kaplama kalınlıkları nikel sülfat oranına göre sırasıyla 8,40 µm, 9,57 µm ve 12,25 µm olarak ölçülmüştür. Isıl işlem öncesi sertlik değerleri sırasıyla 684, 721 ve 748 Hv iken, ısıl işlem sonrası sertlik değerleri 818, 881 ve 1001 Hv olarak ölçülmüştür.

DMAB konsantrasyonunun etkisi incelenen çalışmalar sonucunda daha fazla indirgeme söz konusu olduğundan artan konsantrasyonla birlikte kaplama tabakasının kalınlıkları artmıştır. Yine benzer şekilde artan DMAB konsantrasyonu ile %B içeriğide artırak yüzey morfolojisinde değişime neden olmuştur. Kaplama kalınlıkları sırasıyla 6,529 µm, 12,25 µm ve 17,32 µm olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrası intermetalik fazların (Ni_2B, Ni_3B) oluşumuna bağlı olarak sertlik değerlerinde artışlar söz konusu olmuştur. Isıl işlem öncesi sertlik değerleri sırasıyla 660 Hv, 748 Hv ve 794 Hv iken, ısıl işlem sonrası sertlik değerleri 857 Hv, 1001 Hv ve 1087 Hv olarak ölçülmüştür.

Sıcaklığın etkisi incelenen Ni-B kaplama çalışmalarında ise artan sıcaklığa bağlı olarak sertlik ve kaplama kalınlıkları faklılık göstermekte olup, optimum sıcaklığın 70 ^{0}C olduğu tespit edilmiştir. Yapılan kaplamalar sonrasında kaplama kalınlıkları 6,908 µm, 12,25 µm ve 16,67 µm olarak ölçülmüştür. Isıl işlem öncesi sertlik değerleri sırasıyla 642 Hv, 748 Hv ve 453 Hv iken, ısıl işlem sonrası sertlik değerleri 774 Hv, 1001 Hv ve 615 Hv olarak ölçülmüştür. Sertlikteki düşüşün nedeni yüksek sıcaklıklarda sülfat iyonlarının oluşturduğu korozif etkilerden dolayı yüzeyde oluşan küçük deliklerdir.

Alüminyum altlık üzerine uygulanan akımsız Ni-B kaplama banyoları ve oluşan kaplamaların özellikleri, çevreye zararlı krom banyolarının yerini alabilecek potansiyele sahiptir ve gelişmelere açıktır. Akımsız Ni-B kaplamaların krom kaplamaların yerine geçmesiyle toksik etkilere sebebiyet vermeyen ve aynı zamanda istenilen mekanik özelliklere ulaşabilen bir koruma tabakası elde edileceği görülmüştür.

6.2. Öneriler

Alüminyum altlık üzerine başarıyla kaplanan nikel bor kaplamaların farklı altlıklar üzerinde denenmesiyle yüksek mekanik özelliklere sahip yeni yüzeyler üretilebilmesi mümkündür.

Akımsız nikel bor kaplama banyolarında kullanılabilecek bir diğer indirgeyici olan bor hidrür ile kaplamalar alüminyum altlıklar üzerinde denenerek kaplama yüzey morfolojisinin incelenmesi gelecekte çalışılabilecek bir konudur. Oluşan kaplamaların sertliklerinin DMAB kullanılan banyolardan üretilen numunelerle karşılaştırılması sonrasında bu iki nikel bor kaplamasının çevreye zararlı hegzagonal krom kaplamalara alternatif olarak kullanılması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Mallory, J. B., Gleen O., Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals and Applications, 1st editio. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.

[2] Parkinson, R., Properties and Applications of Electroless Nickel, Nickel Dev. Inst. Publ., p. 33, 1997.

[3] Çam, E., Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.

[4] Sahoo, P., and Das, S. K., Tribology of electroless nickel coatings - A review, Mater. Des., vol. 32, no. 4, pp. 1760–1775, 2011.

[5] Kanani, N., Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice. Elsevier, 2004.

[6] Kılıçarslan, A., Toptan, F., Kerti, I., Akımsız Nikel Kaplama Yöntemi ve Seramik Partiküllerine Uygulanması, Teknik Yazı.
www.metalurji.org.tr/dergi/dergi154/d154_3337.pdf
Erişim Tarihi: 10.03.2018.

[7] Macit, Ş., Investigating and Development of Electroless Plating Catalyst and Activation Solution in Electroplating Industry, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2017.

[8] Caswell, Electroplating 101 Metal Anodizing Plating

[9] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review, Journal of Alloys and Compounds, vol. 571. pp. 183–204, 2013.

[10] Brenner, A., Riddell, G., E., Nickel plating on steel by chemical reduction, J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)., vol. 37, no. 1, p. 31, 1946.

[11] Vitry, V., Bonin, L., Formation and characterization of multilayers borohydride and hypophosphite reduced electroless nickel deposits, Electrochim. Acta, 2017.

[12] Sarpün, A., Akımsız nikel kaplama tekniğinde banyo tiplerinin etkisinin araştırılması," Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.

[13] Gökçe, D., Akımsız Nikel Fosfor/nikel Bor Dubleks Kaplamaların Korozyon Ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.

[14] Graef, G., Anderson, K., Groza, J., Palazoglu, A., Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy, Mater. Sci. Eng. B, vol. 41, no. 2, pp. 253–257, 1996.

[15] Aydeniz, A., I., Göksenli, A., Dil, G., Muhaffel, F., Calli, C., Yüksel, B., Electroless Ni-B-W coatings for improving hardness, wear and corrosion resistance, Mater. Tehnol., vol. 47, no. 6, pp. 803–806, 2013.

[16] Anık, M., Körpe, E., Baksan, B., Isıl işlemin akımsız ni-b kaplamanın mikro-yapısına, korozyon direncine ve sertliğine etkis,, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXII, Sayı:2, 2009

[17] Das, S., K., Prasamta, S., A parametric investigation of the friction performance of electroless Ni-B coatings, Lubr. Sci., vol. 23, pp. 81–97, 2011.

[18] Vitry, V., Kanta, A., F., Delaunois, F., Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings, Surf. Coatings Technol., vol. 206, no. 7, pp. 1879–1885, 2011.

[19] Srinivasan, K., N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P., R., John, S., Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications, Surf. Eng., vol. 26, no. 3, pp. 153–158, 2010.

[20] Delaunois, F., Petitjean, J., P., Lienard, P., Jacob-Duliere, M., Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys, Surface and Coatings Technology 124 (2000) 201–209.

[21] Sampath, Kumar, P., Kesavan, Nair, P., Studies on crystallization of electroless NiP deposits, J. Mater. Process. Technol., vol. 56, no. 1–4, pp. 511–520, 1996.

[22] Baskaran, I., Kumar, R., S., Sankara Narayanan, T., S., N., Stephen, A., Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties, Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issue 24, 1 August 2006, Pages 6888-6894.

[23] Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., Cobley, A.J., Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings, Ultrasonics 77 (2017).

[24] Li, H., Li, H., Dai, W., Qiao, M., Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity Applied Catalysis A: General, Volume 238, Issue 1, 8 January 2003, Pages 119-130.

[25] Ogihara, H., Udagawa, K., Saji, T., Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni–B alloy films, Surface and Coatings Technology, Volume 206, Issues 11–12, 15 February 2012, Pages 2933-2940.

[26] Anik, M., Körpe, E., Şen, E. Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1718–1727.

[27] Chiba, A., Haijima, H., Wu, W.C., Effect of sonication on the electroless Ni–B deposited powder from acid bath, Ultrasonics 42 (2004) 617–620.

ÖZGEÇMİŞ

Seda ULU, 26/11/1991 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümündeki eğitimine başladı. 2015 yılında mezuniyetinin hemen ardından Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi İmalat Mühendisliğinde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya üniversitesi ve Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitelerinde yüksek lisans eğitimi devam etmektedir.