AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE AKIMSIZ Ni-B, Ni-P/Ni-B VE Ni-B/Ni-P KAPLAMALARIN ETKİSİ

Ferda MİNDİVAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE AKIMSIZ Ni-B, Ni-P/Ni-B VE Ni-B/Ni-P KAPLAMALARIN ETKİSİ

Ferda MİNDİVAN
0000-0002-6046-2456

Prof. Dr. Ali BAYRAM
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE AKIMSIZ Ni-B, Ni-P/Ni-B VE Ni-B/Ni-P KAPLAMALARIN ETKİSİ

Ferda MİNDİVAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRAM

AISI 316L östenitik paslanmaz çelikler, birçok çözelti ortamında yüksek korozyon dirençleri nedeniyle farklı endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük sertlikleri ve düşük aşınma dirençleri endüstriyel uygulamalar için dezavantajlı özellikleridir. Geleneksel nitrürleme ve ısıl işlem prosesleri ile sertlik ve aşınma direnci özellikleri iyileştirilmesine rağmen çözelti ortamlarında klorür iyonu saldırısından çok hızlı etkilenmeleri nedeniyle genellikle korozyon dirençleri azalmaktadır. Akımsız nikel alaşım kaplamaların sert, aşınmaya ve korozyona dirençli bir yüzey sağladığı bilinmektedir. Bu yüzden mevcut çalışmada, tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P ile kaplanmış 316L'nin kuru ve %0,9 NaCl çözelti ortamlarında aşınma, korozyon ve tribokorozyon davranışlarının, kaplanmamış 316L ile karşılaştırılarak incelemesi amaçlanmıştır. XRD analizi sonuçları ile kaplamaların kristal ve amorf yapı karışımına sahip olduğu belirlenmiştir. Optik mikroskop kesit görüntüleri kaplamaların ara yüzeylerinin homojen ve tabakalar arasında iyi bir uyum sağlandığını göstermiştir. Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamaların en yüksek sertlik ve yüzey pürüzlülüğü değerleri gösterdikleri tespit edilmiştir. Yüksek sertliğinden dolayı Ni-B kaplama, 316L ve diğer dubleks kaplamalara kıyasla kuru ve korozif aşınma ortamlarında en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerine sahip olmuştur. Ni-B kaplamanın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ise plastik deformasyona karşı direnci artırdığı ve temas yüzeyleri arasındaki yapışmayı engellediğini göstermiştir. En yüksek korozyon potansiyeline sahip kaplama Ni-P/Ni-B olmasına rağmen Ni-B kaplama bu kaplamaya yakın korozyon özellikleri sergilemiştir. Tüm test sonuçları mekanik etkinin korozyondan daha baskın olduğunu göstermiştir. Bu yüzden mekanik (aşınma) ve kimyasal (korozyon) işlemlerin bir arada olduğu proseslerde 316L çelik için Ni-B kaplama kullanılması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AISI 316L, Akımsız Kaplama, Korozyon, Tribokorozyon, Aşınma

2021, vii + 62 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECT OF ELECTROLESS Ni-B, Ni-P/Ni-B VE Ni-B/Ni-P COATINGS ON SURFACE PROPERTIES OF AISI 316L STAINLESS STEEL

Ferda MİNDİVAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali BAYRAM

The AISI 316L austenitic stainless steels are widely used in different industrial areas due to its very high corrosion resistance in many aqueous environments. However, their low hardness and low wear resistance are disadvantageous properties for possible industrial applications. Conventional nitriding and heat treatment processes improves the low hardness and wear resistance, but generally decreases the corrosion resistance due to affected very quickly from attack of chloride ion in aqueous solution. Electroless nickel alloy coatings are known for providing a hard, wear and corrosion resistant surface. Thus, the present study aimed to investigate the wear, corrosion and tribocorrosion behaviours of single layer Ni-B and duplex Ni-P/Ni-B and Ni-B/Ni-P coated on 316L steel in comparison with untreated 316L steel in dry and 0,9 wt.% NaCl solution environments. It was determined that the coatings had a mixture of crystal and amorphous structures with the results of XRD analysis. OM observations of cross-section showed that the duplex interfaces on the 316L were uniform and the compatibility between the layers were good. The coatings reached the highest hardness and surface roughness values by deposition of the Ni-B and Ni-P/Ni-B coatings. Ni-B coating due to its high hardness had the lowest wear volume and wear rate values in dry and corrosive wear environments compared to untreated 316L and other duplex coatings. SEM images of the Ni-B coating showed that it increased the resistance to plastic deformation and prevented the adhesion between the contact surfaces. Although the Ni-P/Ni-B coating had the highest corrosion potential, the Ni-B coating exhibited similar corrosion properties with this coating. All test results showed that the mechanical effect was more dominant than corrosion effect. The use of Ni-B can be suggested instead of duplex coatings for 316L steel in synergistic combination of mechanical (wear) and chemical (corrosion) processes.

Key words: AISI 316L, Electroless Coating, Corrosion, Tribocorrosion, Wear

2021, vii + 62 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırmanın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Bayram'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanaklarını ve desteğini her daim esirgemeyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Makine Mühendisliği öğretim üyesi ve sevgili eşim Prof. Dr. Harun Mindivan' a,

Yüksek lisans ders aşamasında ve tez aşamasında yardımlarını ve güler yüzünü esirgemeyen Uludağ Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü Arş. Gör. Gözde Rabia AKTAŞ ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Biyomühendislik öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan Çağlayan' a

Bugüne kadar hep yanımda olan kardeşim Ferhat Önder Gürtekin' e ve sabırla her daim beni bekleyen oğlum Yusuf Emir Mindivan ve kızım Dilara Mindivan' a teşekkürlerimi sunarım.

Ferda MİNDİVAN

11/02/2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar 3
2.1.1. Saf nikel ve siyah nikel kaplamalar 6
2.1.2. Akımsız nikel alaşımlı kaplamalar 7
2.1.3. Akımsız nikel kompozit kaplamalar 7
2.1.4. Akımsız nikel nano kaplamalar 7
2.2. Akımsız Nikel-Fosfor (Ni-P) Alaşım Kaplamalar 8
2.2.1. Akımsız Ni-P kaplamaların aşınma ve sertlik özellikleri 9
2.2.2. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon özellikleri 9
2.2.3. Akımsız Ni-P kaplamaların tribokorozyon özellikleri 10
2.3. Akımsız Nikel-Bor (Ni-B) Alaşım Kaplamalar 10
2.3.1. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma ve sertlik özellikleri 13
2.3.2. Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon özellikleri 14
2.4. Akımsız Dubleks Kaplamalar 15
2.5. AISI 316L Östenitik Paslanmaz Çelik 16
2.6. Kaynak Araştırması 18
3. MATERYAL ve YÖNTEM 24
3.1. Materyal 24
3.2. Yöntem 24
3.3. Karakterizasyon 27
3.3.1. Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları 27
3.3.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) çalışmaları 27
3.3.3. Mikrosertlik ölçümleri 27
3.3.4. Aşınma deneyleri 27
3.3.5. Elektrolitik korozyon deneyleri 28
3.3.6. Tribokorozyon deneyleri 29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 30
4.1. Kaplamaların Yüzey Analizleri 30
4.2. Kaplamaların Kesit Analizleri 36
4.3. Kaplamaların XRD Analizleri 38
4.4. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülükleri 39
4.5. Kaplamaların Sertlik Sonuçları 40
4.6. Kaplamaların Kuru Aşınma Sonuçları 41
4.7. Kaplamaların Elektrolitik Korozyon Sonuçları 46
4.8. Kaplamaların Tribokorozyon Sonuçları 51
5. SONUÇ 56
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
μ	Sürtünme katsayısı
μm	Mikrometre
γ	Östenit
°C	Celsius derece
%	Yüzde

Kısaltmalar	**Açıklama**
HV	Vickers sertlik
Ni	Nikel
P	Fosfor
B	Bor
Fe	Demir
Al_2O_3	Alümina
DC	Elektrolitik Ni kaplama
OCP	Açık potansiyel çevrim
XRD	X-ışını difraksiyonu
OM	Optik mikroskop
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre
Ağ.	Ağırlıkça
dev.	Devir
s.	Saniye
dk.	Dakika
mV	Milivolt
A	Amper

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Tipik akımsız Ni kaplama banyo örneği 3
Şekil 2.2. Akımsız Ni-B kaplamaların SEM kesit ve yüzey görüntüleri, (a) ve (c) düşük bor içerikli, (b) ve (d) yüksek bor içerikli 12
Şekil 3.1. 316L ve kaplamaların genel görüntüleri 27
Şekil 4.1. Akımsız Ni-B kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS yüzey haritalama analizi (e) 31
Şekil 4.2. Akımsız Ni-P/Ni-B kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS yüzey haritalama analizi (e) 33
Şekil 4.3. Akımsız Ni-B/Ni-P kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS yüzey haritalama analizi (e) 35
Şekil 4.4. Kaplamaların kesit görüntüleri Ni-B (a-b), Ni-P/Ni-B (c-d), Ni-B/Ni-P (e-f) 37
Şekil 4.5. 316L paslanmaz çelik altlığın XRD paterni 38
Şekil 4.6. Akımsız tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni–P/Ni–B ve Ni–B/Ni–P kaplamaların XRD paternleri 39
Şekil 4.7. 316L ve kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri 40
Şekil 4.8. 316L ve kaplamaların kuru ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi 41
Şekil 4.9. 316L ve kaplamaların kuru ortam aşınma yüzeylerinin SEM ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri (316L (a-c), Ni-B (d-f), Ni-P/Ni-B (g-ı), Ni-B/Ni-P (i-k)) 45
Şekil 4.10. 316L ve kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 47
Şekil 4.11. 316L ve kaplamalara ait açık devre potansiyeli grafiği 48
Şekil 4.12. 316L ve kaplamaların korozyon yüzeyleri (316L (a-b), Ni-B (c-d), Ni-P/Ni-B (e-f), Ni-B/Ni-P (g-h)). 50
Şekil 4.13. 316L ve kaplamaların tribokorozyon testinden elde edilen zamana bağlı OCP değerleri 52
Şekil 4.14. 316L ve kaplamaların korozif ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi 53
Şekil 4.15. 316L ve kaplamaların korozif ortam aşınma yüzeylerinin SEM ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri (316L (a-c), Ni-B (d-f), Ni-P/Ni-B (g-ı), Ni-B/Ni-P (j-l)) 55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. 316L Paslanmaz çelik malzemenin kimyasal bileşimi 24
Çizelge 3.2. Elektrolitik Ni kaplama banyosu ve kaplama koşulları 25
Çizelge 3.3. Akımsız Ni-B kaplama banyosu ve kaplama koşulları 26
Çizelge 3.4. Kuru aşınma deney şartları 28
Çizelge 4.1. EDS analizinden elde edilen akımsız kaplamaların kimyasal bileşimleri .. 33
Çizelge 4.2. 316L ve kaplamaların mikrosertlik değerleri 40
Çizelge 4.3. 316L ve kaplamaların kuru ortam aşınma hacimleri ve aşınma hızları 42
Çizelge 4.4. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli, korozyon akım yoğunluk değerleri ve korozyon hızı değerleri 47
Çizelge 4.5. 316L ve kaplamaların korozif ortam aşınma hacimleri ve aşınma hızları . 54

1. GİRİŞ

Aşınma ve korozyonun üstesinden gelmek, birçok mühendislik uygulamalarında çelik üreticilerinin karşılaştığı eski ve iyi bilinen bir problemdir. Bu nedenle çelik üreticileri servis koşullarında çeliklerin hem aşınma hem de korozyon özelliklerini iyileştirmek için çeşitli yöntemler uygulamaktadır. Parçanın tümünü aşınma ve korozyona dirençli özel malzemelerden imal edilmesi bu pahalı bir yöntemdir. Ancak, aşınma ve korozyonun yüzey hasarları olmasından dolayı uygun bir yüzey modifikasyon tekniği ile çeliklerin servis ömrü hem düşük maliyet hem de seri üretim kolaylığı ile uzatılmaktadır. Son yıllarda çelik yüzeyleri akımsız kaplama işlemine tabi tutularak yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Brenner & Riddell'e (1946) başlayan akımsız kaplama teknolojisi kontrollü bir kimyasal indirgeme reaksiyonu ile otokatalitik olarak gerçekleşen bir prosestir (Agarwala ve Agarwala 2003). Yani kaplama banyosunun içerisinde akım sağlayan indirgeyici bir maddenin oksidasyonu ile gerçekleşmektedir. Bu tür kaplamalarda elektrot kullanılmadığı için metal yüzeyinde çekirdeklenme başladıktan sonra otokatalitik bir reaksiyon sonucunda metal biriktirme işlemi gerçekleşmektedir. Ayrıca akımsız kaplama yöntemi, altlık malzemesinin şekil ve boyutundan bağımsız olarak, sadece düz yüzeyler değil karmaşık şekilli parçaların hatta partiküllerin bile kaplanmasında kullanılmaktadır. Yalnızca kaplanacak yüzeyin uygun bir ön işlem görmesi sayesinde homojen bir yüzey kaplamasını başarılı şekilde sağlanmaktadır (Loto 2016). Akımsız kaplamalar benzersiz fizikokimyasal ve mekanik özelliklerinin yanında;

- Homojenlik
- Mükemmel korozyon direnci
- Aşınma direnci
- Lehimlenebilirlik
- Yüksek sertlik
- Amorf, mikrokristalin biriktirme
- Düşük sürtünme katsayısı

gibi akımsız kaplamaları kullanılabilir kılan üstün özelliklere sahiptirler. Elektronik, petrol ve gaz, kimya, otomotiv endüstrilerinde kullanılan akımsız kaplamanın çoğu uygulaması aşınma ve korozyon direncine dayanmaktadır. Bununla birlikte, lüminesans gibi karakteristik özellik sağlamaları da onları savunma sanayi ve havacılık gibi

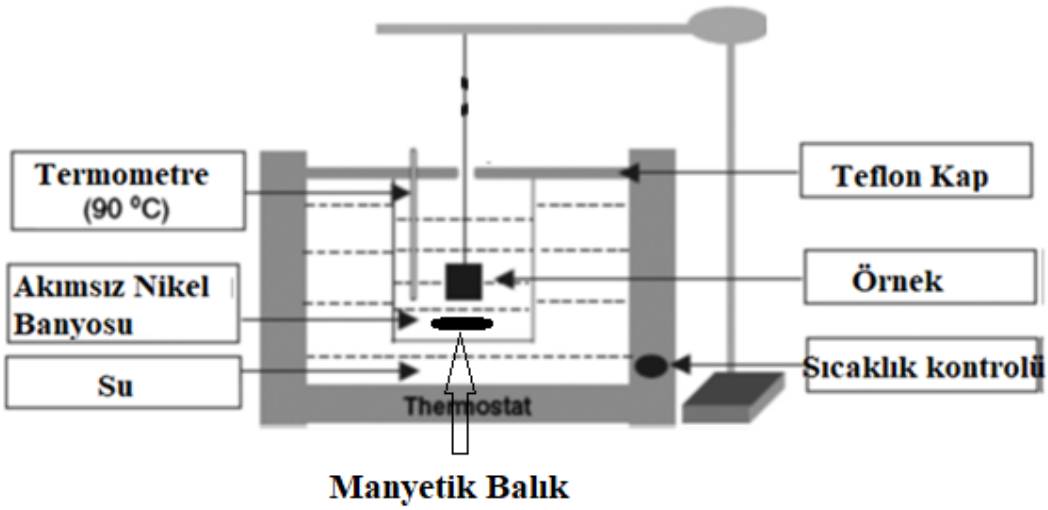
alanlarda da kullanımlarını sağlamaktadır (Agarwala ve Agarwala 2003). Akımsız nikel kaplamalar, akımsız kaplamalar arasında en büyük ticari öneme sahip ve değişen bileşimlerde fosfor/bor (P/B) alaşımlı kaplamaları üretmek için de en sık kullanılan kaplama türüdür. Genel olarak, kaplama bileşimi fosfor için ağ. %2 ila %14 ve bor için ağ. %0,1 ila %10 arasında değişmektedir. Alaşım içeriğindeki bu varyasyon kaplama özelliklerini etkilemektedir. Nikel-fosfor (Ni-P) kaplamalar; üniform, sert, kırılgan, kaygan, kolay lehimlenebilir ve aşınmaya karşı oldukça dirençlidir. Bu özelliklerin kombinasyonu, kaplamaları birçok zorlu uygulama için uygun hale getirmekte ve genellikle daha pahalı veya daha zor bulunabilen alaşımların yerine kullanılmalarına izin vermektedir. Ni-B' nin özellikleri çoğunlukla Ni-P' nin özelliklerine birkaç farkla benzemektedir. Isıl işlem görmüş Ni-B alaşımının sertliği, sert krom ile karşılaştırıldığında çok yüksektir. Aşınmaya karşı mükemmel dirence sahiptir. Ni-B kaplamalar, Ni-P' den daha maliyetlidir ancak düşük korozyon direncine sahiptir. Ni-P ticari şekilde yaygın kullanılsa da Ni-B üstün sertliğiyle krom kaplamaların alternatifi olarak gözükmektedir (Sudagar ve ark. 2013). Akımsız kaplamalar; çelik, paslanmaz çelikler, magnezyum ve alüminyum alaşımları gibi pek çok malzemede uygulanabilmektedir (Dil ve ark. 2014, Tohidi ve ark. 2017, Zhang ve ark. 2018, Vitry ve ark. 2012a). Ancak paslanmaz çelikler yüzeyindeki pasif oksit tabakasından dolayı akımsız kaplama oluşturmada ve kaplama kalınlığını artırmada problemler yaşanmaktadır. Bu amaçla, bu çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyine akımsız Ni-B tek tabakalı, Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P dubleks akımsız kaplamalar yapılarak korozyon, aşınma ve tribokorozyon gibi yüzey özellikleri incelenerek, kaplanmamış 316L'nin özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Akımsız Nikel Kaplamalar

Bu kaplama türü elektrolitik kaplamaların çevre dostu bir alternatifi olarak bilinmektedir. Malzeme farkı olmadan, homojen kalınlıkta ve yüzeye sertlik, aşınma ve korozyona dayanıklılık özellikleri kazandırmasından dolayı büyük bir popülerlik kazanmıştır (Krishnaveni ve ark. 2005).

Akımsız kaplama yapılacak bir banyo için temel olarak, metal iyonları, indirgeme ajanları, kompleks yapıcı ajanlar, inhibitörler gerekliyken, pH ve sıcaklığın kontrolü ile proses tamamlanmaktadır. Akımsız kaplamada, elektron sağlayıcıları olarak görev yapan indirgeyici ajanlar sayesinde metal iyonları elektron alarak metale indirgenmektedir. Şekil 2.1 tipik bir akımsız Ni kaplama banyo örneğini göstermektedir (Sahoo ve Das 2011).



Şekil 2.1. Tipik akımsız Ni kaplama banyo örneği (Li ve ark. 2006).

Bir akımsız Ni kaplama banyosunda genel olarak aşağıda verilen kimyasal malzemeler bulunmaktadır;

- Metal iyonları içeren bir nikel iyon kaynağı
- Reaksiyonları oluşturacak bir indirgeyici ajan
- Banyonun kararlılığını koruyucu inhibitörler
- Kaplama hızının kontrolünü sağlayan kompleks yapıcı ajanlar
- Kaplama hızını kontrol eden hızlandırıcılar
- pH kontrolünü sağlayan tamponlayıcılar (Kundu ve ark. 2014).

- **Nikel iyon kaynağı**

Metal kaynağı olarak suda çözünebilen; nikel sülfat ($NiSO_4.6H_2O$), nikel asetat ($Ni(CH_3CO_2)_2.4H_2O$) ve nikel klorür ($NiCl_2.6H_2O$) kullanılmaktadır. Kaplama çözeltilerinde hangi nikel iyonu kaynağının kullanılacağı banyonun pH' sına ve maliyete göre seçilmektedir (Eraslan 2010).

- **İndirgeyici ajan**

Nikelin sulu çözeltilerden kimyasal olarak indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan redükleyici maddeler; hidrazin, sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür ve amino borlardır.

Hidrazin yüksek sıcaklıklarda kararsız ve ilave edildiği banyonun kontrol edilmesinin zor olduğu bir indirgeyici maddedir. Hidrazin kullanılarak oluşturulan kaplamaların yüksek gerilmeli, kırılgan ve zayıf korozyon direncine sahip olması ticari kullanımını sınırlamıştır. Hidrazin kullanılan banyolar, 90-95°C sıcaklık aralığında ve 10-11 pH değerlerinde çalışmaktadırlar. %99,9 saflıkta nikel elde etmek için genellikle kullanılmaktadırlar. Yüksek nikel miktarına sahip olmasına rağmen hidrazin kullanılan kaplamalar metalik bir görünüme sahip değildirler (Liao ve ark. 2017, Loto 2016).

Sodyum hipofosfitli banyolar düşük maliyet, daha iyi korozyon direnci ve daha fazla kontrol kolaylığı sayesinde akımsız nikel kaplamaların %70' den fazlasında kullanılmaktadır. Sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalarda mekanizma hipofosfit iyonlarının ortofosfite oksitlendikten sonra ortaya çıkan oksijenin bir kısmı katalitik yüzey üzerine adsorplanıp 60-95°C arasında katalitik aktif yüzeylerde nikel iyonu, adsorblanan hidrojen tarafından indirgenmektedir. pH aralığı genellikle 4-5,5 aralığındadır. Bu indirgeyici madde kullanıldığında nikel ile %3-15 P içeren Ni-P alaşımı şeklinde kaplamalar elde edilmektedir (Loto 2016, Sahoo ve Das 2011).

Sodyum borhidrür, sodyum hipofosfit ve dimetilamino borana göre indirgeme verimi en yüksek ve en kuvvetli indirgeyicidir. Borhidrür iyonları asit veya nötr çözeltilerde hızlıca hidroliz olduğundan ekonomik olarak tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürlü kaplamalar ağ. %3–8 oranında bor içerir, alkali banyolarda pH aralığı genellikle 12–14 olan ve 90–95°C uygulama sıcaklıklarında kullanımı uygundur (Sahoo ve Das 2011).

Amino borlar; dimetil ve dietil aminoborlar akımsız nikel banyolarında kullanılan amino borların ticari türleridir. Dimetil aminoborlar sulu çözeltilerde kolaylıkla çözündüğü için daha sıklıkla kullanılmaktadır. Bu banyolarda uygun sıcaklık aralığı 50

–80°C olmasına rağmen 30°C' de plastiklerin ve metal olmayan yüzeylerin kaplanmasında da kullanılmaktadır. Bu banyolar için de en uygun pH aralığı 6–9 olarak bilinmektedir (Srinivasan ve ark. 2010).

- **İnhibitörler**

Akımsız kaplamaların termodinamik olarak kararsız olması ve oluşan reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi kaplama hızını ve kaplama kalitesini etkilediğinden inhibitör adı verilen maddeler kaplama banyosuna ilave edilir. Çünkü kaplama sırasında banyonun bölgesel olarak fazla ısınması, banyoya fazla miktarda indirgeyici madde katılmasıyla bu indirgeyici maddeyi içeren bölgelerin oluşması, hipofosfitli banyolarda nikel fosfit, borhidrürlü banyolarda nikel borür veya banyoda önce şiddetli bir gaz çıkışı gözlenmesiyle beraber siyah toz nikelin açığa çıkması banyonun kararsızlaşarak çökmesine neden olur. Her ne kadar banyonun düzenli aralıklarla karıştırılması ve filtrasyonu bu kararsızlığın oluşmasını engellemek için yapılsa da banyo çökme riskini ortadan kaldırmak için inhibitörler kullanılır. Hipofosfitli banyolarında en sık tercih edilen bir kükürtlü bileşik olan tiyoüre ve bunun yanında molibdat, iyodat, kadmiyum, kurşun, kalay bizmut gibi inhibitörler de kullanılmaktadır. Borhidrür ve aminoborlu banyolarda ise selenyum ve talyum bu amaçla kullanılmaktadır. Kaplama banyosuna ilave edilecek inhibitör miktarı nikel iyon konsantrasyonu ve numune yüzey alanının banyo hacmine oranına göre çok dikkatli ayarlanmalıdır aksi takdirde aşınma ve korozyon direncinde hatta reaksiyonu tamamen durduracak şekilde olumsuz etki gözlenmektedir (Loto 2016, Bilaç 2018).

- **Kompleks yapıcı ajanlar**

Kompleks yapıcı ajanlar, nikel konsantrasyonun azalmaması ve banyo bileşimlerinin kendiliğinden ayrışmaması için çözeltiye eklenen organik asit ve bunların tuzlarıdır. Örneğin; en çok glikolik asit, asetik asit ve sitrik asit kullanılırken bunların yanında glutarik, laktik, propiyonik ve süksinik asitlerle de oluşturulmuş banyolarda vardır. Sodyum borhidrür kullanılan banyolar için en uygun kompleks oluşturucunun etilendiaminin olduğu belirlenmiştir (Shakoor ve ark. 2016).

- **Hızlandırıcılar**

Kompleks yapıcı ajanlar kaplama hızını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumun üstesinden gelmek amacıyla banyoya organik kimyasallardan oluşan hızlandırıcılar eklenmektedir. En fazla kullanılan hızlandırıcı madde süksinik asittir ancak çözünebilir flüorürler ve karbonik asitler de kullanılmaktadır (Eseroğlu 2019).

- **Tamponlayıcılar**

Kaplama parametrelerinden biri olan pH değeri, kaplama sırasında oluşan reaksiyonlardan dolayı örneğin oluşan hidrojen iyonları nedeniyle azalmaktadır ve kaplama işlemi sonlanmaktadır. Bu yüzden banyolara pH' nın kontrolü için amonyak, hidroksitler ya da karbonatlar ilave edilmektedir. Kompleks oluşturucular bir miktar pH değerinin sabit tutulmasına yardımcı olmaktadır ancak yine de tamponlayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır (Loto 2016, Eraslan 2010).

Akımsız nikel kaplamalar aşağıdaki gibi dört ana grupta incelenmektedir;

2.1.1. Saf nikel ve siyah nikel kaplamalar

Saf nikel yarı iletken uygulamaları için çok önemlidir. Ancak bu kaplamada indirgeyici olarak kullanılan hidrazin çok maliyeti ve zararlı derecede tehlikelidir. Bu yüzden saf nikel kaplamaya endüstriyel anlamda ilgi azdır (Genova ve ark. 2019).

Siyah nikel kaplamalar ise, oksitleyici asit çözeltileri ile yüzey aşındırılarak hem akımlı hem de akımsız olarak elde edilebilmektedir. Fosfor içeriğinden dolayı, ultra siyah yüzey elde etmek için akımsız siyah nikel kaplamanın oksitleyici asitler tarafından prosesin tamamlanması kolaydır. Akımsız siyah nikel kaplama, kaplanacak malzemenin bir nitrik asit çözeltisine daldırılması ile elde edilmektedir. Elde edilen yüzeyler, ışığı yüksek oranda absorpladığından termal dedektörlerin absorpsiyonunu iyileştirmek, optik aletler ve sensörlerdeki rastgele ve dağınık ışığın etkisini en aza indirmek için son derece uygundur. Bu nedenle, güneş enerjisi uygulamaları için güneş absorplayıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Magdy 2006).

2.1.2. Akımsız nikel alaşımlı kaplamalar

Akımsız nikel alaşımlı kaplamalar aşağıda gösterildiği gibi, genel olarak P ve B ile kaplama banyolarının asidik ve bazik olmalarına göre ve çoklu alaşımlar şeklinde gruplandırılmaktadırlar.

- Asit banyosu: Ni – P alaşımı, düşük-%3–5 P, orta-%6–9 P, yüksek- %10–14 P.
- Alkali banyosu: Ni – P alaşımı.
- Asit banyosu: Ni – B alaşımı, düşük-%0,1–2 B, orta-%2–5 B, yüksek-%5–10 B.
- Alkali banyosu: Ni – B alaşımı.
- Çoklu alaşımlar (Sudagar ve ark. 2013).

2.1.3. Akımsız nikel kompozit kaplamalar

Akımsız kompozit kaplamalar sert partikül veya metalik olmayan tozların akımsız kaplamalarla kullanılmasıyla elde edilmektedirler. Bu prosesin en önemli noktası banyo ayrışması olmadan yani ince partiküllerin çökmeden, sürekli askıda kalmasını sağlayan yüzey yüklerini artırıcı modifikasyonlardır. Akımsız kompozit kaplamaların ana uygulamalarına örnek verilecek olursa; Ni-P akımsız kaplama banyosuna SiC tozlarının ilavesi kauçuk ve plastik gibi kalıpların ömrünü krom kaplamalara göre 15 kat arttırmıştır. Ayrıca otomotiv parçalarında aşınmayı azaltmak ve dökümhanelerde maçaların kırılmadan çıkmasına yardımcı olarak kullanılabilir (Yılmaz 2019).

2.1.4. Akımsız nikel nano kaplamalar

Akımsız nikel nano kaplamalar ya nano boyutta kaplama kalınlığına ya da Ni-P matrisine dağılan yine nano boyutta ikinci faz partiküllerine sahip olan kaplamalar olarak tanımlanmaktadır. Yeni nesil akımsız Ni-P nanokompozit kaplamalar SiO_2, CNT, ZrO_2-Al_2O_3-Al_3Zr, hekzaferritler, ferritler, ZnO, Al_2O_3-TiO_2 gibi ince ikinci faz (nano boyut aralığında) parçacıkları bir metal/alaşım matrisine ilave edilerek gerçekleştirilmektedir. Son 10 yılda, birçok araştırmacı akımsız Ni-P nanokompozit kaplamalar oluşturulmuştur. Bunların arasında en çok kullanılan partiküller; SiC, CeO_2, TiO_2, Al_2O_3, $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnSnO_3$, $ZnSiO_3$, tek duvarlı karbon nano tüpler (SWCNT) ve nano elmas (ND) olmuştur (Sudagar ve ark. 2013).

2.2. Akımsız Nikel-Fosfor (Ni-P) Alaşım Kaplamalar

Akımsız kaplama ile elde edilen Ni-alaşımları, alaşım elementlerine göre sınıflandırılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan ve üzerinde çalışılan, indirgeyici madde olarak hipofosfit kullanılarak elde edilen Ni-P alaşım kaplamalardır (Bonin ve ark. 2017). Asidik akımsız Ni-P kaplama banyoları kalın kaplamaların çelik ve diğer metalllerin üzerine biriktirilmesi için genellikle tercih edilmektedir. Ayrıca bu tür kaplamaların kalitesi nispeten daha yüksektir ve banyo çözeltisi kaplama işlemi esnasında kararlılığını korumaktadır. Asidik akımsız Ni-P kaplama banyoları bileşimi genel olarak; 33 g/L nikel sülfat, 20 g/L sodyum hipofosfit, 28 g/L laktik asit, 16 g/L sodyum süksinat ve 0,003 g/L kurşun (Pb^{+2}) içermektedir. Çalışma koşulları pH 5-6, sıcaklık 85-95^{o}C olup 25 μm/saat' lik bir kaplama hızında yapılmaktadır (Sudagar ve ark. 2013).

Akımsız Ni-P kaplamaların içerdiği fosfor miktarı kaplamanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini kontrol etmektedir. Fosfor içeriğine göre düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplamalar mevcuttur. Ağ. %3-5 arasında düşük fosfor içeren kaplamaların mükemmel aşınma ve alkali ortamda yüksek korozyon direncine sahip oldukları bilinmektedir. Orta ve yüksek fosforlu kaplamalara göre en maliyetli kaplamalardır. Bu kaplamaların yapısı mikro kristaldir. Ağ. %6-9 arasında fosfor içeren kaplamalar ise orta fosforlu kaplamalardır. Hem alkali hem de asidik ortamda iyi korozyon direnci sergilemektedirler. Parlak görüntüleri sayesinde dekorasyon amaçlı kullanılmaktadırlar. Kristal ve amorf olmak üzere her iki mikroyapıyı sergilerler. Yüksek fosforlu kaplamalar ise ağ. %10-14 arasında fosfor içeren, amorf yapılarından dolayı her ortamda en yüksek korozyon direnci sağlayan, kolay lehimlenebilme özelliğine sahip ve mükemmel süneklik gösteren kaplamalardır (Sha ve ark. 2011).

Alkali Ni-P kaplamaları genellikle sodyum hipofosfit ile indirgenir. Tipik bir banyo bileşimi; 30 g/L nikel klorür, 10 g/L sodyum hipofosfit, 65 g/L amonyum sitrat ve 50 g/L amonyum klorürdür. Çalışma koşulları; pH 8-10, sıcaklık 80-90^{o}C olup 10 μm/saat' lik bir kaplama hızında yapılmaktadır. Bu banyolar plastikler ve metalik olmayan malzemelerin kaplanması için uygundur. Alkali banyoların dezavantajı, 90^{o}C' nin üzerindeki sıcaklıklarda banyo pH' sı amonyak kaybı nedeniyle aniden düştüğü için alkali banyolar yüksek kararsızlığa sahiptirler (Sudagar ve ark. 2013).

Ni-P kaplamalarda iç gerilmeler, kaplamayla altlık arasındaki ısıl genleşme farkından oluşan ısıl gerilmeler ve heterojen kaplamadan dolayı meydana gelen yapısal gerilmelerden meydana gelmektedir. Düşük fosfor içerikli kaplamalarda ısıl genleşme farkından dolayı yaklaşık 15-45MPa arasında çekme gerilmeleri oluşurken, yüksek fosfor içerikli kaplamalardaki gerilmeler sonucunda ise porozite ve çatlaklar ortaya çıkmaktadır (Sudagar ve ark. 2013).

2.2.1. Akımsız Ni-P kaplamaların aşınma ve sertlik özellikleri

Akımsız Ni-P kaplamaların aşınma özellikleri fosfor içeriğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Orta ve yüksek fosforlu kaplamalarda yüksek aşınma direncine sahip kaplamalar elde edilmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça düşük fosforlu kaplamaların aşınma direnci yüksek fosfor miktarına sahip olan kaplamalara kıyasla daha yüksek olduğu bilinmektedir (Sha ve ark. 2011). Üstün aşınma direnci sayesinde bu tür kaplamalar sert krom kaplama ve yüksek alaşımlı malzemeler yerine kullanılmaktadır. Kaplamaların sertliği üstün aşınma direnci gereken durumlarda önemli olmaktadır. Bu kaplamaların sertlik değerleri uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Tüm fosfor içeriklerinde ısıl işlem için optimum sıcaklık aralığı 345 ile 400°C' dir. Knoop mikrosertlik değeri 850 ile 900 HK aralığında ciddi bir şekilde arttığı belirlenmiştir (Uçar 2019).

2.2.2. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon özellikleri

Akımsız Ni-P kaplamalar çeşitli ortamlarda korozyondan koruma için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu koruyucu kaplamalar altlık malzemeyi aşındırıcı ortamlardan korumaktadırlar. Özellikle yüksek P içeren akımsız Ni-P kaplamalar mükemmel bir koruma sağlarken, düşük ve orta P içeren akımsız Ni-P kaplamalar ciddi aşındırıcı ortamlar için önerilmemektedir. Genel olarak, herhangi bir alaşımın korozyon direnci, bir yüzeyde koruyucu film oluşturma yeteneğine bağlıdır. Fosfor, korozyon potansiyelinde artış, korozyon akımında azalma ve nikelin anodik çözünmesini artırarak korozyon işlemi sırasında anodik ve katodik reaksiyonları desteklemektedir. Nikelin hızlandırılmış korozyonu, yüzeyde pasif film şeklinde bariyer oluşturan Ni_3P ve Ni_xP_y kararlı ara bileşiklerin oluşumu için ön koşulları sağlamaktadır. Ni-P kaplamalarla ilgili literatür çalışmalarından, nikelin tercihli çözünmesinin, yüzey tabakasında fosforun

zenginleşmesine neden olduğu ve bu zenginleştirilmiş fosfor su ile reaksiyona girerek adsorbe hipofosfit anyonlarını ($H_2PO_2^-$) oluşturmaktadırlar. Bu tabaka elektrot yüzeyine suyun temasını engelleyecek ve böylece çözünür Ni^{2+} türleri veya pasif bir nikel film tabakası oluşturmasında ilk adım olarak kabul edilen nikelin hidratlaşmasını engelleyecektir. Dolayısıyla, akımsız Ni-P ve çoklu-alaşım kaplamalar için elde edilen mükemmel korozyon direnci elektrot yüzeyindeki fosforun zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon davranışını üç ana faktör yönlendirir. Kaplama yapısının amorfluk derecesi, iç gerilim ve fosfor içeriğinin yüzdesidir. Ortaya çıkan korozyon davranışı tüm bu faktörlerin birleşik etkisi veya herhangi birinin baskın olması ile açıklanmaktadır. Akımsız Ni-P kaplamaların korozyon dirençlerindeki farklılık düşük ve yüksek P içeriklerinde kaplama yapılarında gözlenen değişimlerden kaynaklanmaktadır. Örneğin düşük P içeriğinde malzeme; kristal ve homojen olmayan bir yapı sergilerken ve yüksek P içeriğinde amorf ve homojen bir yapıya sahip olmaktadır. Bu nedenle yüksek P içeriğinde (%12-14) yapılan Ni-P kaplamalar denizcilik uygulamaları için çalışma konusu olmuştur (Sahoo ve Das 2011).

2.2.3. Akımsız Ni-P kaplamaların tribokorozyon özellikleri

Aşınma ve korozyon birbirine oldukça bağlı iki önemli özelliktir. Birçok yönden aşınma, korozyonu tetikler ve paslanmış bir yüzeyin iyi bir aşınma direnci göstermeyeceği aşikardır. Birçok modern makine türü, denizcilik uygulamaları, kimyasal tesisler vb. gibi son derece aşındırıcı ortamlara maruz kalmaktadır. Bu makinelerdeki dinamik parçaların tribo-kimyasal etkileşimlerden eşzamanlı olarak hem aşınmaya hem de korozyona karşı korunması gerekmektedir. Bu nedenle, bu konuyu ele almak için tribokorozyon terimi kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar mükemmel korozyon ve tribokorozyon özelliğine sahiptir ve bu nedenle açık deniz rüzgâr türbini kanatlarını cam elyaf takviyeli plastik (GFRP) alt tabakanın yüzeyine uygun şekilde kaplanarak kullanılmaktadır. Ni-P kaplamaların karbon fiber takviyeli plastik (CFRP) bir alt tabaka üzerine biriktirilmesi ile tribokorozyon direnci artırılmıştır. Ayrıca kaplama kalınlığının ve fosfor içeriğinin artmasıyla tribokorozyon direncinin arttığı belirlenmiştir (Sahoo ve Das 2011).

2.3. Akımsız Nikel-Bor (Ni-B) Alaşım Kaplamalar

Borun iyi bilinen özellikleri ve akımsız kaplama işleminin umut verici avantajları göz önüne alındığında, Ni-B kaplamanın akımsız kaplama işlemi ile kullanılması malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde makul bir seçim olarak kabul edilmektedir. Ölçeklenebilme ve tekrarlanabilme özelliklerinin ispatlanmasıyla 1989 yılından beri Ni-B akımsız kaplama işlemi bir seri üretim süreci olarak kabul edilmiştir. O zamandan beri, akımsız Ni-B kaplama işlemi, çok çeşitli altlık malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır. Akımsız Ni–B kaplama işlemi kayda değer miktarda nikel borid içeren tek tip kaplamalarla malzemenin aşınma özelliklerinde önemli iyileşme sağlamaktadır. Karbon çelikleri, paslanmaz çelikler, demir, alüminyum ve alüminyum alaşımları, camlar, plastikler vb. dahil olmak üzere çok çeşitli altlık malzemeler kullanılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamaların özellikleri arasında yüksek sertlik (takım çeliklerinden daha yüksek), yüksek aşınma direnci (sert krom kaplamalara kıyasla üstün) ve ümit verici korozyon direnci özellikleri (Ni-P kaplamalara yakın) mevcuttur. Bu üstün özelliklerinin yanında; düşük maliyet, homojen kalınlık, iyi yağlama, süneklik ve korozyon direnci, mükemmel lehimlenebilirlik, yüksek elektriksel özellikler, küçük gözeneklilik, yüksek yapışma, iyi iletkenlik, olağanüstü elektromanyetik özellikler de eklenmiştir. Ayrıca Ni-B kaplama işleminde, kaplama banyosunda kullanılan indirgeme ajanı (sodyum borhidrür) nedeniyle Ni-P kaplamaya kıyasla daha iyi kaplama verimliliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Akımsız Ni-B kaplama banyosu çözeltisinin yüksek bazikliği (genellikle pH> 13), Mg alaşımları dahil olmak üzere reaktif malzemelerin kaplanması için doğal ve olağanüstü bir avantaj yaratmıştır. Genel olarak, akımsız Ni-B kaplama işleminin Ni-P kaplamaya kıyasla daha verimli olduğu rapor edilmekte ve birçok endüstri için cazip hale gelmektedir. Bununla birlikte, borhidrür banyoları, asidik veya nötr ortamda düşük kararlılığa sahiptir. Borhidrür iyonları denklem 2.1 ve 2.2' de görüldüğü gibi kolaylıkla hidrolize olur.

Nötr: $BH_4 + 4H_2O \longrightarrow B(OH)_4 + 4H_2$ (2.1)

Asidik: $BH_4 + H^+ \longrightarrow BH_3 + H_2$ (2.2)

Nikel iyonlarının varlığında denklem 2.3' de görüldüğü gibi nikel borür oluşturur.

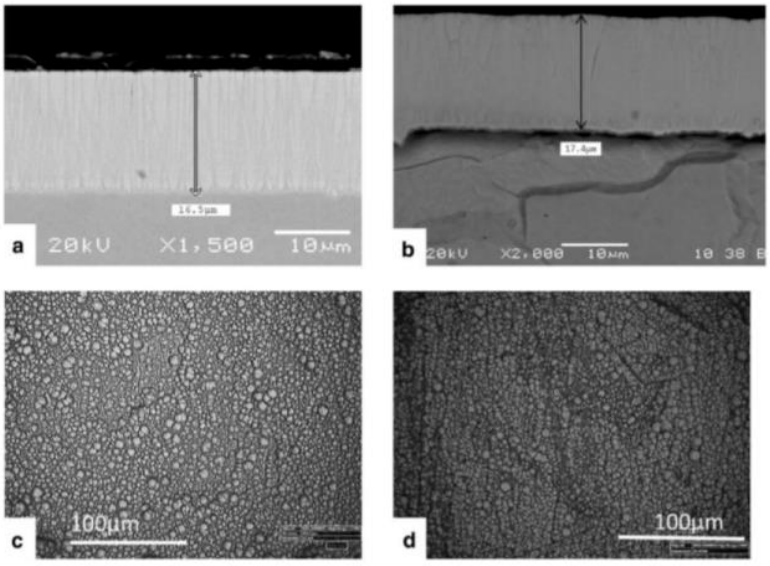
$$8BH_4 + 4Ni^{+2} + 18H_2O \longrightarrow 2Ni_2B + 6H_3BO_3 + 25H_2 \quad (2.3)$$

Bu nedenle pH kontrolü bu tür banyolar (pH~13) için çok önemlidir. Bu pH değerinde gerçekleşen reaksiyon denklem 2.4' de verilmiştir.

$$2Ni^{+2} + 2BH_4^{-} + 4H_2O \xrightarrow{n[OH^-]} 2Ni^0 + B + B(OH)_4 + 3H^{+4} + 9/2H_2 \quad (2.4)$$

Akımsız Ni-B kaplamaların kristal yapısı ve özellikleri, bileşimlerine, işlem parametrelerine ve termal geçmişlerine bağlıdır. Ni-B kaplamalar genellikle nanokristalin veya amorftur. Bor konsantrasyonu arttıkça tane incelmesi ve kristalden amorf davranışa geçiş daha belirgindir. Genel olarak, bor içeriği ağ. %4' den büyük olan kaplamalar genellikle amorf davranış göstermektedirler. Bu kaplamaların yapısı ve özellikleri, kristalleşme ve tane büyümesiyle sonuçlanabilen ısıl işlem sürecinden büyük ölçüde etkilenmektedir (Shakoor ve ark. 2016).

Akımsız Ni-B kaplamanın mikroyapısı karnabahara benzemektedir. Düşük ve yüksek bor içerikli Ni-B akımsız kaplamanın kesit ve yüzey SEM görüntüleri Şekil 2.2' de görülmektedir. Şekil 2.2' de görülen yapının oluşumu Ni-B kaplamaların büyüme mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Kesit görüntüleri kolonsal büyümeyi göstermektedir. Kaplamadaki bor miktarı arttıkça kaplama homojenliğinin arttığı da aynı şekilden görülmektedir (Barati ve Hadavi 2020).



Şekil 2.2. Akımsız Ni-B kaplamaların SEM kesit ve yüzey görüntüleri, (a) ve (c) düşük bor içerikli, (b) ve (d) yüksek bor içerikli (Barati ve Hadavi 2020).

Bu kaplamaların asidik banyolarında dimetil aminoboran (DMAB) indirgeyici madde olarak kullanılırken, bor içeriği %0,1-4 arasında değişen değerlerde ilave edilip, pH 5-6 arasında, sıcaklık 50-60°C' de kaplamalar yapılmaktadır. Tipik bir banyo bileşimi 3 g/L DMAB, 30 g/L nikel klorür, 20 g/L sodyum süksinat, 20 g/L sodyum asetat ve 10 g/L sodyum sitrattan oluşmaktadır. Asidik banyonlar oldukça kararlıdır. Bu banyoda elde edilen kaplama yüksek bir ergime noktasına ve sertliğe sahiptir. Bor oranı %1' den büyük olduğu zaman ise kaplanan yüzey iyi lehimlenebilme özelliğine sahip olmaktadır (Sudagar ve ark. 2013).

Alkali akımsız Ni-B kaplamanın bor içeriği ağ. %4 ila %7 aralığında olduğunda sodyum bor hidrür indirgeyici ajan olarak kullanılırken, amino boran (N-alkil amino boranlar) kullanıldığında ağ. %0,2-4 aralığında B içeren kaplamalar yapılmaktadır. Bu banyolar genellikle 20-90°C sıcaklık aralığında çalışmaktadırlar. Endüstriyel kullanımı sınırlıdır. Alkali Ni-B kaplamada pH 14, sıcaklık 90°C' dir. Ve tipik bir alkali banyo bileşimi; 30 g/L nikel klorür, 60 g/L etilendiamin, 1,2 g/L sodyum borhidrür, 0,07 g/L talyum nitrat ve 40 g/L sodyum hidroksitten oluşmaktadır (Bekish ve ark. 2010).

Ni-B kaplamalarda meydana gelen iç gerilmeler Ni-P kaplamalardan çok daha yüksektir. Bu iç gerilmelerin azalması yüksek bor miktarında ve düşük kaplama kalınlığında mümkün olmaktadır. İç gerilmeler azaltılmazsa kaplamanın kullanımı sırasında çatlama, kırılma hatta yapışma özelliğinin kaybolmasına sebep olmaktadır (Krishnan ve ark. 2006).

2.3.1. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma ve sertlik özellikleri

Bu tür kaplamaların en büyük avantajı akımsız Ni-P kaplamalara kıyasla daha yüksek sertlik değerine ve mükemmel aşınma direncine sahip olmalarıdır. Özellikle borun katı yağlayıcı olarak davranması aşınma özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Ayrıca bu kaplamaların yüzey morfolojisinin karnabahar benzeri yapıya sahip olması sürtünmeyi de azaltmaktadır. Aşınma ise adhezif veya abrazif aşınma mekanizmaları üzerinden yürümektedir. Genel sertlik değerleri 650-750 HV değerlerindedir. Akımsız Ni-B kaplamaların sertliği, bor miktarı arttıkça artmaktadır. Fakat bu artış lineer değildir, bor miktarı çok yüksek olduğunda sertlik değeri sabit değerde kalabilmektedir. Kaplamaların aşınma direnci ve sertliği, farklı katkı maddeleri kullanılarak, kaplama

değişkenleri değiştirilerek ve ısıl işlem uygulanarak iyileştirilmektedir. Akımsız kaplamaların sertliği, sert partiküllerin eklenmesiyle artmaktadır ve sertlikteki artışın, partikül miktarına bağlı olduğuna ancak partiküllerin kendi sertliğinin bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca kaplamaya küçük boyutlu partiküllerin eklenmesi ve kaplama içerisinde iyi dağıldığında daha sert bir kaplamanın oluştuğu da rapor edilmiştir. Çünkü tane boyutu küçüldükçe tane sınırlarının sayısı artmakta, bu sonuç dislokasyonların hareketini engellemekte ve sertliği artırmaktadır. Kaplama yapısı ısıl işlemden etkilendiğinden, mekanik özellikler de ısıl işlemden etkilenmektedir. Isıl işlem sonucunda, Ni, Ni_2B, Ni_3B fazlarının kristalleşmesi sebebiyle sertlik değerinde bir artış meydana gelmektedir. En yüksek sertlik değeri 1300 HV olarak ölçülmüş ve en uygun sıcaklık değerlerinin 350°C ile 400°C olduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklık parametreleri ile ısıl işlem sonucunda 1200 HV sertlik değeri sağlanabilmiştir. 400°C sıcaklığın üzerine çıkıldığında tane büyüklüğünün artması nedeniyle kaplamalarda ortorombik Ni_3B fazına kayma ile sertliğin azaldığı bilinmektedir (Barati ve Hadavi 2020).

2.3.2. Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon özellikleri

Birçok metalik kaplamalar, doğası gereği gözeneklidir, homojen değildir ve daha az korozyon direncine sahiptir. Bu problemin akımsız kaplamaların ortaya çıkmasıyla aşılabileceği düşünülmüştür ve bu konu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ni-B akımsız kaplamalar, iyi korozyon direncinden dolayı dikkat çekmiştir. Ni-B akımsız kaplamalar, çelik, alüminyum ve magnezyum gibi çeşitli alt tabakalardan daha asildir ve yoğun bir tabaka oluşturarak alt tabakanın korozyon direncini artırmaktadır. Bu tür kaplamalar amorftur ve amorf doğası nedeniyle birçok ortamda nikel ve krom alaşımlı kaplamalardan daha iyi korozyon direnci de sergilemektedir. Amorf alaşımlar, farklı ortamlarda kristal yapıya sahip olandan daha iyi korozyon direncine sahiptir çünkü korozyona eğilimli konumlara (tane sınırları gibi) sahip değildirler. Bu kaplamaların korozyon direncine ısıl işlemin olumsuz etkisi mevcuttur çünkü bu işlem kaplamada altlık bölgeye kadar temas edebilecek çatlaklar oluşturarak korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir (Barati ve Hadavi 2020).

2.4. Akımsız Dubleks kaplamalar

Geliştirilmiş korozyon direncinin ve iyi mekanik özelliklerin birleştirilmiş etkilerin görüldüğü çok katmanlı kaplamalar veya dubleks kaplamalar önemli ölçüde ilgi görmektedir. Çelik, magnezyum alaşımı (AZ91D) ve alüminyum alaşımları gibi farklı metal yüzeylerine Ni-P/Ni-B' nin dubleks kaplamaları yapılmış ve bunların sertlik, aşınma ve korozyon gibi karakteristik özellikleri araştırılmıştır (Dil ve ark. 2014, Zhang ve ark. 2018, Vitry ve ark. 2012a). Örneğin Zhang ve ark. 2008 magnezyum altlık kullanılarak oluşturdukları dubleks kaplamada, korozyon özelliklerini iyileştirmek için Ni-P kaplama yüksek "P" içeriğine sahip asidik bir banyoda, aşınma direncini artırmak için Ni-B kaplamalar ise borhidritli alkali bir banyo kullanılarak yapılmıştır. Akımsız Ni-P kaplama ve dubleks Ni-P/Ni-B kaplamaların XRD spektrumları, Ni-P kaplama yapısının amorf olduğunu, benzer şekilde akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların kırınım paterni yapının amorf doğasını doğrulayan tek bir geniş artış göstermiştir. Bununla birlikte, Ni-P/Ni-B kaplamaların 350°C' de 2 saat süreyle ısıl işleme maruz kalması sonucunda amorf yapının, kristal yapıya dönüştüğü ve dubleks kaplamalarda nikel boridlerin (Ni_3B) çekirdeklenmesine neden olduğu birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Narayanan ve ark. 2003, Vitry ve ark. 2012a). Başka bir çalışmada, çelik altlık üzerine Ni-P, Ni-B' nin ve ısıl işlem görmüş durumdaki dubleks kaplamaların mikrosertlik değerlerinin karşılaştırılması sonucunda, ısıl işleme tabi tutulan kaplamalar için mikrosertliğin kaplamalardan daha yüksek olduğunu belirlenmiştir. Sertlikteki bu artış, sırasıyla Ni-P ve Ni-B matrislerinde nikel fosfit fazı (Ni_3P) ve nikel borid fazı (Ni_3B) gibi sert partiküllerin çökelmesine bağlanmıştır. Yapıda Ni_3P ve Ni_3B' nin varlığı XRD analizi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, dubleks kaplamaların mikrosertliğinin hem kaplanmış hem de ısıl işlem görmüş koşullarda benzer kalınlıktaki Ni-P ve Ni-B kaplamalara kıyasla daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Akımsız Ni-P kaplamaların üzerine Ni-B kaplaması ile Ni-P' nin karnabahar benzeri yapısının daha pürüzsüz hale geldiğinin ve nihai kaplamanın iyi bir homojenlik sergilediği belirlenmiştir. Isıl işlem sonrası dubleks kaplamaların SEM görüntüsündeki küresel nodüllerin varlığı, yapıda Ni_3P ve Ni_3B çökeltilerinin oluşumunu doğrulamıştır. Kaplamalarda bazı gözeneklerin varlığı, hidrojen gazının oluşumuna atfedilmiştir. Akımsız Ni-P, Ni-B ve aynı kalınlığa sahip dubleks kaplamaların spesifik aşınma hızının hem kaplanmış hem de ısıl işlem görmüş (450˚C, 1 saat) durumlarda

karşılaştırıldığında, ısıl işlemine tabi tutulan kaplamaların, sert fazların (Ni_3P, Ni_3B) yapıya çökmesi nedeniyle kaplanmış olanlardan daha iyi aşınma direncine sahip olduğu bulunmuştur. Dahası, dubleks kaplamaların aynı kalınlığa sahip Ni-P ve Ni-B kaplamalara kıyasla daha iyi aşınma direnci gösterdiği ve bu durumun Ni-P ile karşılaştırıldığında, Ni-B kaplamanın daha yüksek sertliğine bağlanmıştır (Narayanan ve ark. 2003, Zhang ve ark. 2008). Ni-P, Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamaların korozyon özelliklerinin incelendiği çalışmalarda, dubleks kaplamaların (Ni-P/Ni-B) korozyona daha dirençli olduğunu ve korozyon ile daha iyi mücadele ettiğini göstermiştir. Dış tabakanın Ni-B olması durumunda korozyon mekanizmasının boyuna oluşan çukurcukların yerine enine bir korozyonun oluşmasının, Ni-B' nin tercihli korozyon etkisi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca başka bir çalışmada Ni-P/Ni-B kaplama ile kaplanmış alüminyum alaşımının 0.1M NaCl solüsyonunda korozyon davranışı incelendiğinde, dubleks kaplamanın ısıl işlemden sonra korozyon direncinin (180°C, 4 saat) arttığını göstermektedir; bu sıcaklıkta faz dönüşümü olmamasına rağmen korozyon direncinin artmasının dubleks kaplamanın etkisine atfedilmiştir. Genel olarak, akımsız nikel dubleks kaplamaların hem Ni-P hem de Ni-B kaplamaların gereksinimlerini karşılayabileceğini ortaya koymaktadır. Daha yüksek sertlik ve aşınma direnci istenen durumlarda Ni-B dış kaplama, yüksek korozyon direnci istenen durumlarda ise Ni-P' nin dış kaplama olması en uygun kombinasyon olarak kabul edilmiştir (Shakoor ve ark. 2016).

2.5. AISI 316L Östenitik Paslanmaz Çelik

AISI 316L östenitik paslanmaz çelikler, orta düzeyde mekanik özellik göstermelerine karşın birçok sulu ve atmosferik ortamda östenitik mikroyapıları ve yüzeylerinde bulunan krom oksit film tabakası ile mükemmel korozyon direnci nedeniyle; gıda işleme ekipmanları (kaynatma kazanları, lapa domates tankları, süt taşıma malzemeleri, fırın parçaları), ev aletleri (çatal, kaşık), uzay-havacılık (uçak eksoz bacaları, jet motor parçaları, pompa parçaları), kimya endüstrisi (basınçlı kaplar), askeri uygulamalar, otomotiv endüstrisi, türbin kanatları, ısı değiştiriciler, tren yolu arabaları, yaylar, antenler, soğuk kaplar, yağmur olukları, denizcilik uygulamaları, biyomedikal uygulamalar (cerrahi implantoloji ve cerrahi el aletleri) ve nükleer santraller (birincil devre bileşenlerinin inşası ve bina içi komponentler için önemli yapısal malzemeler)

gibi geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Paslanmaz çeliklerin iyi korozyon direnci özellikleriyle bilinmesine rağmen; sülfür, klorür veya diğer anyonların bulunduğu agresif ortamlarda gerilmeli korozyon, taneler arası korozyon ve çukurcuk korozyonu çatlağı gibi lokal korozif ataklara karşı homojen korozyonla karşılaştırıldığında korozyon dirençleri düşebilmektedir. Ayrıca düşük sertlik, zayıf aşınma ve yorulma direnci, "yoğunluk/mekanik özellikler" oranının yüksek olması gibi olumsuz özelliklerinden dolayı kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Bu açıdan bakıldığında 316L tipi paslanmaz çeliklerin çeşitli yüzey işlemleri ile kullanım alanları genişletilebilir (Öcal 2020, Bülbül ve ark. 2013). Bu çeliklerin yüzeyleri, korozyon direncini düşürmeden geleneksel ısıl işlemlerle sertleştirilemediğinden, yüzey sertleştirme amacı ile aşağıda verilen işlemler uygulanabilmektedir:

- Soğuk işlem
- Borlama, nitrasyon, karbonitrasyon ve lazerle sertleştirme gibi uygun bir yüzey veya yüzey altı modifikasyon işlemi
- Akımsız ve elektrokimyasal kaplama, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve termal sprey gibi yeni bir katmanın eklenmesi.

1946'da Brenner ve Riddell ile başlayan akımsız kaplama teknolojisi çalışmalarına son yirmi yılda ağırlık verilmiştir. Ni-P alaşım kaplamalar en çok çalışılan akımsız kaplama türü iken, Ni-B kaplamalar uygun maliyet, homojen kalınlık, iyi aşınma direnci, yağlayıcı özelliği, iyi süneklik ve korozyon direnci, mükemmel lehimlenebilirlik ve elektriksel özellikler ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı ilgi odağı olmuştur (Bülbül ve ark. 2013).

2.6. Kaynak Araştırması

En önemli otokatalitik kaplama proseslerinden biri olan akımsız nikel kaplamalar Ni-P, Ni-B ve saf Ni olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak kaplanabilen çeşitli metallerin mükemmel korozyon ve aşınma direncine sahip oldukları bilinmektedir. Akımsız Ni-P kaplamanın kaplama maliyeti düşüktür. Ni-B kaplamanın ise iyi iletkenlik, üstün yapışma, düşük gözeneklilik ve yüksek kaplama performansına sahip olduğu yapılan birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Ni-P kaplamaların, Ni-B alaşım kaplamalarından biraz daha yüksek bir korozyon direncine sahip oldukları, ancak Ni-P kaplamaların aşınma dirençlerinin ve sertlik değerinin Ni-B kaplamalardan daha düşük olduğu da literatürde sıklıkla rapor edilmiştir. Gelişmiş korozyon, aşınma direnci ve iyi mekanik özellikleri bir arada toplayan özelliklere sahip olmak için dubleks kaplamalar kullanılmaktadır. Aşağıda farklı altlık malzemelerin akımsız Ni-P/Ni-B veya Ni-B/Ni-P dubleks kaplamalarla ilgili yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Narayanan ve ark. (2003) çalışmalarında, yumuşak çelik üzerine akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar oluşturup, bu kaplamaların sertlik, aşınma direnci ve korozyon dirençleri incelenmiştir. Ni-P/Ni-B dupleks kaplamalar için, iç tabaka olarak hem Ni-P hem de Ni-B olmak üzere ikili banyolar (asidik hipofosfit ve alkali borohidrürlü akımsız nikel banyoları) kullanılarak hazırlanmıştır. Akımsız nikel dubleks kaplamaların mikrosertliği, aşınma direnci ve korozyon direnci, benzer kalınlıktaki akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamalarla karşılaştırılmıştır. Çalışma, Ni-P ve Ni-B kaplamaların kaplanmış durumlarında amorf olduğunu ve 450°C' de 1 saat süreyle ısıl işlemden sonra hem Ni-P hem de Ni-B kaplamaların kristalize olduğunu ve nikel, nikel fosfit ve nikel borid fazlarının oluştuğunu ortaya koymuştur. Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P dubleks kaplamalar 450°C' de 1 saat ısıl işleme tabi tutulduğunda bu üç fazın tümünün oluştuğunu rapor etmişlerdir. Dubleks kaplamalar homojen ve tabakalar arasındaki uyumun sağlandığı kaplamaların kesit SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Dubleks kaplamanın mikrosertliği, aşınma direnci ve korozyon direnci, benzer kalınlıktaki Ni-P ve Ni-B kaplamalara göre daha yüksek bulunmuştur. İncelenen iki tip dubleks kaplama arasında, dış katman olarak Ni-B kaplamaya sahip kaplamalarda sertlik ve aşınma direnci daha yüksek iken, dış katman olarak Ni-P kaplamalı kaplamaların daha iyi korozyon direnci

sunduğu belirlenmiştir. Dubleks kaplamaların aşınma mekanizması adhezif aşınma olarak tanımlanmıştır.

Zhang ve ark. (2008) AZ91D magnezyum alaşımı üzerine 35 μm kalınlıkta akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar oluşturarak, bu kaplamaların morfolojik, mikrosertlik ve korozyon direnci özelliklerini incelemişlerdir. Dubleks kaplamalar, iç tabaka olarak Ni-P seçilerek, ikili banyolar (asidik hipofosfit ve alkali borohidritli akımsız nikel banyoları) kullanılarak hazırlanmıştır. Kaplamalar ilk durumda amorf yapı sergilerken, 350°C, 2 saat ısıl işlem ile oluşan nikel boridler ile kristal bir yapı ortaya çıkmıştır. SEM görüntüleri, magnezyum alaşımı üzerindeki dubleks kaplamanın kesit görüntüsünden homojen ve tabakalar arasındaki uyumun iyi olduğunu göstermiştir. Ni-P/Ni-B kaplamaların mikrosertliği önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Elektrokimyasal ve daldırma test sonuçları, dubleks kaplamaların magnezyum alaşımlı altlık malzeme için korozyon direncinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Dış Ni-B tabakasının korozyon potansiyeli Ni-P tabakasından daha düşük olduğundan, çukurcuk korozyon potansiyeli dış tabakadan iç tabakaya nüfuz ettiğinde, Ni-B' li dış tabaka tercihen korozyona uğramıştır. Bu nedenle, korozyon mekanizması değişmiştir.

Vitry ve ark. (2012a) çalışmalarında dubleks Ni-P/Ni-B kaplamalar 2024 alüminyum alaşımı üzerine uygulanıp, bu kaplamaların aşınma ve korozyon dirençleri araştırılmıştır. Kaplamalar %95 Ar ve %5 H_2 içeren bir atmosferde 180°C- 4 saat ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlemden sonra dubleks kaplı alüminyumun aşınma direnci iyileşmiştir. Kaplanmış numunelerin ısıl işlemden önce korozyon direncinin iyi olduğu, yaklaşık -250 mV' ye yakın bir korozyon potansiyele sahip olduğu rapor edilmiştir.

Baibordi ve ark. (2012)' nın yaptıkları çalışmada, akımsız Ni-P ve dubleks Ni-P/Ni-B akımsız kaplamların tribolojik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, Ck45 çeliği üzerine 25 μm kalınlığında Ni-P ve altlık üzerine 15 μm kalınlığında Ni-P ve Ni-P kaplamanın üzerine ise 10 μm kalınlığında Ni-B kaplama ile 25 μm kalınlığında bir akımsız dubleks Ni-P/Ni-B kaplaması üretilmiştir. Daha sonra bu kaplamalar üzerine 400 °C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemin kaplamanın morfolojisi, yapısal özellikleri ve aşınma davranışı üzerindeki etkisi çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

Sonuç olarak dubleks kaplamanın, tek Ni-P kaplamaya kıyasla sertliğinin ve aşınma direncinin arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca ısıl işlemin nano kristal yapının oluşturulmasında, kaplamanın sertliği ve aşınma direnci üzerinde olumlu etki gösterdiği ve Ni_3P rijit fazını oluşturduğu belirlenmiştir.

Dil ve ark. (2014)' de yaptıkları çalışmada 1020 çeliği üzerine akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların oluşturulması ve bunların sertlik ve aşınma direnci özelliklerini belirlemeye çalışmışlardır. Dubleks kaplamalarda iç tabaka olarak Ni-P seçilmiştir. XRD analizinden elde edilen sonuçlara göre Ni-P ve Ni-B kaplamalar amorf yapıda olup, 450°C' de 1 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra hem Ni-P hem de Ni-B kaplamalarda nikel, nikel fosfit ve nikel boridlerin ortaya çıkmasıyla kaplamaların yapısı kristal yapıya dönüşmüştür. Kaplamaların kesitten yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM analizleri ile dubleks kaplamaların homojen, dubleks tabakalar arasında iyi bir uyum olduğu ve kaplamaların altlık malzemeye güçlü şekilde bağlandığı sonucu rapor edilmiştir. Akımsız nikel dubleks kaplamaların sertliği ısıl işlem uygulanarak artırılmış ve 400°C'de tavlanan kaplamalarda maksimum değere ulaşmıştır. Kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma hızı, altlık malzemeden daha düşük olduğu aşınma testi ile belirlenmiştir. Dubleks kaplamalara 450°C' de 1 saat ısıl işlem uygulanarak sürtünme katsayısı 0,43' ten 0,36' ya, aşınma direnci 11,3' ten 6,4' e düşmüştür.

Zhang ve ark. (2016), akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplama ile AZ91D magnezyum alaşımı altlık malzeme seçilerek kaplanmıştır. İç tabaka Ni-P, dış tabaka ise Ni-B' den oluşmuştur. 70 dk. Ni-P ve 20 dk. Ni-B kaplama ile Mg alaşımı üzerinde sıkı ve kompakt bir Ni-P/Ni-B kaplama oluşturulmuştur. Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın kalınlığı ~16 μm olarak belirlenmiştir. Bunun içerisinde Ni-P ~14 μm ve Ni-B ise ~2 μm değerlerine sahip olmuştur. Hem Ni-P' nin hem de Ni-B' nin amorf bir yapıya sahip oldukları da rapor edilmiştir. Dubleks kaplamanın tek Ni-P veya Ni-B kaplamaya göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ni-B dış tabaka, katodik koruyucu ve sızdırmazlık katmanı olarak işlev görürken, Ni-P iç tabaka NaCl çözeltisine uzun süreli daldırma aşamasında Cl^- saldırısını ciddi anlamda engellemiştir.

Vitry ve ark. (2017)' nın çalışmalarında St37 çeliğinin yüzeyine aynı kaplama kalınlığında akımsız tek tabaka, çift tabaka Ni-B ve Ni-P ve dubleks Ni-B/Ni-P ve Ni-P/Ni-B kaplamalar yaparak, bu kaplamaların yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ni-P ne katmanlı ne de sütunlu herhangi bir gözlemlenebilir büyüme özelliği göstermemiştir. Isıl işlemden sonra, 30–50 nm aralığında izotropik tanecikli Ni_3P fazı oluşmuştur. Ni-B kaplamalar amorf bir yapı göstermiş, SEM ile kolonsal ve TEM ile dalgalı bir tabaka şeklinde bir morfoloji sergilemiştir. Isıl işlemden sonra ise, Ni-B ara yüzeye yakın büyük (> 100 nm) Ni_3B taneleri ve yüzeye yakın çok daha küçük Ni taneleri gözlenmiştir. Büyük Ni_3B taneleri anizotropik özellik gösterdiğinden kolonsal özelliklerini korudukları SEM tarafından gözlemlenmiştir. Dubleks Ni-P ve Ni-B kaplamalarda ara yüzeyler çok net görünürken, ısıl işlemden sonra ara yüzeylerin netliği azalmıştır. Dubleks kaplamada Ni-P altlığın üzerindeki tabaka olduğunda arayüzey tamamen düzlemsel, Ni-B ilk katman olduğunda ise dalgalı bir ara yüzey gözlenmiştir. Dubleks kaplamalarda ikinci tabakanın büyümesi üzerinde birinci tabakanın herhangi bir etkisi tespit edilmemiştir, ancak ara yüzeye yakın Ni-P taneleri, Ni-B ilk tabaka olduğunda hafif anizotropik özellik göstermişlerdir.

Zhang ve ark. (2018) bu çalışmada, AZ91D Mg alaşımı üzerine akımsız dubleks Ni-B/Ni-P kaplamalar, Ni-B iç ve Ni-P dış tabaka seçilerek florür içermeyen çevre dostu kaplama banyoları ile üretilmiştir. Bu dubleks kaplamanın mikrosertlik değeri (500 HV) Mg alaşımı (100 HV) ve Ni-P (400 HV) tekli kaplamaya kıyasla artış sergilemiştir. NaCl çözeltisindeki Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın korozyon direncinin tek bir Ni-B kaplamadan çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar ile, tek bir Ni-B kaplamanın korozyonun önlenmesi için yeterli olmadığını içte ve dışta farklı yapıya sahip dubleks kaplamanın, tek bir kaplamadan daha iyi korozyon direnci sağladığı sonucuna varılmıştır.

Matik (2020), bu çalışmada, akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların aşınma ve korozyon davranışı üzerinde kristalleşmenin etkisini araştırmıştır. Dubleks kaplanmış örnekler, kaplamaların ana kristalleşme sıcaklıklarına göre 300 ve 420°C' de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. XRD analizi, kaplanmış Ni-P/Ni-B kaplamanın yapısının amorf olduğunu ortaya koymuştur. Isıl işlemler, sert fazın oluşumu ile çökelme sertleşmesine bağlı olarak kaplamaların sertliğinde ve aşınma direncinde bir artışa neden olduğu

belirlenmiştir. Ayrıca dubleks kaplamanın, kristalize kaplamalara kıyasla daha iyi korozyon performansı sergilediği bulunmuştur.

Bülbül ve ark. (2012)' nın çalışmalarında AISI 316L paslanmaz çelik üzerine akımsız Ni-B kaplama yapılarak, kaplamaların yapısal, tribolojik ve korozyon özellikleri karakterize edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın XRD analizi, kaplamanın amorf yapısını gösteren 2θ 45° civarında geniş bir artış göstermiştir. Mikroyapı analizi, AISI 316L çelik altlık üzerinde biriken akımsız Ni-B kaplamanın tipik bir karnabahar benzeri yapı ve şekilsiz bir büyüme sergilediğini göstermiştir. Sertlikte bulunan beş kat artış ise amorf Ni-B kafesinde önemli bir güçlendirme etkisi sergileyen borla ilişkilendirilmiştir. Aşınma testi sonucunda Al_2O_3 karşı malzemeye karşı oldukça düşük sürtünme katsayısı (0,3) ve aşınma hızı ($1,5x10^{-5}mm^3/Nm$) değerleri AISI 316L paslanmaz çelik altlığı üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplamanın doğası ve sertliğinden kaynaklanmasına atfedilmiştir. Bu çalışmadan, bu işlemin yalnızca 316L paslanmaz çeliğin sertliğini ve aşınma direncini iyileştirmekle kalmayacağı, aynı zamanda 316L paslanmaz çeliğin orijinal özelliklerini kaybetmeden katodik koruma sağlayabileceği sonucuna da varılmıştır.

Zhao ve ark. (2013) çalışmalarında, Ni-P-TiO_2 nano kompozit kaplamaları 316L paslanmaz çelik üzerine akımsız kaplama tekniği kullanılarak hazırlamışlardır. Deneysel sonuçlar Ni-P-TiO_2 kaplamalarının paslanmaz çelik ve Ni-P kaplamalara kıyasla üç bakteri türünün (Pseudomonas fluorescens, Cobetia ve Vibrio) yapışmasını sırasıyla %75 ve %70' e kadar azalttığını göstermiştir. Kaplamaların elektron verici yüzey enerjisinin artmasıyla yapışan bakteri sayısı azaldığı rapor edilmiştir.

Tohidi ve ark. (2017)' nın çalışmalarında, akımsız Ni-P/Ni-B dubleks ve Ni-B tek tabakalı kaplamalar, 410 martenzitik paslanmaz çelik altlık üzerine uygulanmıştır. Tek tabakalı Ni-B 30 μm, dubleks kaplamada ise Ni-P 20 μm, Ni-B ise 10 μm kalınlığında kaplanarak toplam 30 μm kalınlığında yüksek P içerikli dubleks kaplamalar üretilmiştir. Sonuçlar yüksek P içerikli dubleks kaplamanın sertlik değerinin ve aşınma direncinin tek tabakalı kaplamaya göre arttığını, yüzey pürüzlülüğünün ise azaldığını göstermiştir. Orta ve düşük p içerikli dubleks kaplamaların ise sertlik değerleri tek tabakalı Ni-B

kaplamaya göre daha düşük ve aşınma testi sonrası ağırlık kayıplarının da daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Tüm bu çalışmaların sonuçlarından görüldüğü gibi Ni esaslı alaşım kaplamaların altlık malzemenin özellikle korozyon ve aşınma özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada literatüre ek olarak AISI 316L paslanmaz çeliğin düşük sertliği ve zayıf aşınma direncini iyileştirmek ve kullanım alanını artırmak için altlık malzemesi olarak seçilerek, üzerine tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P kaplamalar oluşturulmuştur. Yapılan literatür taramasında 316L üzerine tek tabakalı Ni-B kaplama çalışması mevcut iken, 316L üzerine dubleks kaplamaların oluşturulmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden, 316L üzerine dubleks kaplamaların oluşturulması ve bu kaplamaların kuru aşınma, korozyon ve tribokorozyon özelliklerinin incelenmesi bu çalışmanın özgün yönlerini ortaya çıkarmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Akımsız kaplama işlemleri için altlık malzeme olarak Ø18 mm çapında AISI 316L östenitik paslanmaz çelikler kullanılmıştır. Bu çelik altlık malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 316L Paslanmaz çelik malzemenin kimyasal bileşimi

Element	C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	P	S	Fe
Ağ.%	0.021	16.82	2.44	11.5	0.406	1.50	0.0338	0.0478	66.19

Çelik yüzeyleri 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı Silisyum Karbür (SiC) zımparalar kullanılarak yüzeyi ıslak zımparalanmış ve alkolle temizlendikten sonra 1 mikron Al_2O_3 yardımı ile parlatılarak deneye hazır hale getirilmiştir.

3.2. Yöntem

Düzgün ve homojen bir kaplama tabakası elde etmek için altlığın iyi bir ön işleme tabi tutulması gerektiğinden, kaplama öncesi çelik levhaların sıcak yağ alma işlemi ticari bir ürün olan SurTec 179 yüksek alkali temizleyici kullanılarak yapılmıştır. Toz halinde olan bu yağ giderici ürün, su içerisinde %7-8 arası SurTec 179 çözülerek hazırlanan çözelti ile 60°C' de 5 dk. bekletilmiştir. Daha sonra yüzeyi aktifleştirmek için hacimce %20 H_2SO_4 çözeltisine daldırılıp, 60 s. bekletilip, saf su ile yıkanarak kaplama sistemine yerleştirilmiştir. 316L paslanmaz çelik örnekleri tüm akımsız kaplama işlemlerinden önce elektrolitik olarak doğru akım kullanılarak (DC) Ni ile kaplanmıştır. Bu işlem DC olarak kısaltılmıştır. Elektrolitik Ni kaplama işleminde katot malzemesi olarak Ø18 mm çapında 2 mm kalınlığında 316L, anot malzemesi olarak 30 x 50 x 2 mm ebatlarında Ni levhalar kullanılmıştır. Kaplamalar Watts tipi kaplama banyosu içerisinde ve 5 A/dm^2 akım yoğunluğu altında DC akım türü kullanılarak yapılmıştır. Elektrolitik Ni kaplama için banyo bileşimi ve kaplama parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elektrolitik Ni kaplama banyosu ve kaplama koşulları

Banyo Bileşimi	
$NiSO_4.6H_2O$	300 g/l
$NiCl_2.6H_2O$	50 g/l
H_3BO_3	40 g/l
SDS (Sodium dodecyl sulfate)	0,1 g/l
Kaplama Parametreleri	
Sıcaklık	50 ± 5 °C
pH	4 ± 2
Akım Yoğunluğu	5 A/dm^2
Akım Türü	DC
Manyetik Karıştırma	30 dak.
Ultrasonik Karıştırma	30 dak.
Anot	Ni
Katot	316L

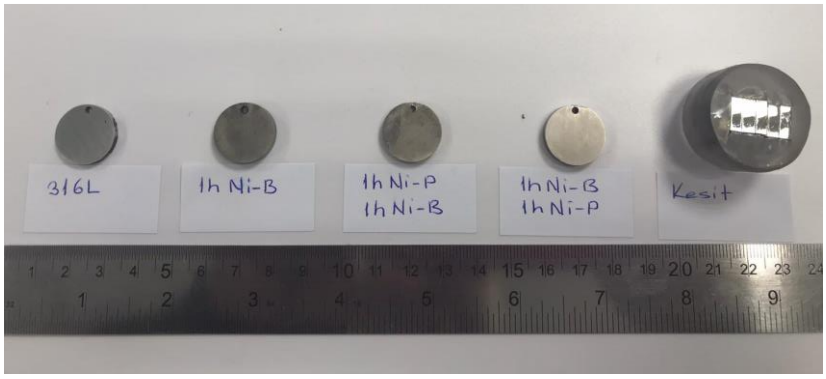
Elektrolitik olarak Ni ile kaplanan örnekler üzerine akımsız Ni-B tek tabakalı ve akımsız Ni-B/Ni-P, Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar sırasıyla yapılmıştır.

Akımsız tek tabakalı Ni-B kaplama için banyo bileşimi ve kaplama parametreleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) indirgeme elemanı olarak, nikel klorür hekzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$) nikel kaynağı olarak, etilen diamin ($C_2H_8N_2$) kompleksleştirici, sodyum hidroksit çözelti pH' sını ayarlamak için ve kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) çözeltinin kararlılığını sağlamak için kullanılmıştır. Yağ banyosu içerisinde 250 ml' lik bir beher içerisinde bulunan kaplama banyosu; 95°C' de, pH 13,5' da, karıştırma hızı 250 dev/dak, bir manyetik karıştırıcı üzerinde ve 2 cm uzunluğunda, 5 mm çapında bir politetrafloroetilen (PTFE) kaplı manyetik balık kullanılarak 60 dk. süreyle karıştırılmıştır.

Çizelge 3.3. Akımsız Ni-B kaplama banyosu ve kaplama koşulları

Banyo Bileşimi	
$NaBH_4$	1,2 g/l
$NiCl_2.6H_2O$	10 g/l
$C_2H_8N_2$	90 g/l
NaOH	90 g/l
$Pb(NO_3)_2$	0,0145 g/l
Kaplama Parametreleri	
Sıcaklık	95 °C
pH	13,5
Süre	60 dk.

Akımsız dubleks kaplamalar, elektrolitik Ni kaplanmış 316L yüzeyine Ni-B kaplama tabakası için yukarıda Çizelge 3.3' de verilen işlemlerinin tekrarlanması ile yapılmıştır. Akımsız Ni-P kaplamalar ise, 5 g/L nikel, 40 g/L sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2) ve uygun miktarlarda katkı ve stabilizatör içeren ticari (DURNI-COAT DNC 520-9) çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Yağ banyosu içerisinde 250 ml' lik bir beher içerisinde bulunan kaplama banyosu; 90°C' de, pH 4,6' da, karıştırma hızı 250 dev/dak olacak şekilde bir manyetik karıştırıcı üzerinde ve 2 cm uzunluğunda, 5 mm çapında bir politetrafloroetilen (PTFE) kaplı manyetik balık kullanılarak 60 dk. süreyle karıştırılmıştır. 316L, elde edilen kaplamalar ve bu kaplamaların genel görüntülerini incelemek için hazırlanan örnekler Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. 316L ve kaplamaların genel görüntüleri.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları

Kaplamaların yapısı, aşınma, korozyon ve tribokorozyon deneyleri sonrası yüzey görüntüleri enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre (EDS) donanımlı Zeiss Supra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobu (OM) kullanılarak incelenmiştir.

3.3.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) çalışmaları

Kaplamaların faz analizleri Panalitical X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde λ= 1,54059 Å dalga boyuna sahip CuK_{α} ışınımı kullanılmıştır.

3.3.3. Mikrosertlik ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri Shimadzu HVM mikrosertlik cihazında Vickers batıcı uç kullanılarak 50 gram yük altında yapılmıştır. Her bir numune için en az 5 ölçüm alınarak ortalama sertlik değeri hesaplanmıştır.

3.3.4. Aşınma deneyleri

316L paslanmaz çelik ve kaplanmış numunelerin kuru kayma şartlarında yapılan aşınma deneyleri 5 N' luk normal yük altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 10 mm çaplı alümina (Al_2O_3) bilye kullanılmıştır. Karşı malzeme olarak Al_2O_3 bilye; yüksek sertliği, yüksek aşınma direnci, kimyasal inertliği ve

elektriksel yalıtım özellikleri nedeniyle seçilmiştir. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneylerine ait diğer şartlar Çizelge 3.4' de verilmiştir. Aşınma testleri sonrasında aşınma izlerinin profili Mitutoyo Surtest SJ-400 profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Her bir numune için 3 adet aşınma izi topografik profilleri çıkarılmıştır. Ayrıca kaplamaların yüzey pürüzlülüğü de aynı profil cihaz ile ölçülmüştür. Profillerden elde edilen R_a: ortalama pürüzlülük, R_q: ortalama karekök pürüzlülüğü, R_y: değerlendirme uzunluğundaki en yüksek tepe-çukur parametresi ve R_z: on noktalı yükseklik (μm) değerlerini temsil etmektedir.

Çizelge 3.4. Kuru aşınma deney şartları

Normal Yük (N)	5
Aşınma izi uzunluğu (mm)	11
Kayma hızı (cm s^{-1})	1,9
Aşındırma süresi (s)	2880
Aşındırma mesafesi (m)	57,5
Nem (%)	30±5
Sıcaklık (°C)	25±5

3.3.5. Elektrolitik korozyon deneyleri

Elektrolitik korozyon deneylerinde, çalışma elektrodu olan 316L paslanmaz çelik ve kaplanmış numunelerin yaklaşık 0,2 cm^2' lik yüzey alanı çözeltiye temas ettirilmiştir. Deney çözeltisi olarak %0,9' luk NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolitik korozyon deneylerinde bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deney hücresi içerisine, çalışma elektrotu olarak deney numuneleri, karşıt elektrot olan platin tel (%99,99 saflıkta) ve referans elektrot olarak da doygun Ag/AgCl elektrodu yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal deneylerin tümünde başlangıçta önce denge potansiyeline (E_{kor}) 1800 s süresince ulaşılması beklenmiş, denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri -0,6 V' dan -0,1 V' a kadar 1 mV/s tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru potansiyeli tarayarak çizilmiştir. Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) hesaplanmıştır.

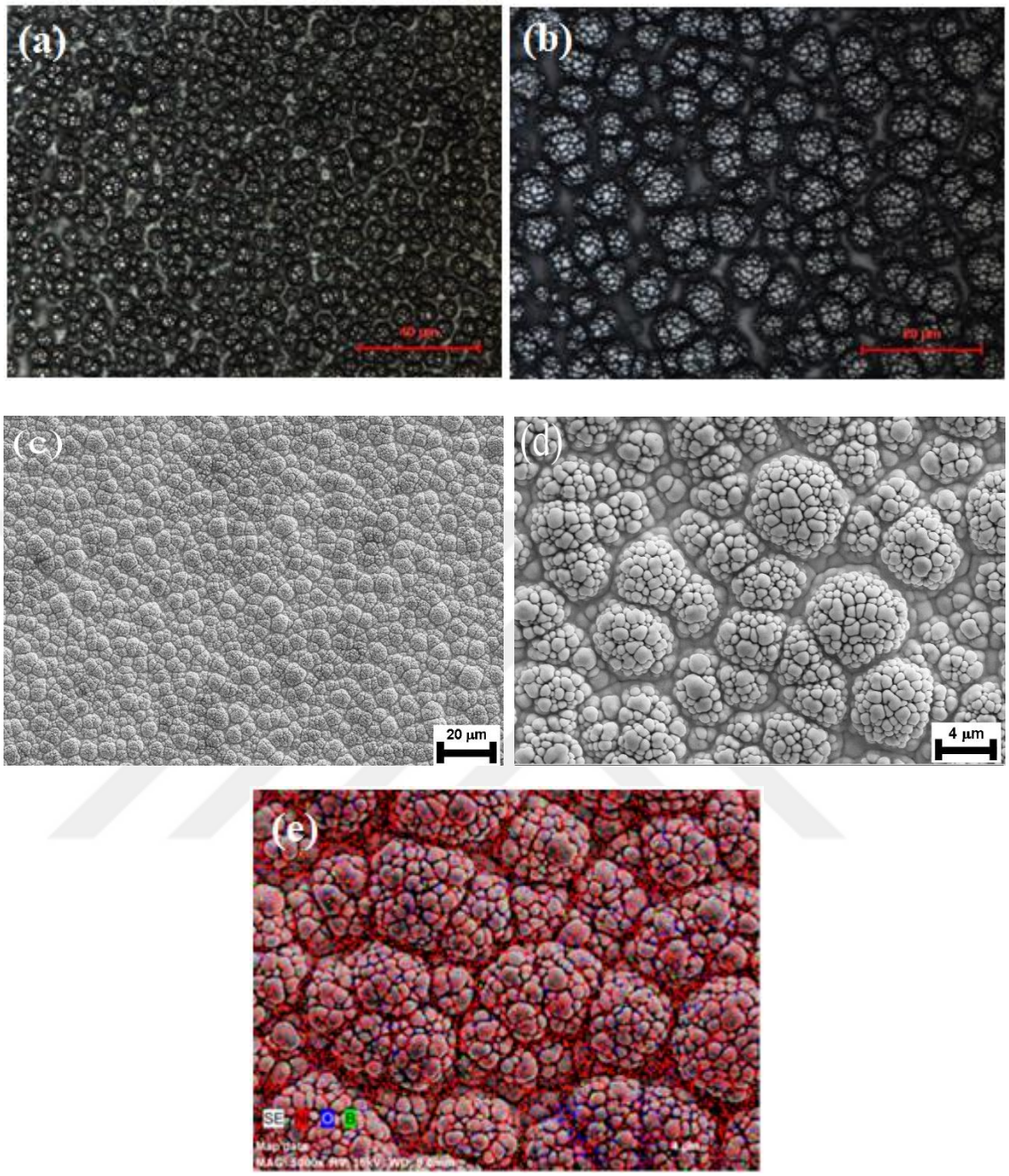
3.3.6. Tribokorozyon deneyleri

316L paslanmaz çelik ve kaplanmış numunelerin tribokorozyon testleri, 25 ml ağ. %0,9 NaCl çözeltisi içeren bir triboelektrokimyasal hücrede, üç elektrotla bağlanmış tribometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Açık potansiyel çevrim (OCP) koşullarında 45 dakika süreyle 5 N uygulanan yük altında 1,9 cm s^{-1} kayma hızı ile doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma öncesinde, sırasında ve sonrasında OCP ölçülmüştür. Karşı malzeme olarak 10 mm çapında bir Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Bilye tutucu ise korozyon etkilerini önlemek için polimerik bir malzemeden yapılmıştır. Test sırasında 2,5 cm^2 alana sahip yüzey, çözeltiye maruz bırakılmıştır. Ölçüm sonuçlarının doğruluğundan emin olmak için en az iki kez tüm tribokorozyon testleri tekrarlanmıştır. Tribokorozyon testlerinden sonra, incelenen numunelerde oluşan aşınma izleri ve ilgili Al_2O_3 bilyeleri sırasıyla SEM ve OM ile incelenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

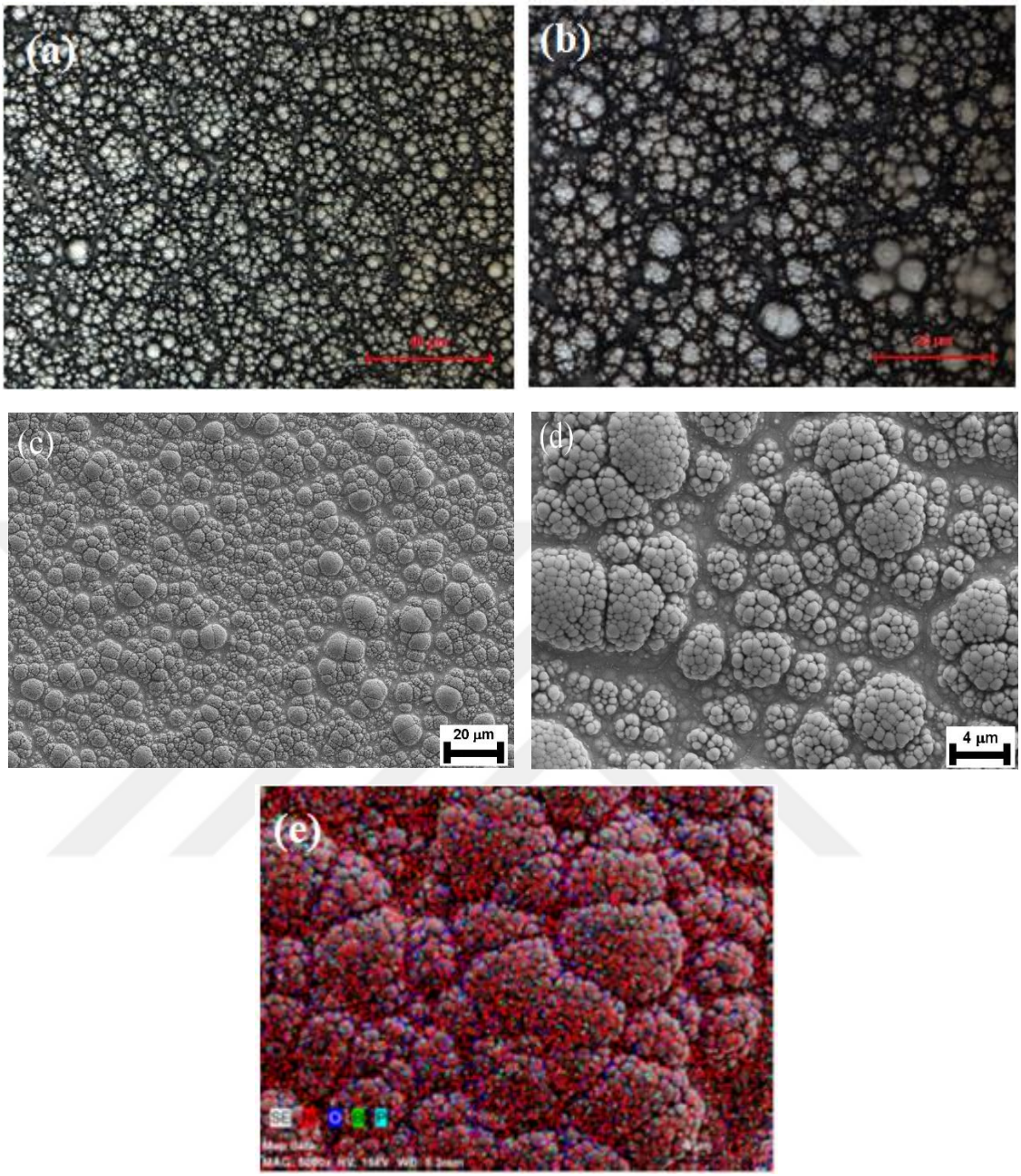
4.1. Kaplamaların Yüzey Analizleri

Şekil 4.1 akımsız Ni-B kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntülerini ve EDS yüzey haritalama analizini (e) göstermektedir. Şekil 4.1 (a-d), mikroyapıda Ni-B kaplamanın karnabahar-vari birçok küresel tanenin sık, kompakt ve homojen görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.1 (b-d)' de yüksek büyütmeli OM ve SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde, tane sınırlarında da kusurların bulunmadığı tespit edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamanın karnabahar benzeri görüntüsü daha önce yapılan çalışmalarla tutarlıdır (Matik 2020, Madah ve ark. 2015). Bu yapı birçok küresel tanenin birleşiminden oluştuğu için kaplamalarda görülen pürüzlü yüzey yapısı yüzey temas alanını azaltarak kaplamanın aşınma direnci artırmaktadır. Şekil 4.1 (e)' de akımsız Ni-B kaplamanın SEM görüntüsünden yapılan EDS haritalama analizinde yapıda kırmızı noktalarla gösterilen nikel yoğunluğunun ve mavi ile gösterilen oksijen, yeşil ile gösterilen bor elementlerinin de varlığı da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.1. Akımsız Ni-B kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS (e) yüzey haritalama analizi.

Şekil 4.2 akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntülerini ve EDS yüzey haritalama analizini (e) göstermektedir. Şekil 4.2 (a-d) OM ve SEM görüntülerinden yine üst tabakada bulunan Ni-B' den dolayı tipik karnabahar benzeri, malzemenin tamamen kaplandığı ve porozitesiz bir yapı görülmektedir. Bu kompakt yapıya dubleks kaplamaların altta bulunan yüksek P içerikli Ni-P tabakasının etkisi de bulunmaktadır. Tohidi ve ark. (2017) 410 martenzitik paslanmaz çelik üzerine yüksek, orta ve düşük P içerikli akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalardan, yüksek P içerikli kaplamaların (Ni-12.10 %P) yüzey morfolojilerinin daha kompakt olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca dubleks kaplamanın EDS haritalama analizinden (Şekil 4.2 (e)), yüzeyde mavi noktalarla gösterilen P elementinin varlığı oluşan kompakt yapının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Yine EDS analizinden elde edilen akımsız kaplamaların kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi kaplamaların yüksek P içeriği oluşan yoğun yapı görüntüsünü desteklemektedir. Ancak dubleks kaplamaların yüzey görüntüleri Ni-B kaplamaların yüzey görüntüleri (Şekil 4.1(a-d)) ile karşılaştırıldığında dubleks kaplamada değişen boyutta küresel tenelerin oluştuğu, Ni-B kaplamada ise daha boyutça homojen tanelerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu durumda daha pürüzsüz ve daha homojen tanelerin oluşması, Ni-B kaplamanın kendi kendine yağlama özelliğinin ön plana çıkmasıyla dubleks kaplamaya göre aşınma direncinin daha fazla olacağı düşünülmektedir. Zhang ve ark.'nın (2008) yaptıkları magnezyum alaşımı üzerine akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplama çalışmalarında da yüzeyin homojen ve pürüzsüz yapısının aşınma direnci üzerindeki pozitif etkisi vurgulanmıştır.

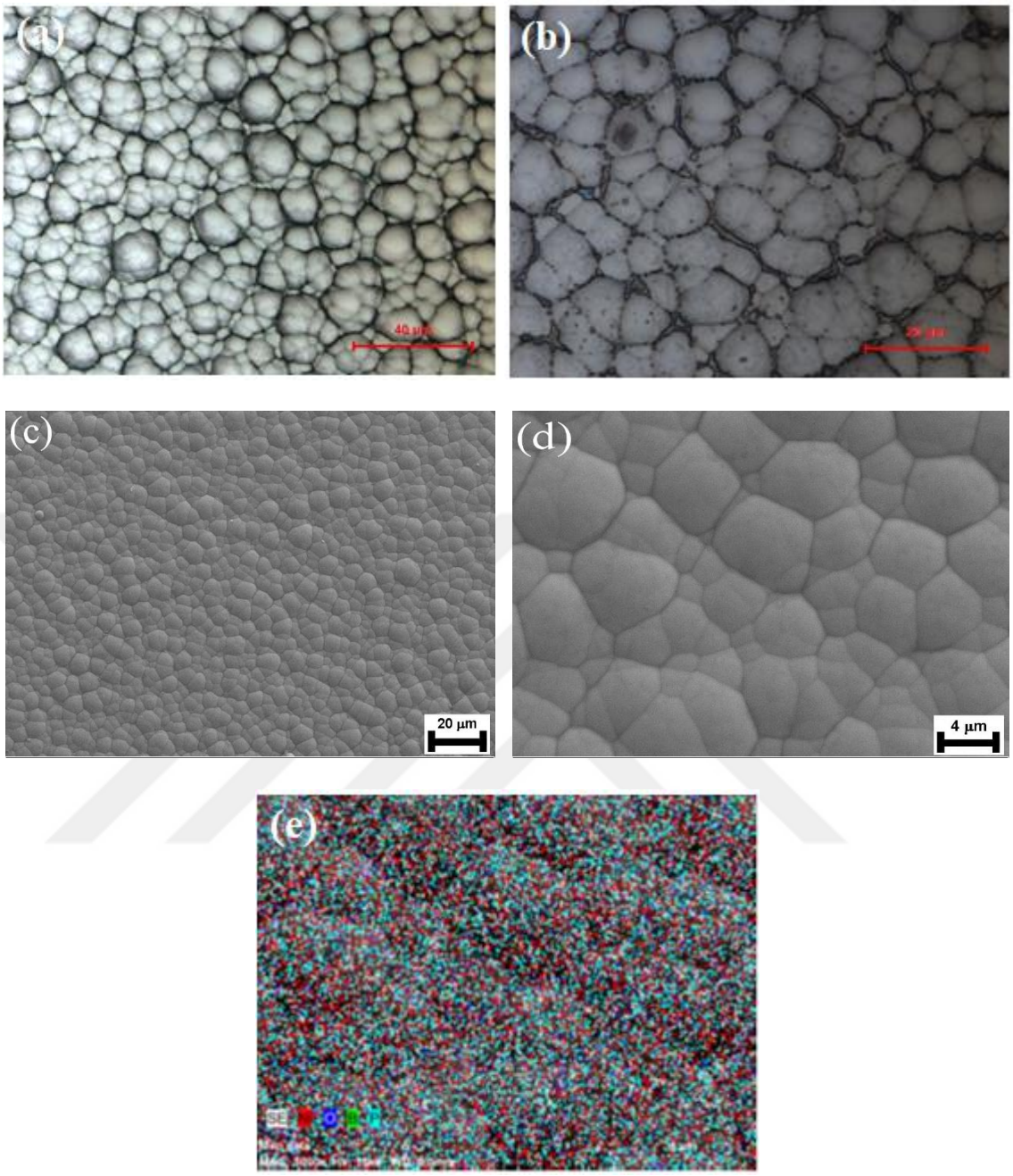


Şekil 4.2. Akımsız Ni-P/Ni-B kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS yüzey haritalama analizi (e).

Çizelge 4.1. EDS analizinden elde edilen akımsız kaplamaların kimyasal bileşimleri

Kaplama Tipi	Ni (ağ.%)	P (ağ.%)	B (ağ.%)
Ni-P	83.3	11.6	-
Ni-B	96	-	4.0

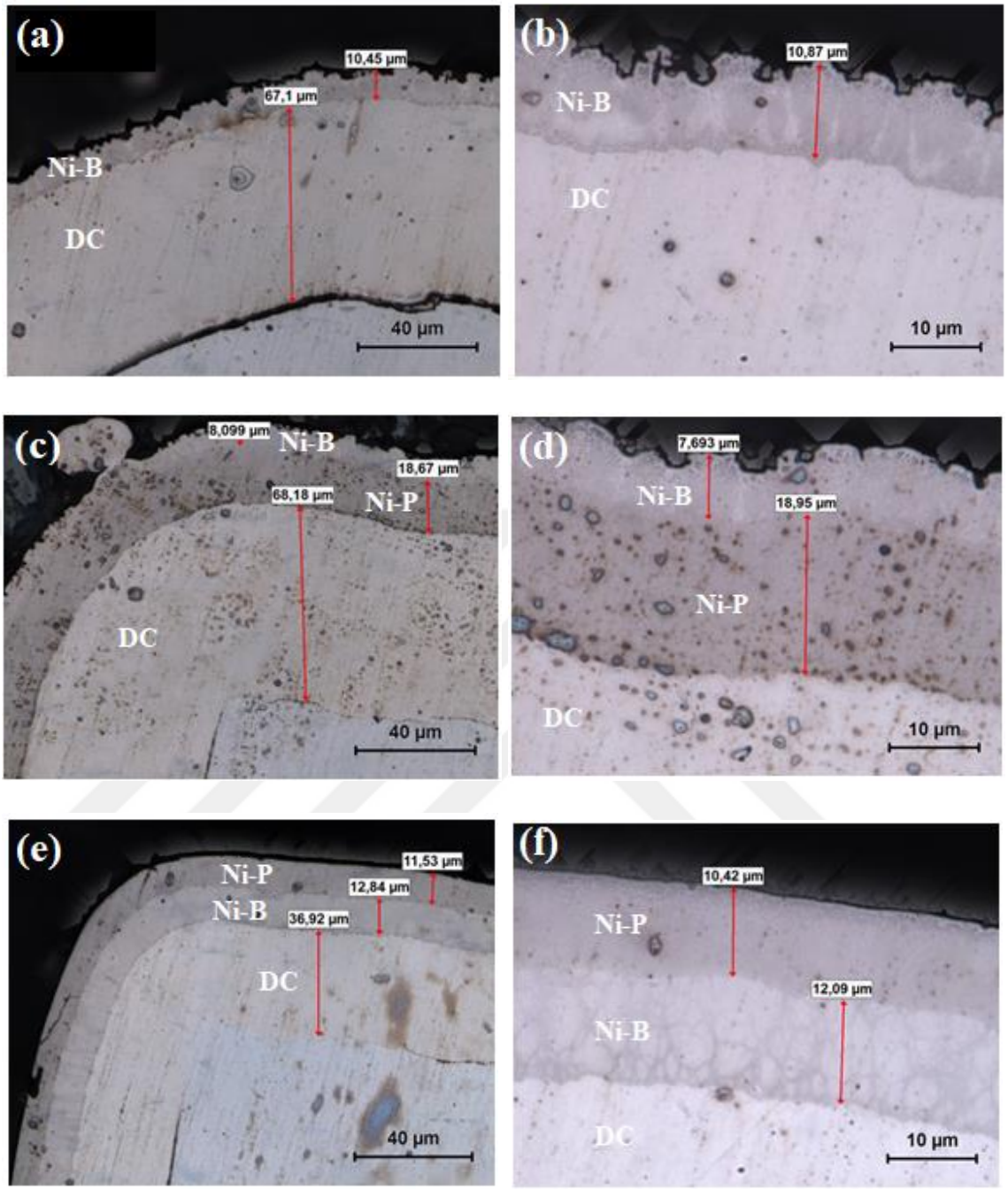
Şekil 4.3 akımsız Ni-B/Ni-P dubleks kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri, EDS yüzey haritalama analizini (e) göstermektedir. OM ve SEM görüntülerinde Ni-P' nin küresel nodüller şeklinde karakteristik ve üniform görüntüsü Şekil 4.3 (a-d)' den görülmektedir. Kaplamanın yüksek yoğunluklu, gözeneksiz ve pürüzsüz yüzey görüntüsü literatürde verilen akımsız Ni-P kaplamaların yüzey görüntüleri ile uyumludur (Zhang ve ark. 2018). Bu görüntüler kaplamanın daha sonra verilecek XRD analizi ile kanıtlanan yarı amorf yapısı sayesinde sahip olabileceği korozyon direncine de atfedilmektedir (Zhang ve ark. 2016). Şekil 4.3 (e)' de, EDS haritalama analizi ile yüzeyde az miktarda yeşil noktalarla temsil edilen B ve oldukça fazla miktarda mavi noktalarla temsil edilen P elementleri ve diğer elementlerin (Ni ve O) varlığı da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3. Akımsız Ni-B/Ni-P kaplamaların farklı büyüklükte OM (a-b), SEM (c-d) yüzey görüntüleri ve EDS yüzey haritalama analizi (e).

4.2. Kaplamaların Kesit Analizleri

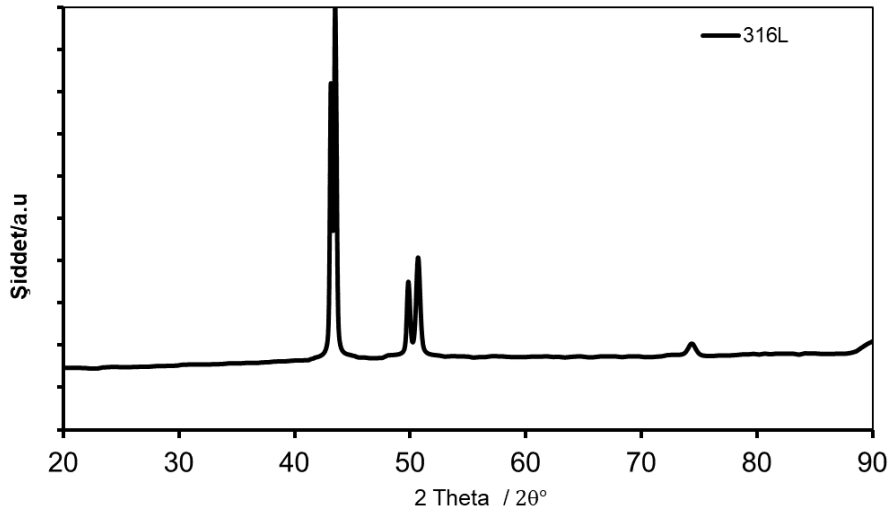
Kaplamaların kalınlıkları ve kaplama kalitesini tespit etmek amacıyla kesit görüntüleri OM ile incelenmiş ve Şekil 4.4 (a-f)' da kesit görüntüleri verilmiştir. Tüm kaplamaların kesit görüntüleri incelendiğinde, oluşan kaplamaların (Şekil 4.4 (a-c-e)) köşe görüntülerinde altlık üzerinde üniform ve kompakt oldukları görülmektedir. Örnek köşelerinin homojen bir şekilde kaplanmış, porozitesiz ve çatlaksız bir mikroyapı görüntüsü sunması akımsız kaplamaların avantajlı özelliği olduğundan kaplamada homojen kesit görüntüsü sağlamak önemlidir. Şekil 4.4 (a-b)'de Ni-B kaplamanın DC kaplama üzerinde kolonsal büyüme gösterdiği ve 316L altlık üzerinde 67.1 µm DC ve 10,45-10,87 µm aralığında Ni-B kaplamanın oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.4 (c-d)' de akımsız Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın 68.18 µm kalınlığında DC, 18.67 µm Ni-P ve 8,09-7,69 µm aralığında Ni-B kaplama kalınlığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ni-B kaplamanın kesiti büyüme mekanizmasından dolayı kolonsal bir yapı sergilemiştir. Şekil 4.4 (e-f)'de Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın görülen kesit görüntülerinde 36.92 µm kalınlığında DC ile kaplandığı, 12,84-12,09 µm kalınlık aralığında Ni-B ile kaplandığı ve 11,53-10,42 µm aralığında ise Ni-P ile kaplandığı tespit edilmiştir. Şekil 4.4 (f)'de Ni-B kaplamayı temsil eden sütunsal yapı açıkça görülmektedir.



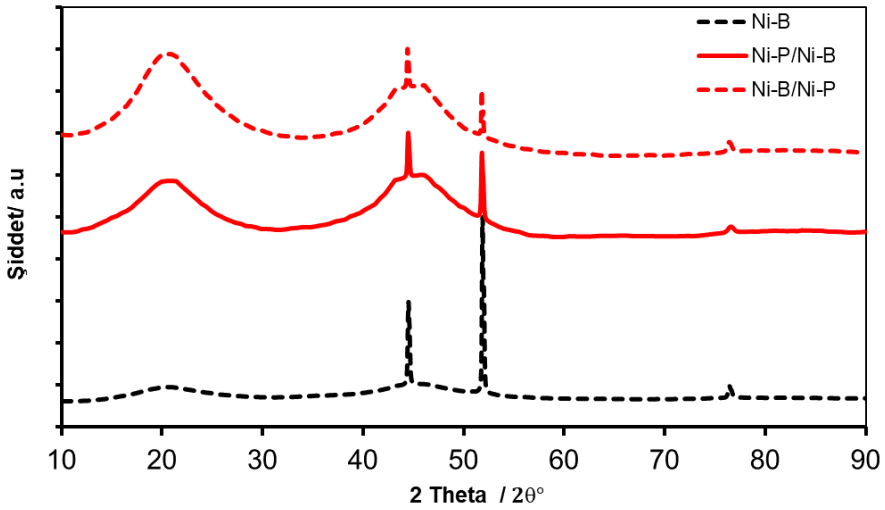
Şekil 4.4. Kaplamaların kesit görüntüleri Ni-B (a-b), Ni-P/Ni-B (c-d), Ni-B/Ni-P (e-f).

4.3. Kaplamaların XRD Analizleri

Şekil 4.5'de 316L paslanmaz çelik altlığın, Şekil 4.6'de ise akımsız tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni–P/Ni–B ve Ni–B/Ni–P kaplamaların XRD paternleri verilmektedir. Şekil 4.5' den görüldüğü gibi 316L paslanmaz çeliğin 2θ°=43.5^{o}' de γ-Fe (111), 2θ°=50.7^{o}' de γ-Fe (200) ve 2θ°=74.4^{o}' de γ-Fe (220) östenit demire ait kristal pikleri mevcuttur. 316L paslanmaz çeliğe ait bu XRD paterni literatürle uyumludur (Dadfar ve ark. 2007). Şekil 4.6' da kaplamaların XRD paternlerinde ise kristalin piklerle beraber kısmi genişlemiş piklerin varlığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla akımsız kaplamaların amorf ve kristalin bölgelerin karışımından ibaret olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, daha önce yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır (Baskaran ve ark. 2006, Bülbül ve ark. 2012, Czagány ve ark. 2017). Bununla beraber, akımsız kaplamaların XRD paternlerinde yalnızca amorf bölgenin varlığını gösteren belirgin geniş bir pikin varlığını gösteren çalışmalar da mevcuttur (Madah ve ar.2015, Krishnaveni ve ark. 2005, Vitry ve ark. 2012a). Vitry ve ark. 2012b tarafından akımsız kaplama işleminde, kaplama ağ. %4 veya daha fazla bor içeriyorsa akımsız nikel bor kaplamaların genellikle amorf yapı sergilediği belirtilmiştir. Bu çalışmada da kaplamaların bor içeriği ağ. %4'dür. Bu yüzden kaplamaların yapıları amorf ve kristalin bölgelerin karışımından ibaret olduğu sonucunu desteklemektedir (Çizelge 4.1).



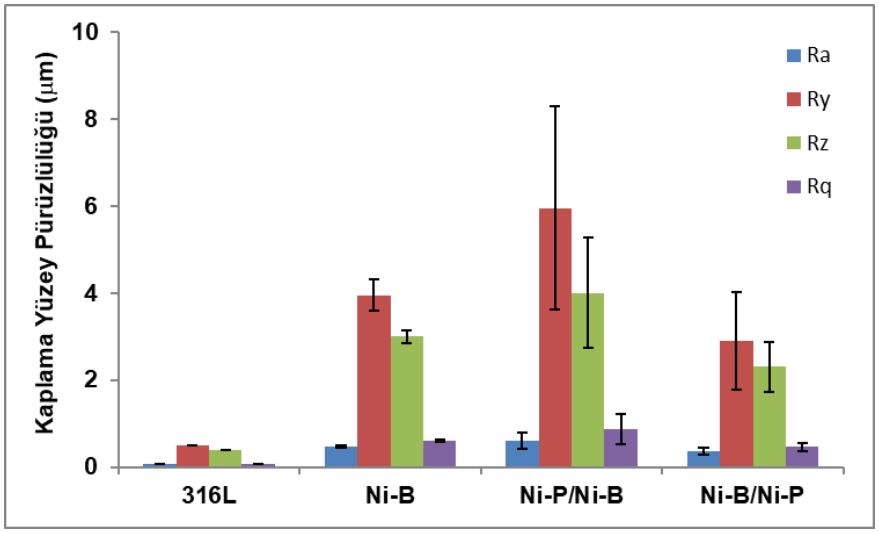
Şekil 4.5. 316L paslanmaz çelik altlığın XRD paterni.



Şekil 4.6. Akımsız tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni–P/Ni–B ve Ni–B/Ni–P kaplamaların XRD paternleri.

4.4. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülükleri

316L ve kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Şekil 4.7' de karşılaştırılmıştır. Parlatılmış 316L üzerine herhangi bir yüzey işlemi uygulanmadığından pürüzsüz bir yüzeye sahip olması beklenen bir sonuçtur. Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri karşılaştırıldığında en düşük yüzey pürüzlülüğü sergileyen kaplamanın Ni-B/Ni-P ve ona çok yakın değerlerde Ni-B kaplama olduğu, en yüksek yüzey pürüzlülüğünün de Ni-P/Ni-B olduğu Şekil 4.7' den açıkça görülmektedir. Ni-B kaplamaların karnabahar-vari birçok küresel tanenin birleşiminden oluşan yüzey yapısının Ni-P yüzey yapısına göre daha pürüzlü olduğu bilinmektedir. Bu yüzden daha yüksek yüzey pürüzlülüğü değerlerine sahiptir. Kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde Şekil 4.2 (a-d)' de Ni-P/Ni-B kaplamada değişen boyutta küresel tanelerin oluştuğu, Şekil 4.1(a-d)' de ise Ni-B kaplamanın mikroyapısında daha boyutça homojen tanelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sebepten Ni-P/Ni-B kaplama en yüksek yüzey pürüzlülüğü sergilemiştir. Akımsız dubleks Ni-P/Ni-B kaplamaya nazaran Şekil 4.3 (a-d)' de verilen Ni-B/Ni-P kaplamanın küresel nodüllerinin yüksek yoğunluklu, gözeneksiz ve pürüzsüz yüzey görüntüsü ile Şekil 4.1 (a-d)' de verilen Ni-B kaplamada birçok küresel tanenin sık, kompakt ve homojen görüntüsünden dolayı akımsız Ni-B ile akımsız dubleks Ni-B/Ni-P kaplamaların aşınma direncinin daha yüksek olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.7. 316L ve kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.

4.5. Kaplamaların Sertlik Sonuçları

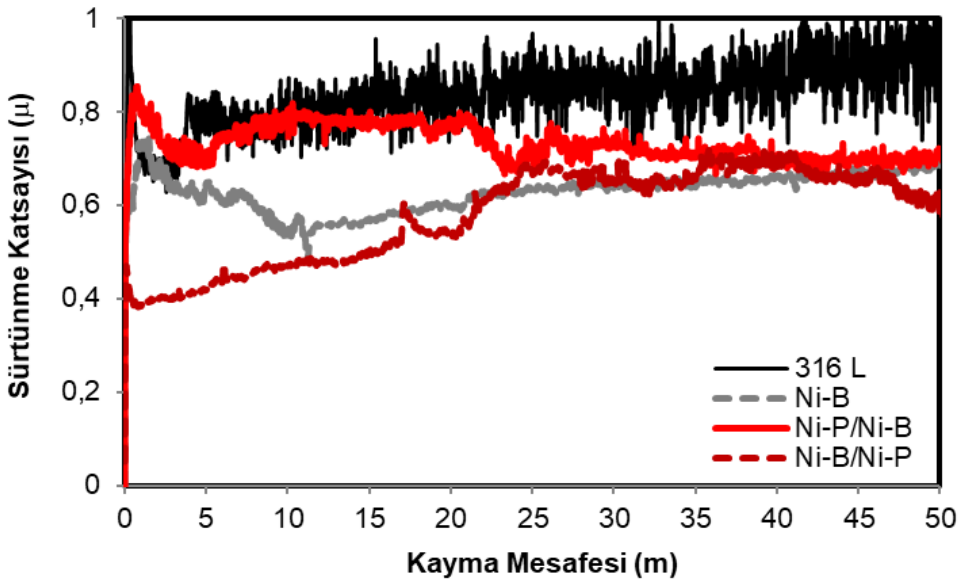
316L ve kaplamaların kesit mikrosertlik değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir. 316L ve kaplamaların mikrosertlik sonuçlarına bakıldığında en yüksek sertlik değerine sahip olan kaplamanın Ni-B ve en düşük sertlik değerine sahip kaplamanın Ni-B/Ni-P olduğu Çizelge 4.1' den görülmektedir. Bu çalışmada tespit edilen sertlik sonuçları literatürde farklı alaşımlar üzerine yapılan Ni-B, Ni-P/Ni-B ve Ni-B/Ni-P kaplamaların sertlik sonuçları ile uyumludur. Örneğin Zhang ve ark. 2018, AZ91D Mg alaşımı üzerine yaptıkları Ni-B/Ni-P kaplamanın mikrosertlik değerini 500 $HV_{0,01}$, tek Ni-B kaplamanın 650 $HV_{0,01}$ ve tek Ni-P kaplamanın ise 400 $HV_{0,01}$ olarak rapor etmişlerdir. Vitry ve ark. 2012a, 2024 alüminyum alaşımı üzerine yaptıkları NiP/NiB kaplamanın sertliğini 834 $HK_{0.05}$, Bülbül ve ark. ise 316L üzerine oluşturdukları Ni-B kaplamanın sertliğini 690 $HK_{0.01}$ olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.2. 316L ve kaplamaların mikrosertlik değerleri

Örnekler	Mikrosertlik ($HV_{0,05}$)
316L	298
DC	337
Ni-B	686
Ni-P/Ni-B	616
Ni-B/Ni-P	480

4.6. Kaplamaların Kuru Aşınma Sonuçları

Aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 4.8' de verilmiştir. 316L ve kaplamaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları Çizelge 4.3' de gösterilmiştir. Şekil 4.8' den görüldüğü gibi kaplamaların sürtünme katsayılarının değişimi 316L' ye göre daha düşük ve daha az salınımlı şekilde ortaya çıkmıştır. 316L'nin ortalama sürtünme katsayısı 0,91 iken, kaplamaların Ni-B, Ni-B/Ni-P ve Ni-P/Ni-B kaplamaların ortalama sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,67, 0,68, 0,67 olduğu tespit edilmiştir. Kayma mesafesi ile sürtünme katsayısı grafiği en düşük salınımla Ni-B kaplama olduğu tespit edilmiştir. Ni-B/Ni-P ve Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalarda ise kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayılarında gösterdikleri salınımlar daha fazladır. Çizelge 4.3' den görüldüğü gibi 316L' nin aşınma hacmi ve aşınma hızı değerleri kaplamalar ile karşılaştırıldığında önemli oranda fark olduğu görülmektedir. Hem sürtünme katsayısı hem de aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerine bakıldığında kaplamaların 316L'nin aşınma direncini ciddi anlamda artırdığı sonucuna varılmaktadır. Kaplamalar içerisinde kayma mesafesi ile sürtünme katsayısının en kararlı değişim gösteren Ni-B kaplama, en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerini vermiştir.



Şekil 4.8. 316L ve kaplamaların kuru ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

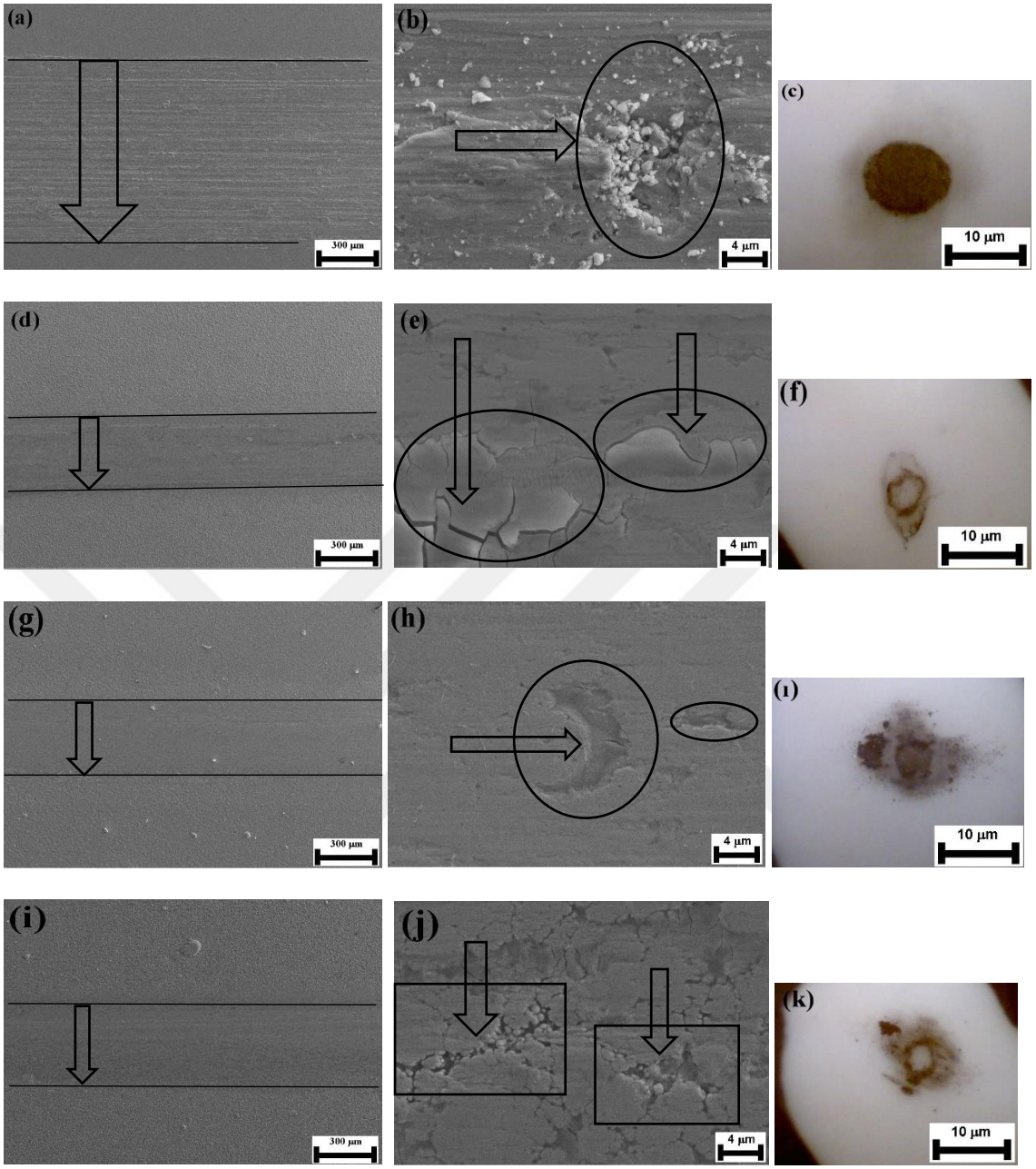
Çizelge 4.3. 316L ve kaplamaların kuru ortam aşınma hacimleri ve aşınma hızları

Örnekler	Aşınma Hacmi (mm^3)	Aşınma Hızı (10^{-5} x mm^3/N.m)
316L	0.08	32
Ni-B	0.0005	0.2
Ni-P/Ni-B	0.006	2.4
Ni-B/Ni-P	0.00075	0.3

316L ve kaplamaların aşınma yüzeylerine ait detaylı SEM görüntüleri ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri Şekil 4.9' da verilmiştir. 316L altlığın düşük büyütmeli aşınmış yüzey görüntüsü geniş bir aşınma izinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.9.a). Aynı örneğin yüksek büyütmeli yüzey görüntüsünde ise hem abrazif hem de adhezif aşınmanın açık izleri ile, plastik deformasyon ve tüm aşınmış yüzeye dağılmış oldukça fazla miktarda aşınma ürünlerinin (debris) varlığı görülmektedir (Şekil 4.9.b). Bu şiddetli deformasyon izleri 316L' nin düşük sertliğinden kaynaklanmaktadır. Benzer görüntüler Saravanan ve ark. (2015) ve Li ve ark. (2008) tarafından da karşı malzeme olarak farklı metaller kullanılarak rapor edilmiştir. Li ve ark. (2008) abrazif aşınmanın yanında adhezif aşınmanın da varlığını aşınma başlangıcında tepeciklerin kırılması ile ortaya çıkan aşınma ürünlerinin karşı malzeme ile altlık malzeme arasında ezilmesiyle aşınma hızının da çok yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da 316L altlık malzeme için kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüsü incelendiğinde büyük miktarda aşınma ürünlerinin karşı yüzeye yapıştığı görülmektedir (Şekil 4.9.c). Bu ürünlerin daha yüksek aşınma hızının olası bir nedeni (Çizelge 4.3) ve adhezif aşınmanın oluşmasına da katkıda bulunmaları anlamına gelmektedir (Li ve ark. 2008). Aynı zamanda 316L altlık malzemenin sürtünme katsayısında görülen gürültülü davranış (Şekil 4.8), aynı örneğin yüksek büyütmeli SEM görüntüsünde aşınmış yüzeyde görülen aşınma ürünlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.9.b). Ni-B kaplamanın düşük büyütmeli SEM görüntüsü, 316L'nin aşınma izi ile karşılaştırıldığında aşınma izinin ciddi oranda küçüldüğünü göstermektedir (Şekil 4.9.d). Yüksek büyütmeli SEM görüntüsünde ise oluşan mikro çatlaklar göze çarpmaktadır (Şekil 4.9.e). Bunun dışında düz ve pürüzsüz bir aşınmış yüzey görüntüsü bu kaplamanın 316L' nin aşınma direncini önemli derecede iyileştirdiğini açıkça göstermektedir. Aynı kaplamanın en düşük aşınma hızı sonucu da bu sonuçları desteklemektedir (Çizelge 4.3). Tohidi ve ark. (2017)' nın yapmış oldukları çalışmada da Ni-B kaplamanın aşınmış yüzeyinin küçük çukurlar içerdiği ve kayma yönünde

görülen plastik deformasyona bağlı olarak adhezif aşınmanın görüldüğü tespit edilmiştir. Madah ve ark. (2015) ise orta karbonlu çeliğin Ni-B ile akımsız kaplanması Al_2O_3 bilyeye karşı yapılan aşınma testi sonucunda, kuru kayma başladığında yüzeyde bulunan tepeciklerin Al_2O_3 bilyenin yüksek sertliğinden dolayı plastik deformasyona uğradığı, plastik deformasyon sonucu aşınma devam ettikçe yüzeye dağılan parçalı, çıkıntılı görüntünün adhezif aşınma izi olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada ise yüzeyde görülen çatlakların dışında abrazif ve adhezif aşınma izlerine rastlanılmamıştır. Aynı kaplama için karşı malzemede de çok az görülen kahverengi izlerin, aşınma sırasında Al_2O_3 bilye ile Ni-B kaplama yüzeyi arasında yüksek temas gerilmeleri ve sürtünme ısınması nedeniyle oluşan nikel oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.9.f). Literatürde de benzer kahverengi izlerin nikel oksite ait olduğu ve özellikle aşındırma mesafesi arttıkça (100 m) oluşan bu oksit tabakalarının kırılıp, ortaya saçılan aşınma ürünlerinin dağınık bir görüntü oluşturduğu rapor edilmiştir (Madah ve ark. 2015). Bu çalışmada ise kayma mesafesi 57,5 m'dir. Muhtemelen Ni-B kaplamanın aşınma yüzeyinde sadece oksit tabakalarının oluşumu gerçekleşmiş, oksit tabakalarının kırılmasına imkân tanıyacak süre sağlanamamıştır. Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın düşük büyütmeli görüntüsünde görülen aşınma izinin Ni-B kaplamaya yakın bir genişlik sunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9.g). Yüksek büyütmeli SEM görüntüsünde ise aşınma sonucunda ciddi bir delaminasyon izi gözlenmiştir (Şekil 4.9.h). Ni-B kaplamaya göre karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilye üzerinde ise oldukça fazla miktarda görülen aşınma ürünleri aşınma hızındaki artış ile uyumludur (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.9.ı). Ni-B/Ni-P dubleks kaplamaların düşük büyütmeli yüzey görüntüsü diğer kaplamalar gibi dar bir aşınma izi gösterirken (Şekil 4.9.i), yüksek büyütmeli aşınma yüzey görüntüsü aşınma izinin çeşitli yerlerinde mikro gözenekler gözlenmiştir (Şekil 4.9.j). Ayrıca aynı örneğin karşı malzeme yüzeyi ise az, fakat dağılmış aşınma ürünleri tespit edilmiştir (Şekil 4.9.k). Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın aşınma direncinin kuru aşınma testi sonuçlarına göre Ni-P/Ni-B dubleks kaplamadan daha yüksek olması beklenen bir sonuç değildir. Çünkü dubleks kaplamalarda dış yüzeyde Ni-B' nin varlığı yüksek sertlik ve karnabahar benzeri mikroyapı vermesi nedeniyle aşınmaya dirençli bir kaplama olduğu birçok kez rapor edilmiştir (Narayan ve ark. 2003). Ancak bu çalışmada dış kaplamanın Ni-P kaplama olduğu dubleks kaplama daha dirençli aşınma özellikleri sunmuştur. Bu durumun iki farklı nedeni olabileceği düşünülmektedir.

Bunların ilki Ni-B/Ni-P kaplamanın yüksek yoğunluklu, gözeneksiz ve benzer boyutlarda küresel nodüllerden oluşan mikroyapısıdır. İkincisi ise alt tabakada bulunan Ni-B tabakanın sertliğinin ve basma gerilmesinin daha yüksek olması nedeniyle mikro çatlakların ilerlemesini ve aşınma hızını azaltacağıdır (Tohidi ve ark. 2017). Sonuçlar Ni-B tek tabakalı kaplamanın ve Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın plastik deformasyona karşı direncini ve ayrıca Ni-B tek tabakalı kaplamanın temas yüzeyleri arasındaki yapışmayı ortadan kaldırdığını göstermektedir.



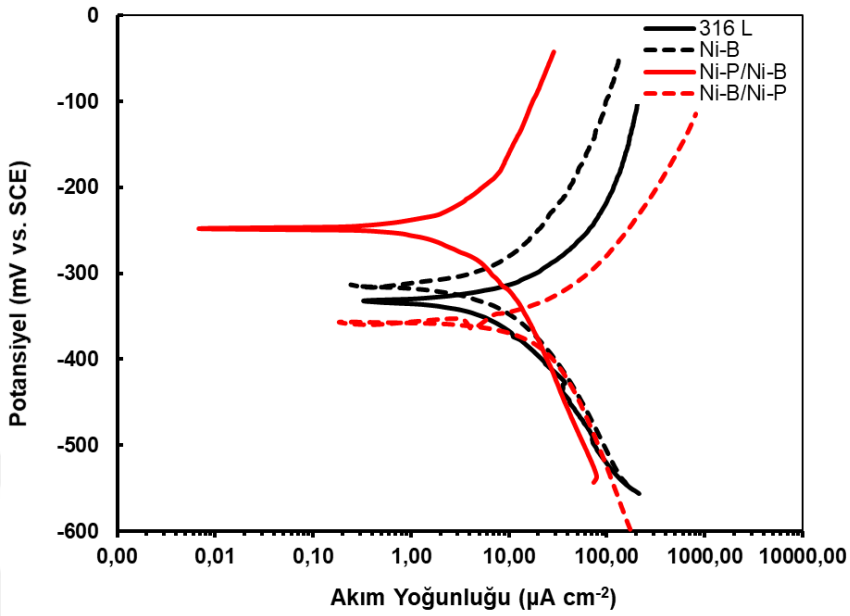
Şekil 4.9. 316L ve kaplamaların kuru ortam aşınma yüzeylerinin SEM ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri (316L (a-c), Ni-B (d-f), Ni-P/Ni-B (g-ı), Ni-B/Ni-P (i-k)).

.

4.7. Kaplamaların Elektrolitik Korozyon Sonuçları

316L ve kaplamaların elektrolitik korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal korozyon parametreleri sırasıyla Şekil 4.10 ve Çizelge 4.4' de verilmiştir. Şekil 4.10' da görüldüğü gibi Ni-P/Ni-B dubleks ve Ni-B tek tabakalı kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{kor}), 316L'nin korozyon potansiyelinden daha pozitif değerlere kaymıştır. Çizelge 4.4'de en pozitif değere sahip olan kaplamanın (-248 mV) Ni-P/Ni-B dubleks kaplama olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan Ni-P/Ni-B kaplamanın en düşük korozyon eğilimine sahip olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek korozyon direncine sahip olması beklenen Ni-B/Ni-P dubleks kaplama ise, daha negatif E_{kor} değeri (-357 mV) sergilemesi ile korozyona daha az dirençli olduğu tespit edilmiştir. Ni-P kaplamanın iyi korozyon direnci sergilemesinin; kompakt, düşük gözenekli ve pürüzsüz mikroyapının, yüzeyin ağ. %11 P içermesinin ve amorf yapıya sahip olmasından kaynaklandığı bilinmektedir (Zhang ve ark. 2016). Bu çalışmada da elde edilen Ni-B/Ni-P kaplamanın kompakt ve gözeneksiz mikroyapıya (Şekil 4.3.a-d), %11,6 P içeriğine (Çizelge 4.1) ve yarı amorf yapıya sahip olduğu (Şekil 4.6) tespit edilmiştir. Tüm bu özellikler dikkate alındığında en iyi korozyon direnci sergilemesi beklenmiştir. Ancak korozyon eğiliminin yüksek çıkma sebebi Şekil 4.12.g-h' da Ni-B/Ni-P kaplamanın korozyon sonrası yüzey görüntüsünden de görüleceği gibi yüzeyin tamamına yayılan büyük çatlakların oluşumundan kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.4' den numunenin ne kadar hızlı korozyona uğrayacağını gösteren korozyon akımı yoğunluğu değerleri incelendiğinde, Ni-B/Ni-P kaplamanın korozyon akımı yoğunluğu (I_{kor}) değerinin ($17{,}3 \times 10^{-6}$ Acm^{-2}) tüm kaplamalardan ve 316L' den dahi yüksek olduğu görülmektedir. Tüm örneklerin korozyon hızı değerleri I_{kor} değerleriyle beklendiği gibi uyumlu sonuçlar vermiştir. Tüm bu sonuçlardan, Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın en düşük korozyon hızına sahip olan kaplama olduğu anlaşılmaktadır. Zhang ve ark. (2018) AZ91D Mg alaşımının üzerine yaptıkları Ni-B ve Ni-B/Ni-P dubleks kaplamaların korozyon testi sonuçları incelendiğinde, Ni-B/Ni-P kaplamanın korozyon direncinin Ni-B kaplamadan çok daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Ni-B kaplamanın I_{kor} değerinde görülen artışı, kaplamanın mikroyapısının kompakt olmamasından dolayı NaCl çözeltisinin mikro gözenekler yoluyla altlığa nüfuz etmesinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada yapılan Ni-B kaplamanın homojen tane büyüklüğüne sahip, oldukça kompakt

bir mikroyapı sergilemesiyle Ni-B/Ni-P dubleks kaplamadan bile daha üstün korozyon direnci sergilediği belirlenmiştir.



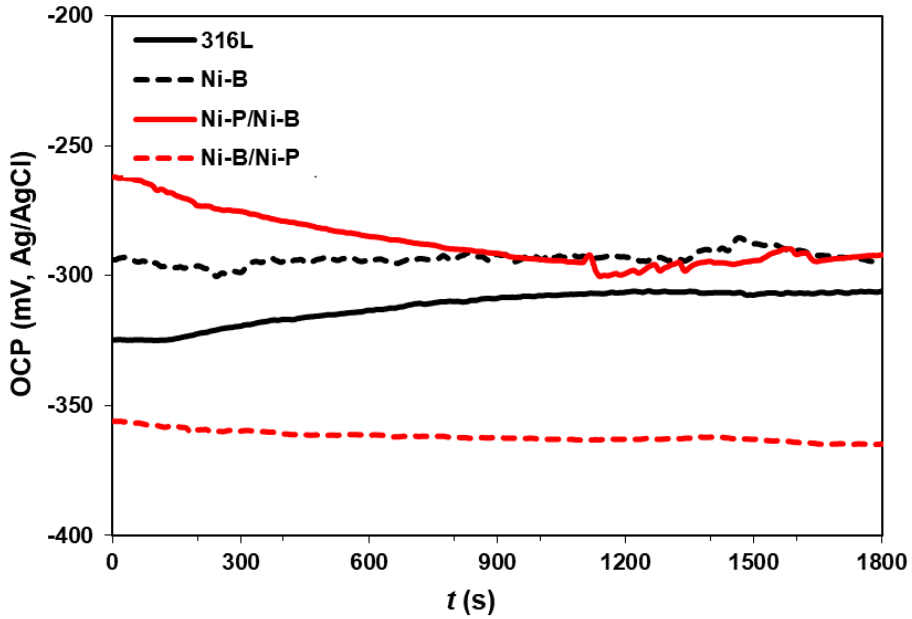
Şekil 4.10. 316L ve kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 4.4. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli, korozyon akım yoğunluk değerleri ve korozyon hızı değerleri

Örnekler	E_{kor} (mV)	I_{kor} $Acm^2(x10^{-6})$	Korozyon Hızı x 10^{-3} mmpy
316L	-333	9,73	35,39
Ni-B	-314	4,65	16,91
Ni-P/Ni-B	-248	3,33	12,12
Ni-B/Ni-P	-357	17,3	62,81

Şekil 4.11'de 1800 s.' lik periyotta 316L ve kaplamalara ait açık devre potansiyelleri (OCP) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Ni-P/Ni-B ile Ni-B kaplamalar, 316L ile Ni-B/Ni-P kaplamaya göre korozif etki açısından daha kararlı ve soy yüzeyler oluşturmuştur. En soy davranışı Ni-P/Ni-B kaplama sergilemiştir. Bir kaplamanın korozyon direncini termodinamik olarak yansıtan OCP ne kadar yüksekse, korozyon direncinin de o kadar iyi olduğu bilinmektedir (Zhang ve ark. 2018). Ayrıca 900. s. 'den sonra Ni-B çok daha soy davranmaya başlamış, 1600. s.' den sonra ise Ni-P/Ni-B ile benzer davranış sergilemiştir. Her iki kaplamanın polarizasyon eğrileri (Şekil 4.10) ve elektrokimyasal korozyon parametreleri (Çizelge 4.4) ile bu değişimler uyumlu sonuçlar göstermiştir. En düşük potansiyel gösteren kaplama Ni-B/Ni-P olmuştur. Bu

kaplamanın soy davranmamasının sebebi yine korozyon sonrası yüzeyinde boylu boyunca görülen çatlaklara atfedilmiştir (Şekil 4.12.g-h).

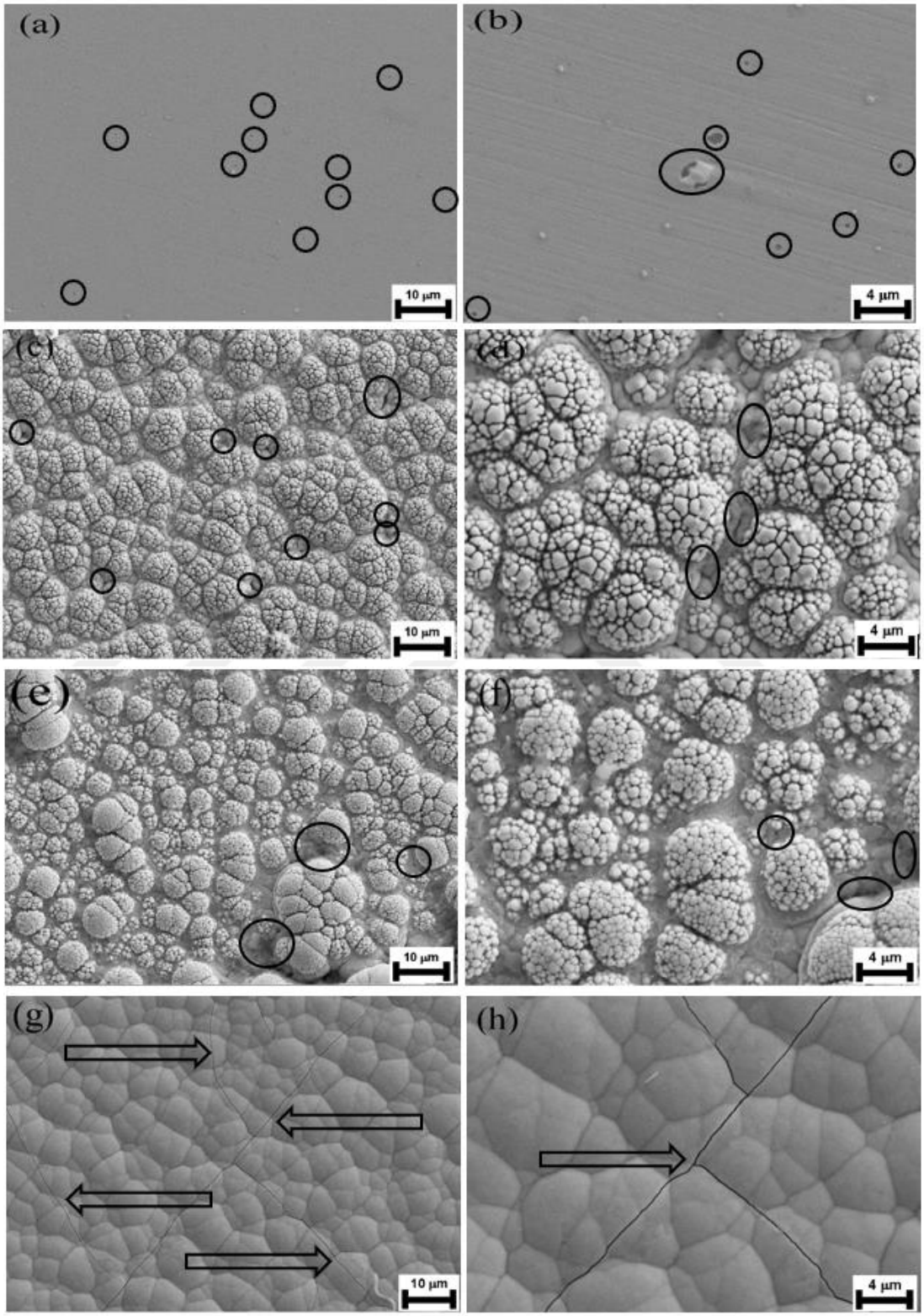


Şekil 4.11. 316L ve kaplamalara ait açık devre potansiyeli grafiği.

Örneklerin korozyon sonrası SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.12' de verilmiştir. Ni-P/Ni-B dubleks (Şekil 4.12. e-f) ve Ni-B (Şekil 4.12. c-d) tek tabakalı kaplamaların korozyon sonrası hem düşük hem yüksek büyütmeli görüntüleri incelendiğinde, mikroyapılarına (Şekil 4.1 ve 4.2) benzer şekilde görülen küresel tanelerin kenarlarında az sayıda çukur şeklinde siyah noktaların varlığı dikkat çekmektedir. 316L'nin korozyon yüzeyinde ise fazla sayıda ve farklı büyüklüklerde oluşmuş koyu gri renkli çukurlar (Şekil 4.12. a-b), Ni-B/Ni-P kaplamanın ise korozyon yüzeyinde görülen boylu boyunca oluşmuş çatlaklar tespit edilmiştir (Şekil 4.12. g-h). 316L' nin bu çalışmada gözlenen korozyon davranışı literatür ile uyumludur. Literatürde klorür çözeltilerinin 316L' nin yüzeyinde oluşan pasif filmleri bozduğu ve oyuklanma gibi lokal korozyona neden olduğu rapor edilmiştir (Cai ve ark. 2010). Kaplamalarda da görülen siyah noktaların oluşumunu, yüzeyde oluşan pasif filmleri bozan klorürün etkinliğine atfedilmektedir (Crobu ve ark. 2008). Ni-P/Ni-B dubleks ve Ni-B tek tabakalı kaplamaların hemen hemen aynı korozyon özellikleri gösterdikleri söylenebilir. Çünkü Şekil 4.11' den görüldüğü gibi başlangıçta yüksek potansiyele sahip Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın korozyon yüzeylerinde görülen küçük siyah noktalarından içeriye zamanla sızmaya devam eden korozif sıvı ile potansiyel düşme eğilimi göstermiş, hatta 1000-1600 s. arasında genelde

kararlı bir potansiyel değişimi sergileyen Ni-B kaplamanın altında potansiyel sergilemiş ve 1600. s.' den sonra Ni-P/Ni-B ve Ni-B kaplamalar birbirleriyle neredeyse aynı potansiyel değerleri göstermişlerdir. Bu sonuç korozif sıvının dubleks kaplamada Ni-B tabakasının altına geçmediğini göstermiştir. Şayet geçmiş olsaydı, korozyona daha dayanıklı olduğu bilinen Ni-P tabakası potansiyeli ciddi anlamda artıracaktı. Sonuç olarak her iki kaplamada da alt tabakaya ulaşmadan korozyona karşı Ni-B tabakalarının üstün direnç gösterdiği anlaşılmaktadır. Zhang ve ark. (2016)' nın gerçekleştirdikleri çalışmada, sızdırmazlık ve katodik koruma fonksiyonlarına sahip Ni-B kaplamanın dubleks kaplamalarda dış katman olarak kullanılmasının sebeplerini üç şekilde rapor etmişlerdir. Bunlardan ilki, akımsız Ni-B kaplamanın kaplama sürecinde Ni-P yüzeyindeki kusurlu bölgelerde tercihli olarak çekirdeklenmesinden, Ni-B katmanı sızdırmazlık özelliği göstererek korozyon çözeltisinin temasını önleyebilmektedir. Dış katmanda çukurlar oluşsa bile, her iki katmandaki kaplama kusurlarının uyumsuzluğu nedeniyle korozif ortamın alt tabakaya ulaşma şansının az olduğu belirtilmiştir. İkinci olarak, düşük korozyon potansiyeline sahip dış Ni-B tabakası, tercihen Ni-P kaplamanın korozyon sürecini geciktirebilecek yüksek korozyon potansiyeline sahip iç Ni-P tabakasını korozyona uğratmaktadır. Üçüncüsü, Ni-B kaplama Ni-P kaplamadan daha yüksek sertlik sergilediği bilindiğinden, sert dış tabaka, iç tabaka için mükemmel mekanik koruma sağlamaktadır. Bu nedenle Ni-P/Ni-B kaplamanın, pratik uygulamada tek Ni-P veya Ni-B kaplamalardan daha iyi koruma sağlayabileceği tespit edilmiştir. Bu çalışmada da Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın Ni-B kaplamadan daha fazla korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yukarıda bahsedilen ilk sebep olan Ni-B katmanının sızdırmazlık özelliği ve üçüncü sebep olan Ni-B kaplamanın yüksek sertliğinin mükemmel bir mekanik koruma sağlamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ancak Ni-P/Ni-B ve Ni-B kaplamaların korozyon sonrası yüzey görüntülerinin benzerliği ve açık devre potansiyeli grafiğinde zamanla görülen benzer soy davranışları yukarıda belirtilen sebeplere uymamaktadır. Vitry ve ark. (2012a) tarafından akımsız Ni-P/Ni-B kaplamanın tek tabakalı kaplamalardan daha iyi bariyer verimliliği sağladığı, kesit görüntüsünde görülen gözeneklilik miktarını azalttığı ve kaplama işlemi sırasında derin gözeneklerin yayılmasını engelleyen bir arayüz oluşturarak korozyon direncinin iyileştirdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmanın korozyon

sonuçları da Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın korozyona açık ortamlarda daha kullanılabilir olduğunu ortaya çıkarmıştır.

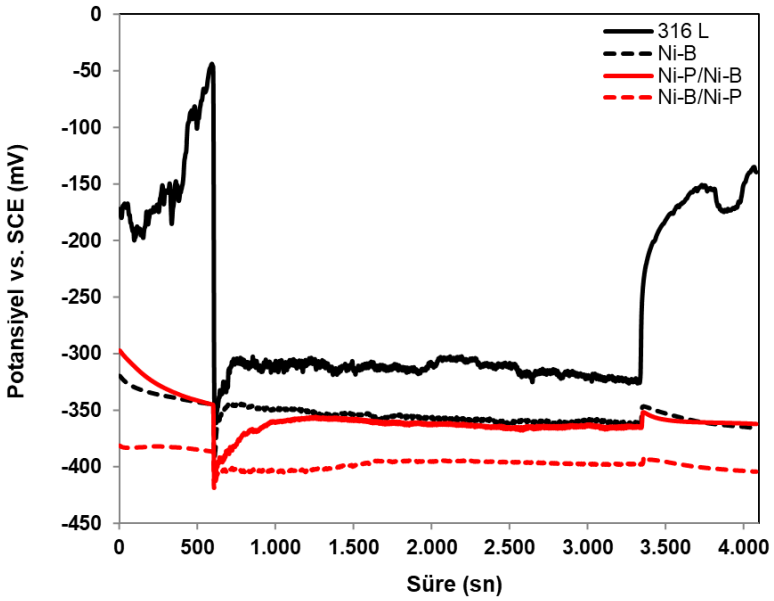


Şekil 4.12. 316L ve kaplamaların korozyon yüzeyleri (316L (a-b), Ni-B (c-d), Ni-P/Ni-B (e-f), Ni-B/Ni-P (g-h)).

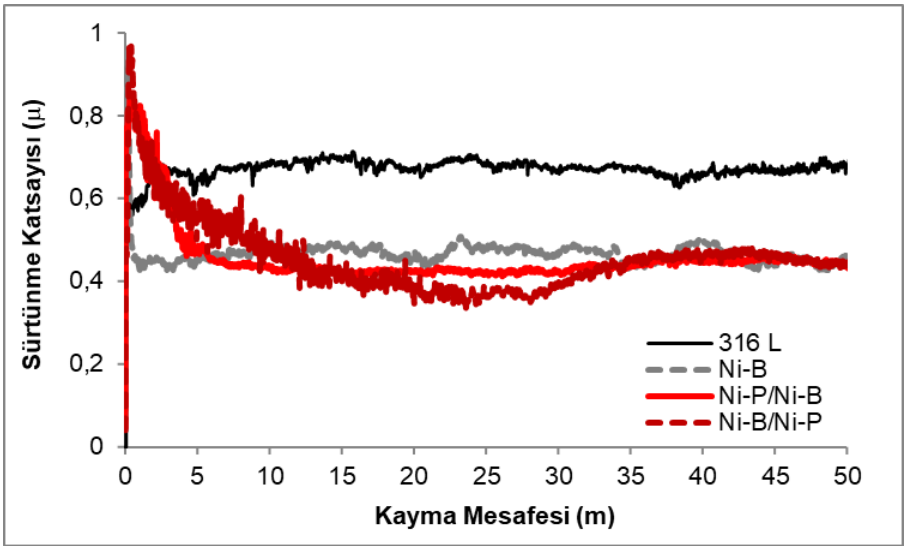
4.8. Kaplamaların Tribokorozyon Sonuçları

Tribokorozyon testleri OCP koşullarında gerçekleştirilmiş olup test koşullarında üretilen kaplamaların potansiyelleri ve kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.13' de %0,9 NaCl çözeltisi içerisinde test edilen kaplamalar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri verilmiştir. Şekil 4.13' de ölçülen OCP değerleri, test başlamadan önce, test süresince ve testin durdurulması hallerinde incelenmiştir. Test başlamadan önce 316L' nin OCP değeri tüm kaplamalardan yüksek iken, testin başlamasıyla birlikte 316L' nin potansiyelinde önemli miktarda düşüş gözlemlenmiştir. Kaplamalarda ise potansiyel miktarlarında gözlenen farklar oldukça düşüktür. Bu durum kaplamaların yüzeylerinde daha kararlı bir pasif tabakanın varlığıyla açıklanabilir. Yani 316L' ye ait koruyucu pasif tabaka aşınma esnasında koruyucu özelliğini devam ettirememiştir. Aşınma sırasında yüzeyinden pasif tabakanın uzaklaşması ile örnek yüzeyinde yeni aktif yüzeyler ortaya çıkmıştır. Bu oksidasyona meyilli yüzeyin korozif çözelti ile temas etmesi ile birlikte ani potansiyel düşüşü meydana gelmiştir (Ponthiaux ve ark. 2004, Azzi ve ark. 2009). Bu potansiyel değerinde aşınma devam etmiştir. Test durdurulduğunda ise oksidasyona maruz kalan aktif yüzeyler pasifleşmiş ve bu durum başlangıç değerlerine ulaşma eğilimi ile bir potansiyel artışına neden olmuştur. Paslanmaz çeliklerin tribokorozyon davranışını inceleyen Berradja ve ark. (2006) aşınmadan dolayı oluşan plastik deformasyonun yüzey filminin yeniden oluşmasını engellediğini ve paslanmaz çeliğin çözünmesini hızlandırdığını ileri sürmüştür. Tribokorozyon testinde 316L' den sonra en soy davranan kaplama Ni-B, ardından Ni-P/Ni-B ve en son Ni-B/Ni-P kaplama olmuştur. Aşınma başladığında Ni-P/Ni-B dubleks kaplamada görülen potansiyel azalışı, Ni-B' den çok daha fazla olmuştur ve aşınma süresince Ni-B' ye yakın fakat yine de daha düşük bir potansiyelde davranış sergilemiştir. Uygulanan yük ve ortam şartları altında Ni-B kaplamanın tribokorozyon özellikleri bakımından diğer kaplamalara nazaran daha fazla koruyucu özellik sergileyerek potansiyel düşüşündeki miktarın azalmasına neden olmuştur. Ni-B/Ni-P dubleks kaplama ise diğer kaplamlara kıyasla potansiyelinin oldukça düşük seviyelerde olduğu ve zamanla potansiyelinde ciddi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Test durdurulduktan sonra ise kaplamaların hiçbirinin OCP değerleri testin başlangıcındaki değerlerine geri dönememiştir. Kaplamalar içerisinde Ni-B kaplama başlangıç değerine en yakın değerde

görülmektedir. Bu durum aşınma sırasında kaplamanın yüzeyinde oluşan çatlaklardan sızan korozif sıvıdan kaynaklandığını göstermektedir (Offoiach ve ark. 2019). Ni-P/Ni-B kaplamanın tribokorozyon sonrası SEM yüzey görüntüsü bu sonucu destekler nitelikte diğer kaplamalara nazaran daha yüksek plastik deformasyon göstermiştir (Şekil 4.15.h). 316L ve kaplamaların korozif ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimini gösteren Şekil 4.14' de tüm kaplamalar 316L'den daha düşük sürtünme katsayısı değerleri göstermişlerdir. En kararlı sürtünme katsayısı değişimini Ni-B kaplama gösterirken, dubleks kaplamalar mesafeye bağlı olarak giderek azalan bir değişim sergilemişlerdir. Ni-P/Ni-B dubleks kaplama, Ni-B/Ni-P dubleks kaplamaya göre daha az salınımlı ve kararlı bir sürtünme katsayısı değişimi göstermiştir. Yaklaşık 35 m sonra her üç kaplamada benzer sürtünme katsayısı değerleri gösterdikleri de tespit edilmiştir. Ni-B kaplamanın kararlı sürtünme katsayısı değişimi ile birlikte düşük potansiyel azalması sonuçları bu kaplamanın sahip olduğu daha yüksek sertlik değerine ve dolayısıyla daha düşük sünekliğine atfedilebilir. Offoiach ve ark. (2019) S235 çelik plaka üzerine Ni-B kaplamanın tribokorozyon özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, Ni-B kaplamanın saf Ni kaplamaya nazaran hem OCP' de hem de sürtünme katsayısındaki kararlı sonuçları Ni-B kaplamanın daha yüksek sertliğine ve daha düşük sünekliğine bağlamışlardır.



Şekil 4.13. 316L ve kaplamaların tribokorozyon testinden elde edilen zamana bağlı OCP değerleri.



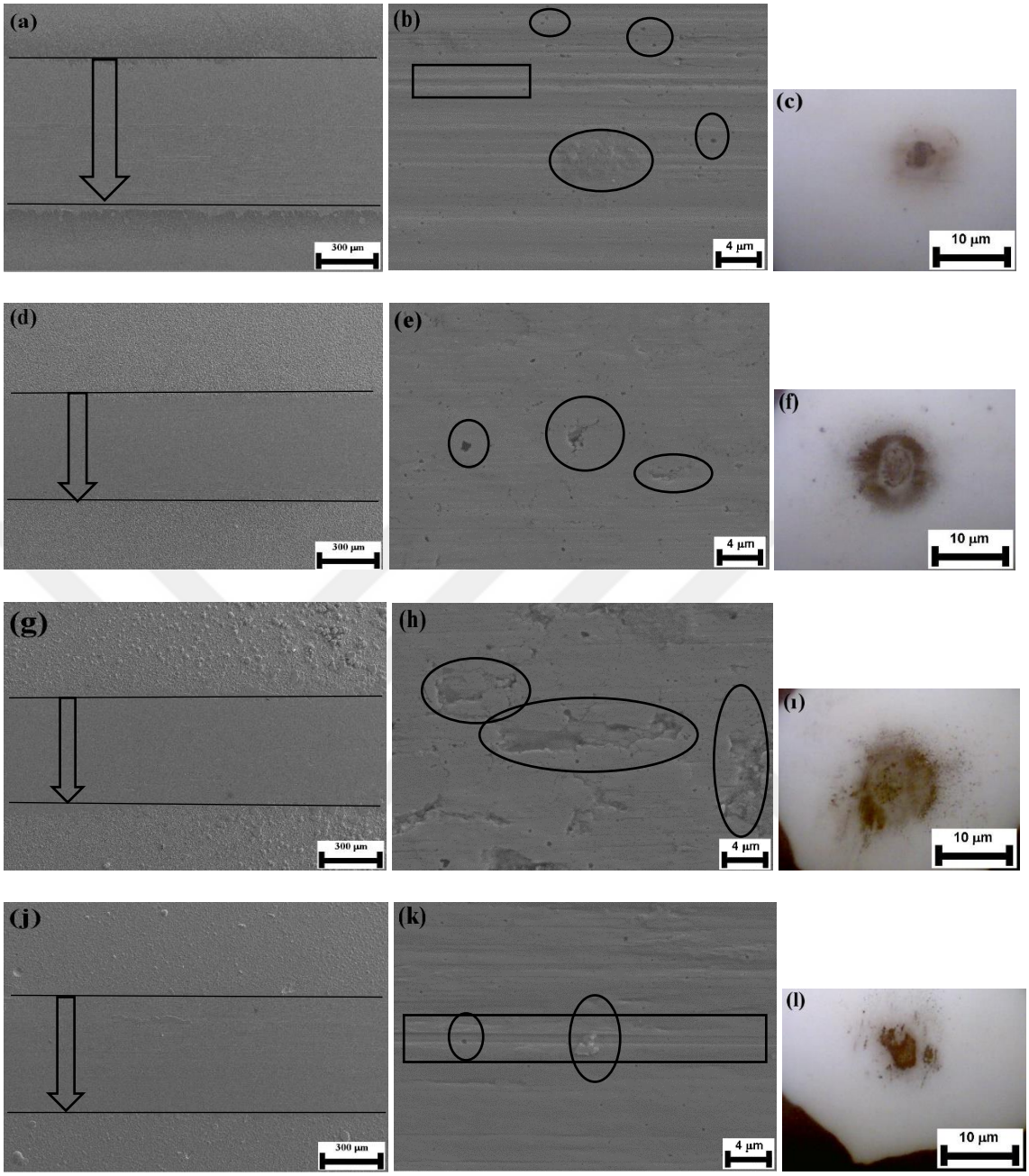
Şekil 4.14. 316L ve kaplamaların korozif ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

316L ve kaplamaların korozif ortamda belirlenen aşınma hacimleri ve aşınma hızları Çizelge 4.5' de, aşınma yüzeyleri SEM ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri Şekil 4.15' de verilmiştir. Çizelge 4.5' de görüldüğü gibi 316L'nin aşınma hacmi ve aşınma hızı değerleri kaplamalardan daha büyük değerler vermesi, Şekil 4.15.a' da aynı örneğin aşınma izi genişliği ile açıklanabilir. Ayrıca Şekil 4.13' de görülen 316L'nin yeni aktif yüzeyin oluşumu ile ilişkilendirilen OCP potansiyelinde görülen önemli miktardaki düşüş, daha büyük bir aşınma izine sahip olacağının belirtisi olarak literatürde rapor edilmiştir (Offoiach ve ark. 2019). 316L' nin yüksek büyütmeli SEM görüntüsünde yüzeyde küçük çukurların varlığı ile birlikte abrazif aşınma ve plastik deformasyon izi mevcuttur (Şekil 4.15.b). Dearnley ve Aldrich-Smith (2004)' in 316L' nin %3,0 NaCl çözeltisi içerisinde yaptıkları tribokorozyon çalışmasında, daha derin abrazif aşınma izleri ile daha fazla sayıda görülen çukurlara sahip yüzey görüntüsü bu çalışmada elde edilen görüntü ile benzerlik göstermektedir. Karşı malzemenin OM görüntüsünde yüzeyden ayrılan oksit tabakalarının açık kahve renkli izleri görülmektedir (Şekil 4.15.c). Kaplamaların aşınma izi genişliklerine bakıldığında ise en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değerlerine sahip olan Ni-B kaplamanın en küçük aşınma izi ile (Şekil 4.15.d), yüksek büyütmeli yüzey görüntüsünde değişen boyutlarda çukurlar açıkça görülmektedir (Şekil 4.15.e). Yüzeyde değişen boyutlarda görülen bu gözeneklerden karşı malzemeye transfer olan oksitler bilye üzerinde dağınık izler oluşturmuştur (Şekil 4.15.f). Dubleks kaplamaların

yüzey görüntüleri incelendiğinde ise hemen hemen aynı aşınma iz genişliğine sahip olan kaplamaların aşınma hacmi ve aşınma hızı değerleri de yakın sonuçlar vermiştir (Şekil 4.15.g-j). Korozif aşınmaya daha dirençli olduğu belirlenen Ni-P/Ni-B dubleks kaplamanın yüksek büyütmeli yüzey görüntüsünde, yüzeye dağılmış çatlaklarla birlikte derin ve geniş boşluklar (Şekil 4.15.h), karşı malzemede de bilye merkezinden ziyade yüzeyine dağılmış halde oksit izleri mevcuttur (Şekil 4.15.ı). Ni-B/Ni-P dubleks kaplama ise yüzeyinde 316L yüzeyine benzer abrazif aşınma izleri ve plastik deformasyon izleri taşımaktadır (Şekil 4.15.k). Bu izler karşı malzemenin tam merkezinde yoğun bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.15.l). Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın yüzeyinde görülen bu plastik deformasyon izi aynı zamanda bu kaplamanın aşınma direncinin düşük olduğunun da bir göstergesidir. 316L örneğinin karşı malzeme görüntüsünde de bilye merkezinde mevcut izler bulunurken, Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamalarda bilyelerin etrafına dağılmış oksit izleri mevcuttur. Ancak tüm kaplamalarda çok büyük ve yığın halinde aşınma ürünlerinin olmadığı, bu ürünlerin ek bir aşındırıcı gibi davranmadığı kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinde artışa sebep olmamalarından anlaşılmaktadır (Obadele ve ark. 2014). Bu görüntüler ve aşınma hacmi, aşınma hızı sonuçları Ni-B kaplamanın tribokorozyona en yüksek dayanımlı kaplama olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.5. 316L ve kaplamaların korozif ortam aşınma hacimleri ve aşınma hızları

Örnekler	**Aşınma Hacmi (mm^3)**	**Aşınma Hızı (10^{-5} x mm^3/N.m)**
316L	0,017	6,8
Ni-B	0,00025	0,1
Ni-P/Ni-B	0,0118	4,75
Ni-B/Ni-P	0,01375	5,5



Şekil 4.15. 316L ve kaplamaların korozif ortam aşınma yüzeylerinin SEM ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin OM görüntüleri (316L (a-c), Ni-B (d-f), Ni-P/Ni-B (g-ı), Ni-B/Ni-P (j-l)).

.

5. SONUÇ

Bu çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik örneğinin düşük sertliği, zayıf aşınma direncini iyileştirmek ve kullanım alanını artırmak için akımsız kaplama yöntemi ile tek tabakalı Ni-B ve dubleks Ni–P/Ni–B ve Ni–B/Ni–P kaplamalar oluşturulmuştur. 316L örneği üzerine yapılan bu kaplamaların mikroyapısal, aşınma, korozyon ve tribokorozyon özellikleri incelenmiştir. Akımsız Ni-B ve Ni-P/Ni-B kaplamalar karakteristik karnabahar benzeri, küresel taneli, sık, kompakt ve homojen görüntüsünü sunmuştur. Ancak dubleks kaplamada değişen boyutta küresel tanelerin oluştuğu, tek tabakalı Ni-B kaplamada ise daha boyutça homojen tanelerin oluştuğu belirlenmiştir. Ni–B/Ni–P kaplama ise küresel nodüller şeklinde karakteristik ve üniform görüntüsü sergilemiştir. Aynı kaplamaların kesit görüntüleri altlık malzemenin köşelerinde homojen, porozitesiz ve çatlaksız bir mikroyapı görüntüsü vermiştir. Bu görüntüler başarılı kaplamalar yapıldığını desteklemektedir. XRD analizi ile yapının kristal ve amorf yapının bir karışımı olduğu belirlenmiştir. Mikroyapı sonuçlarına uyumlu olarak; en yüksek yüzey pürüzlülüğünün Ni-P/Ni-B, en yüksek sertlik değerinin tek tabakalı Ni-B ve en düşük sertlik değerinin ise Ni-B/Ni-P kaplamaya ait olduğu tespit edilmiştir. Kuru aşınma testleri sonucunda kaplamaların 316L'nin aşınma direncini ciddi anlamda artırdığı sonucuna varılmıştır. Kaplamalar içerisinde kayma mesafesi ile sürtünme katsayısının en kararlı değişim gösterdiği kaplama olan Ni-B kaplama yüksek sertliğinden dolayı, en düşük aşınma hızı değeri ve en küçük aşınma izi görüntüsü vermiştir. Ni-P/Ni-B kaplama, 316L ve diğer kaplamalara göre korozif etki açısından daha kararlı ve soy davranış sergilemiştir. En yüksek korozyon direncine sahip olması beklenen Ni-B/Ni-P kaplamanın ise korozyon yüzeyinde görülen boylu boyunca oluşmuş çatlaklardan dolayı korozyon eğiliminin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Tribokorozyon test sonuçları, kaplamalar içerisinde en soy davranan, en kararlı sürtünme katsayısı değişimi gösteren, korozif ortamda aşınma hacmi ve aşınma hızı en düşük olan kaplamanın Ni-B olduğunu göstermiştir. Tüm test sonuçlarına bakıldığında mekanik etkinin korozyondan daha baskın olduğu anlaşılmıştır. En yüksek sertlik değerine sahip olan Ni-B kaplamanın hem kuru aşınma ortamında hem de korozif aşınma ortamında en iyi direnci gösteren kaplama olduğu belirlenmiştir. Korozyon direnci en yüksek olan Ni-P/Ni-B kaplama olmasına rağmen Ni-B kaplama da bu kaplamaya yakın korozyon özellikleri sergilemiştir. Bu yüzden 316L paslanmaz çeliğin

korozif ve aşınma veya her ikisinin birlikte etki ettiği ortamlarda dubleks kaplamalar yerine Ni-B kaplamanın kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Agarwala, R.C., Agarwala, V. 2003. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana,* 28: 475–493.

Azzi, M., Paquette, M., Szpunar, J.A., Klemberg-Sapieha, J.E., Martinu, L. 2009. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. *Wear,* 267:860-866.

Baibordi, A., Bina, M.H., Amini, K, Dehghan, A. 2012. Investigating tribological characteristics of Ni-P and double–layered Ni-P/Ni-B electroless coatings applied to the carbon mild steel Ck45. *International Journal of ISSI,* 9(2):1-4.

Barati, Q., Hadavi, S. M. M. 2020. Electroless Ni-B and composite coatings: A critical review on formation mechanism, properties, applications and future trends. *Surf. Interfaces,* 21: 100702.

Baskaran, I., Kumar, R. S., Sankara Narayanan, T.S.N., Stephen, A. 2006. Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surf. Coat. Technol.*, 200:6888–6894.

Berradja, A., Bratu, F., Benea, L., Willems, G., Celis, J.-P. 2006. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear,* 261: 987-993.

Bekish, Yu. N., Poznyak, S.K., Tsybulskaya, L.S., Gaevskaya, T.V. 2010. Electrodeposited Ni–B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochim. Acta,* 55, 2223–2231.

Bilaç, O. 2018. Akımsız nikel-bor-fosfor kaplamalarda sodyum hipofosfit miktarının etkisi. *Yüksek Lisans Tezi,* SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya.

Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., Cobley, A.J. 2017. Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings. *Ultrasonics,* 77: 61-68.

Bülbül, F., Altun, H., Ezirmik, V., Küçük, O. 2013. Investigation of structural, tribological and corrosion properties of electroless Ni–B coating deposited on 316L stainless steel. *Proc IMechE Part J: J Engineering Tribology,* 227(6):629–639.

Cai, B., Liu, Y., Tian, X., Wang, F., Li, H., Ji R. 2010. An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater. *Corros. Sci.* 52:3235–3242.

Crobu, M., Scorciapino, A., Elsener, B. and Rossi, A. 2008. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. *Electrochim. Acta,* 53(8):3364-3370.

Czagány, M., Baumli, P., Kaptay G. 2017. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. *Appl. Surf. Sci.*, 423:160–169.

Dearnley, P.A., Aldrich-Smith, G. 2004. Corrosion–wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels. *Wear,* 256: 491–499.

Dil, G., Göksenli, A., Calli, Ç., Muhaffel, F., Aydeniz, A. I., Yıldız, A., Yüksel, B. 2014. Heat treated and as-plated electroless duplex Ni-P/Ni-B coatings: evaluation of hardness and wear resistance. *Adv. Mater. Res.,*853:264-269.

Eraslan, S. 2010. Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, İstanbul.

Eseroğlu, C. 2019. Akımsız Ni-B kaplamalarda kaplama parametrelerinin korozyon üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi,* GÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Genova, V., Paglia, L., Marra, F., Bartuli, C., Pulci, G. 2019. Pure thick nickel coating obtained by electroless plating: Surface characterization and wetting properties. *Surf. Coat. Technol.,* 357: 595-603.

Krishnan, K. H., John, S., Srınıvasan, K.N., Praveen, J. Ganesan, M., Kavıman, P.M. 2006. An overall aspect of electroless Ni-P depositions—a review article. *Metall Mater Trans A.,* 37A:1917-1926.

Krishnaveni, K., Narayanan Sankara, T. S. N., Seshadri, S.K. 2005. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surf. Coat. Technol.,* 190: 115-121.

Kundu, S., Das, S.K., Prasanta, S. 2014. Properties of electroless nickel at elevated temperature-a review. *Procedia Eng.,* 97: 1698-1706.

Li, L., An, M., Wu, G. 2006. A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites. *Surf. Coat. Technol.,* 200: 5102-5112.

Li, G.-j., Wang, J., Li, C., Peng, Q., Gao, J., Shen, B.-l. 2008. Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B,* 266:1964-1970.

Liao, F., Han, X., Xu, C., Chen H. 2017. Electroless deposition of pure copper film on carbon fabric substrate using hydrazine as reducing agent. *J Mater Sci: Mater Electron,* 28:13869–13872.

Loto, C. A. 2016. Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon,* 8:177–186.

Madah, F., Dehghanian, C., Amadeh A. A. 2015. Investigations on the wear mechanisms of electroless Ni–B coating during dry sliding and endurance life of the worn surfaces. *Surf. Coat. Technol.,* 282:6–15.

Magdy, A.M.I. 2006. Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath. *J. Appl. Electrochem.,* 36:295–301.

Matik U. 2020. Effect of crystallization on wear and corrosion behavior of electroless Ni-P/Ni-B duplex coating on ferrous PM compacts. *Kovove Mater.* 58:247–254.

Narayanan Sankara, T. S. N., Krishnaveni, K., Seshadri, S.K. 2003. Electroless Ni–P/Ni–B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Mater. Chem. Phys.,* 82:771–779.

Obadele, B. A., Lepule, M. L., Andrews, A., Olubambi, P. A. 2014. Tribocorrosion characteristics of laser deposited Ti–Ni–ZrO_2 composite coatings on AISI 316 stainless steel. *Tribol. Int.,* 78:160–167.

Offoiach, R., Lekka, M., Lanzutti, A., Fedrizzi, L., Martínez-Nogués, V., Vega, J. M., García-Lecina, E. 2019. Tribocorrosion study of Ni/B electrodeposits with low B content *Surf. Coat. Technol.,* 369:1–15.

Öcal, M. 2020. AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin korozyonlu yorulma, termal çevrim ve darbeli aşınma davranışlarına farklı kaplamaların etkisi. *Doktora Tezi,* AÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D., Celis, J.-P. 2004. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear,* 256:459-468.

Sahoo, P., Das, S.K. 2011. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Mater. Des.,* 32: 1760–1775.

Saravanan, I., Elaya Perumal, A., Vettivel, S. C., Selvakumar; N., Baradeswaran, A. 2015. Optimizing wear behavior of TiN coated SS 316L against Ti alloy using Response Surface Methodology. *Mater. Des.,* 67: 469-482.

Sha, W., Wu, X., & Keong, K. G. 2011. Electroless copper and nickel phosphorus plating: processing, characterization and modelling. Elsevier, 1st Edition, Woodhead Publishing.143 pp.

Shakoor, R.A., Kahraman, R., Gao, W. Wang, Y. 2016. Synthesis, characterization and applications of electroless Ni-B coatings-a review. *Int J. Electrochem. Sci*., 11: 2486-2512.

Srinivasan, K. N., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P. R., John, S. 2010. Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications. *Surf. Eng.,* 26(3):153-158.

Sudagar, J., Lian, J., Sha, W. 2013. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *J. Alloys Compd.,* 571: 183–204.

Tohidi, A., Monirvaghefi, S. M., Hadipour, A. 2017. Properties of electroless Ni–B and Ni–P/Ni–B coatings formed on stainless steel. *T. Indian I. Metals*, 70:1735–1742.

Uçar, K. 2019. AZ91D Magnezyum Alaşımlarına Ni-B Esaslı Kaplamaların Uygulanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi,* SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya.

Vitry, V., Bonin, L., Malet, L. 2017. Chemical, morphological and structural characterization of electroless duplex NiP/NiB coatings on steel. *Surf. Eng.,* 34(6):475-484.

Vitry, V., Sens, A., Kanta, A.-F., Delaunois F. 2012a. Wear and corrosion resistance of heat treated and as-plated Duplex NiP/NiB coatings on 2024 aluminum alloys. *Surf. Coat. Technol.,* 206: 3421–3427.

Vitry, V., Kanta, A.-F., Delaunois F. 2012b. Application of nitriding to electroless nickel–boron coatings: Chemical and structural effects; mechanical characterization; corrosion resistance. *Mater. Des.,* 39:269–278.

Yılmaz, Y. 2019. Ni-B akımsız kaplamalarda bor konsantrasyonunun optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi,* SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya.

Zhang, J., Song, Z., Yu, G., Hu, B., Zhang, X. 2016. Corrosion behavior of electroless Ni-P/Ni-B coating on magnesium alloy AZ91D in NaCl environment. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 11:10053 – 10066.

Zhang, J., Xie, Z.-H., Chen, H., Hu, C., Li, L., Hu, B., Song, Z., Yan, D., Yu, G. 2018. Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths. *Surf. Coat. Technol.,* 342:178–189.

Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S. 2008. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.,* 254:4949– 4955.

Zhao, Q., Liu, C., Su, X., Zhang S., Song, W., Wang, S., Ning, G., Ye, J., Lin, Y., Gong, W. 2013. Antibacterial characteristics of electroless plating Ni–P–TiO_2 coatings. *Appl. Surf. Sci.,* 274:101– 104.