

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ Nİ – B – MO KAPLAMALARIN TRİBOLOJİK VE KOROZİF
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İHSAN GÖKHAN SERİN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Programı

AĞUSTOS 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKIMSIZ Nİ – B – MO KAPLAMALARININ TRİBOLOJİK VE KOROZİF
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İHSAN GÖKHAN SERİN

(503111309)

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali GÖKŞENLİ

AĞUSTOS 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503111309 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **İhsan Gökhan SERİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**AKIMSIZ Nİ – B – MO KAPLAMALARIN TRİBOLOJİK VE KOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Ali GÖKŞENLİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Şafak YILMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Yaşar Kahraman**
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : 11 Eylül 2013

Savunma Tarihi : 22 Ağustos 2013

Anneme,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren, hızlı bir şekilde yol almam için elinden gelen gayreti gösteren tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ali Gökşenli'ye teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, tez çalışmam süresince sağlamış olduğu kolaylıklardan dolayı amirim Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölüm Başkanı'ı Selim Sivrioğlu'na, deney giderlerimi sağlayacak maddi imkanı sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine, kaplama işleminde kullandığım manyetik karıştırıcının çok kısa bir sürede sorunsuzca temin edilmesini sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi Dekanı Ata Mugan'a, deney numunelerimin polisaj işlemini gerçekleştiren Cengiz Polisaj'a, deneylerimin büyük kısmını başkanı olduğu Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirmemi sağlayan Prof. Dr. Ahmet Çapoğlu'na, aşınma deneylerimin gerçekleştirmeme yardımcı olan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Alüminyum Araştırma ve Uygulama Merkezinden Prof. Dr. Metin Usta'ya, XRD, SEM ve sertlik ölçümlerini gerçekleştiren Uzman Ahmet Nazım'a, tez çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşım Araş. Gör. Özgür Kalbaran'a ve yakın arkadaşım Kadir Baykara'ya teşekkür ederim. En önemlisi ana sınıfından itibaren eğitim hayatımın her basamağında benimle olan, takıldığımda veya duraksadığımda beni motive eden, sorunlarımı çözüme kavuşturmak adına maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, kendisini evlatlarına adanmış Annem Sevil Serin'e ve Babam Erdoğan Serin'e, benim için bir abladan çok daha fazlası olan Küçük Annem Göksun Kızıлтаş'a ve dayısının zanı Kerem Kızıлтаş'a hayatımdaki varlıklarından ötürü teşekkür ederim.

Ağustos 2013

İhsan Gökhan Serin

Makine Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Kapsamı	1
2. YÜZEY SERTLEŞTİRME İŞLEMLERİ.....	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Karbürleme.....	3
2.1.1 Katı karbürleme.....	3
2.1.1 Gaz karbürleme	4
2.1.2 Vakum karbürleme	4
2.1.3 Sıvı karbürleme	4
2.3 Karbonitrürleme	4
2.1.4 Sıvı karbonitrürleme.....	5
2.4 Nitrürleme	5
2.1.5 Sıvı nitrürleme.....	5
2.1.6 Gaz nitrürleme.....	5
2.5 Borürleme.....	6
2.6 Yüzey kaplama yöntemleri.....	6
2.6.1 Elektrolitik kaplama	6
2.6.2 Akımsız kaplama.....	7
2.6.3 Sıcak daldırma.....	7
2.6.4 Isıl püskürtme	8
2.6.5 Difüzyon kaplaması.....	8
2.6.6 Giydirme.....	8
2.6.7 Kaynak kaplaması	8
2.7 Mekanik Sertleştirme Yöntemleri	8
2.7.1 Bilya püskürtme	9
2.7.2 Yüzey haddeleme	9
2.7.3 Patlama ile Sertleştirme.....	9
2.8 Yüzeysel Isıtmayla Sertleştirme	9

2.8.1 İndüksiyonla sertleştirme	10
2.8.2 Alevle sertleştirme.....	10
2.8.3 Lazer ve elektron ışınlarıyla sertleştirme	11
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	13
3.1 Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri.....	16
3.2 Nikel İyonları Kaynağı.....	17
3.3 İndirgen Maddeler	17
3.3.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	18
3.3.2 Dimetilaminboron	18
3.3.3 Sodyum borohidrür	19
3.3.4 Hidrazin.....	20
3.4 Kompleks Oluşturucular	20
3.5 Dengeleyiciler	21
3.6 Enerji	22
3.7 Akımsız Nikel Kaplanacak Numune.....	23
4. AKIMSIZ NİKEL BOR ÖZELLİKLERİ.....	25
4.1 Yapısı	26
4.2 Fiziksel Özellikler	26
4.3 Mekanik Özellikler.....	27
4.3.1 Aşınma	27
4.3.2 Sertlik	27
4.3.3 Korozyon.....	28
5. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR VE MOLİBDEN	29
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
6.1 Altlık Malzemesi ve Deney Numuneleri.....	31
6.2 Deney Numunelerine Uygulanan Ön İşlemler	32
6.3 Kaplama Prosesi	33
6.3.1 Ni-B-Mo Banyosu	34
6.4 Deneysel işlemler	38
6.4.1 Kalınlık ölçümü.....	38
6.4.2 Sertlik	39
6.4.3 Korozyon testleri	40
6.4.4 Aşınma	41
6.4.5 XRD Analizi.....	45
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDEMELER.....	47
7.1 Akımsız Kaplamaların Faz Analizleri.....	47
7.2 Akımsız Kaplama Yüzey Morfolojisinin ve Kaplama Kalınlığının İncelenmesi	50
7.3 Kaplama Sertliklerinin İncelenmesi	55
7.4 Kaplamaların Sürtünme ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi.....	56
7.4.1 Sürtünme kuvvetlerinin ve sürtünme katsayısının tespit edilmesi	57
7.4.2 Aşınma deneyi sonrası aşınma yüzeylerin analizi.....	60
7.4.3 EDX Sonuçları	62
7.5 Kaplamaların Korozyon Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi	63
7.5.1 Daldırma Deneyleri	63
8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	67
9. KAYNAKÇA	679

KISALTMALAR

AN	: Akımsız Nikel
CVD	: Kimyasal Buhar Çökeltmesi
DEAB	: Dietilamin Bor
DMAB	: Dimetilamin Bor
EDA	: Etilen daimin
HVN	: Vickers Sertlik Değeri
Ni-B	: Nikel Bor
Ni-B-Mo	: Nikel Bor Molibden
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 7.1 : Ni-B-Mo kaplamaların farklı Mo miktarı için kaplama kalınlıkları	81
Çizelge 7.2 : Farklı sıcaklıklardaki ısıtıl işlem sonrası kaplama sertlik değerleri	82
Çizelge 7.3 : Aşınma deneyi sonucu elde edilen aşınma izlerinin değerleri	87
Çizelge 7.4 : Kaplamalar için EDX analiz sonuçları	89
Çizelge 7.5 : Tavlanmış kaplamaların günlük kütle değerleri	90
Çizelge 7.6 : Tavlanmış kaplamaların HCl içindeki günlük kütle kaybı değerleri....	91
Çizelge 7.7 : Tavlanmış kaplamaların H ₂ SO ₄ içindeki günlük kütle kaybı değerleri	91

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.3 : İndüksiyonla sertleştirme.....	9
Şekil 2.4 : Alevle sertleştirme prensibi	30
Şekil 3.1 : Akımlı ve akımsız kaplamalarda kalınlık dağılımı	31
Şekil 3.2 : Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı	32
Şekil 3.3 : Dimetilaminboronun kimyasal yapısı.....	33
Şekil 3.4 : Sodyum Borohidrür kimyasal yapısı	33
Şekil 3.5 : Dengeleyici derişimine bağılı olarak kaplama hızının değışimi	38
Şekil 3.6 : Sıcaklığın kaplama hızına etkisi	39
Şekil 4.1 : Ni-B faz diyagramı	45
Şekil 4.2 : Sıcaklığın sertlik ve aşınma direncine etkisi	47
Şekil 6.1 : Nikel Bor banyosu	50
Şekil 6.2 : Heidolph marka ısıtıcılı karıştırıcı.....	52
Şekil 6.3 : Nikel bor banyosu.....	52
Şekil 6.4 : Gömülmüş numune	53
Şekil 6.5 : Metapress marka gömme makinası	54
Şekil 7.1 : Shimadzu marka mikrovickers cihazı	55
Şekil 7.2 : Precisa markalı hassas terazi	57
Şekil 7.3: Tribotechnic marka aşınma testi cihazı	59
Şekil 7.4:Perthen Stylo marka profilometre	60

AKIMSIZ Ni-B-MO KAPLAMALARIN ABRAZİF VE KOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Makine mühendisliği alanındaki hasar doğurucu faktörlerin en önemlileri aşınma, yorulma ve korozyondur. Makine parçalarının hasar görüp işlev görememesine sebebiyet veren bu faktörlerle mücadele etmek için yüzey mühendisliği başlığı altında bir dizi iyileştirme işlemine gidilir. Yüzey mühendisliği, mühendislik bileşenlerinin yüzeylerinin işlevlerini iyileştirmek ve servis ömürlerini artırmak amacıyla gerçekleştirilen çok disiplinli bir faaliyettir. Yüzey mühendisliği başlığı altındaki lazer ile eritme, bilya ile sertleştirme, karbürleme, nitrürleme, akımsız kaplama ve kimyasal buhar biriktirme gibi işlemlerle malzemelerin korozyon dayanımları, aşınma dirençleri, yorulma dayanımları, tokluk dayanımları, elektronik ve elektriksel özellikleri artarken, sürtünme enerjisi kayıpları azalır.

Yüzey mühendisliğinin malzemeye bir yüzey tabakası veya kaplama ekleyen yöntemlerinden biri olan akımsız nikel kaplamalar parçanın şekil ve boyutlarından etkilenmeksizin her yerde eşit kalınlıkta kaplama oluşturulabilmesi, istenilen kalınlıkların kontrol edilebilmesi, kaplama sertliğinin ilave metal ile değiştirilebilmesi, düşük işçilik maliyeti, farklı mühendislik malzemelerine uygulanabilmesi, otokatalitik reaksiyon oluşumu gibi özellikleri ile öne çıkan bir yüzey sertleştirme yöntemidir. Akımsız nikel kaplamalar, otomotivden havacılığa, elektrik-elektronikten müzik enstrümanlarına geniş bir alanda yüksek korozyon dayanımı ve yüksek aşınma dayanımı sağlamak amacıyla tercih edilmektedir.

Akımsız nikel kaplamalar; nikel kaynağı, indirgeyici, dengeleyici, kompleks oluşturucu ve enerji kaynağının mevcudiyetindeki banyolara kaplanacak malzemenin yerleştirilmesi ile gerçekleştirilir. Akımsız nikel kaplamaların nikel-bor, nikel-fosfor ve dubleks kaplama şeklinde çeşitleri mevcuttur. Kaplama banyosuna tungsten, bakır ve molibden gibi ilave metallerin ilavesi ile akımsız kaplamaların çeşitleri artırılabilir.

Bu çalışma kapsamında gelişmekte olan akımsız nikel kaplama yönteminde St 37 çeliği altlık malzemesinin üzerine Nikel-Bor-Molibden kaplamalar yapılmış ve bu kaplamaların özellikleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış olan numuneler ile sıcaklığın kaplamanın koroziyon ve aşınma özelliklerini nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir. Ergime sıcaklığı ve dayanımı oldukça yüksek olan bir element olan molibdenin Nikel-Bor kaplamaların özelliklerini olumlu ya da olumsuz nasıl değiştirdiği gözlemlenmeye çalışılmıştır. Molibdenin daha önce nikel-bor kaplamalarda alaşım elementi olarak kullanıldığı bir çalışma bulunmadığı için elde edilen veriler oldukça önemlidir.

Bu tez çalışması toplamda sekiz bölümden oluşmaktadır. Her bölüm kısaca özetlenecek olursa;

Birinci bölümde, çalışmanın amacı, kapsamı, gerçekleştirilecek deneyler ve elde edilmesi beklenen sonuçlar hakkında kısaca bilgiler verilmiştir.

İkinci bölümde, yüzey sertleştirme işlemleri hakkında bilgi verilmiştir. Literatürdeki işlemler yüzeyin metalürjisini değiştiren yöntemler, yüzeyin kimyasını değiştiren yöntemler ve bir yüzey tabakası veya kaplama ekleyen yöntemler olarak sınıflandırılmış ve her kategorideki yüzey sertleştirme işlemine örnekler verilmiştir. Yüzey metalürjisini değiştiren yöntemlerden indüksiyon ve lazer sertleştirilmesi, yüzey kimyasını değiştiren yöntemlerden karbürleme,

borürleme, nitrürleme, karbonitrürleme gibi yöntemler, bir yüzey tabakası veya kaplama ekleyen yöntemlerden de akımsız kaplama, giydirme ve püskürtme uygulamaları uygulama sıcaklıkları, süreleri ve altlık malzemeleri ile tüm proses detaylarıyla birlikte açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde, akımsız nikel kaplamanın; kaplanacak malzemenin boyutlarından etkilenmeksizin her yerde eşit kalınlıkta kaplama yapabilmesi, istenilen kaplama kalınlıklarının kontrol edilebilmesi, ucuz işçilik maliyeti, farklı malzeme çeşitlerine uygulanabilirliği, aşınma ve korozyon dayanımlarında sağladığı artış gibi avantajlarından bahsedilmiştir. Ayrıca kaplamalarda kullanılan kimyasalların maliyeti, yavaş kaplama hızları ve kaplamaların düşük kaynak kabiliyeti gibi akımsız nikel kaplamanın sınırları açıklanmıştır. Ek olarak kaplama banyosunda nikel kaynağı, indirgeyici, dengeleyici, kompleks oluşturucu olarak kullanılabilecek malzemeler belirtilmiş ve çalışma kapsamında bu malzemelerden hangilerinin kullanıldığı açıklanmıştır. Bu bölümde son olarak kaplamaya etki eden faktörler olan sıcaklık, pH değeri, kaplanacak toplam alan, kaplanacak malzeme cinsi, kaplama yüzeyi, kaplama banyosunun yaşı gibi faktörler açıklanmış ve akımsız nikel kaplamanın hangi alanlarda kullanıldığından bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde, akımsız nikel borun faz diyagramı hakkında bilgi verilmiş, kaplamanın fiziksel özellikleri ve mekanik özelliklerine değinilip uygulama alanlarına örnekler verilmiştir.

Beşinci bölümde, akımsız nikel-bor kaplamaya molibdenin eklenmesi ile ne gibi değişikliklerin bekleneceği ve çalışmanın referans değer olarak hangi kaplamalar ile karşılaştırılacağı hakkında bilgi verilmiştir.

Altıncı bölümde, kaplama işlemi ve kaplama sonrası gerçekleştirilen deneyler hakkında bilgi verilmiştir. Bu bölümde öncelikle deney numuneleri olan St 37 çeliğinden imal edilmiş yarım Charpy ve yarım polarizasyon numuneleri tanıtılmıştır. Banyo öncesi bu numuneler yüzeyindeki yağ, kir ve pas gibi katışıkları uzaklaştırmak için gerçekleştirilen etil alkol ile temizleme, trikloretilen çözeltisine daldırma, hidroklorik asit çözeltisinde dağlama basamakları ayrı ayrı anlatılmıştır. Daha sonra banyo kurulumu ve banyoya eklenen çözeltiler hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Nikel banyosu, indirgeme çözeltisi ve dengeleyici çözeltinin oluşturulmasında hangi kimyasallardan hangi sırada ve ne kadar kullanılması gerektiği hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Bu bölümün son kısmında çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler olan; kaplama kalınlığı ölçümü, kaplama sertliği ölçümü, ball on disk mekanizmalı aşınma cihazında sürtünme katsayısı tayini, profilometre yardımı aşınma izinin özelliklerinin tayini, taramalı elektron mikroskobu ile kaplama yüzeyi görüntülenmesi, x ışınları difraktometresi ile amorf yapıdan tanecikli iç yapıya geçişin başladığı sıcaklığın tayini, hidroklorik asit ve sülfirik asit çözeltilerine batırılmış numunelerle korozyon dayanımı tespitinde kullanılan daldırma deneylerinin hangi model cihazlarla ve yöntemlerle nasıl gerçekleştirildiği hakkında bilgi verilmiştir.

Yedinci bölümde, altıncı bölümde açıklanmış olan deneylerden elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Ölçülen sertlik değerleri tablo halinde, aşınma testi sonuçları sürtünme kuvvetini veren grafikler halinde, taramalı mikroskop sonuçları çeşitli büyütme derecelerindeki yüzey fotoğrafları şeklinde, daldırma deneyi sonuçları ise günlük yapılan kütle kaybı ölçümlerinin grafiğe dönüşmüş şekliyle sunulmuştur.

Sekizinci ve son bölümde çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen veriler değerlendirilmiş ve molibdenin nikel-bor kaplamaların özelliklerine etkisi ve farklı kaplama sıcaklığının nikel-bor-molibden kaplamalarının aşınma ve korozyon özelliklerini

nasıl değiştirdiği yorumlanmıştır. Çalışma sonucunda çok sert bir metal olmasına rağmen molibdenin nikel-bor ve nikel-bor-tungsten kaplamara göre sertlik ve aşınma dayanımını dūřurdūęu gözlemlenmiştir. Molibdenli numunelerde meydana gelen aşınma mekanizmasının adhezif olduğu kanaatine varılmıştır. Molibdenli kaplamaların korozyon dayanımında bir miktar iyileşme gzlemlenmiş ancak bu iyileşmenin nikel-bor seviyesinde olmadığı grlmştr. En yüksek korozyon dayanımının 550 C de tavlannış numunelerde elde edildiği gzlemlenmiştir.

.

INVESTIGATION ON THE ABRASIVE AND CORROSIVE CHARACTERISTICS OF ELECTROLESS Ni-B-MO PLATINGS

SUMMARY

Abrasion, corrosion and fatigue are the most important factors that causing damage in the mechanical engineering. There are some methods under the title of surface engineering in order to strive the factors like mechanical parts suffering damage and halting functions. Surface engineering is an extensive field of mechanical engineering which can increase the service life and regenerate surface condition of engineering materials. Procedures like shot peeling, carburizing, nitriding, boriding, electroless plating and chemical vapour decomposition under the head of surface engineering are used to enhance corrosion resistance, abrasion resistance, fatigue strength, toughness strength, electrical characteristic and reduce loss of frictional energy.

Electroless nickel plating which is a method in surface engineering to add a new layer or coating to a material is a prominent way to surface hardening without changing the shape and dimensions of component, creating a uniform coating, having a good control on the thickness of coatings, changing the hardness of coating by additional metals, having low labor cost, being able to apply on vastly different materials and reacting autocatalytic. Electroless nickel plating is preferred on wide range of use in both automotive, aeronautics, electronic and musical instruments in order to obtain high corrosion resistance and wear resistance.

This kind of coatings are implemented by housing the material that will be coated in a bath which consist of the source of nickel, reduction solution, stabilizer solution and complex former. Electroless nickel coating has types like Nickel-Boron, Nickel-Phosphorus and double coating. Electroless nickel coating can be diversified by adding Tungsten, Copper and Molybdenum to the plating bath.

In this work, St 37 steel has been coated with Nickel-Boron-Molybdenum by using electroless nickel plating technic and these coated materials have been observed. By applying different heat treatments to the samples, variance of corrosive and wear properties of materials have been observed. The impact of Molybdenum, is an element which has considerably high melting point and toughness, has been observed if there is a positive or negative influence on Nickel-Boron plating. The data that have been acquired are substantially important because of the fact that there has not been another study on Nickel-Boron plating using alloy element as Molybdenum.

This thesis consists of eight chapters. In summarize;

In the first chapter, the purpose of the work, the experiments that will be performed and the expected data after experiments have been covered.

In the second chapter, there are informations about the process of surface hardening. Treatments have been categorized as procedures that change the metallurgic properties of surface, procedures that change the chemical properties of surface and procedures that add a surface layer or coating. The instances for every category have been given. Induction and

laser peening which are procedures that change the metallurgic properties of surface, carburizing, nitriding, boriding, carbonitriding which are procedures that change chemical properties of surface and electroless plating, gladding, spraying which are procedures that add a surface layer or coating are explained with heat, duration and supporting materials.

In the third chapter, having a uniform coating without being affected by the dimensions of samples, low labor cost, applicability on different materials, increment of wear resistance and corrosion resistance which are advantage of Nickel plating can be found in this chapter. Furthermore the boundaries of Nickel plating like costs of chemicals that have been used in platings, slow coating speed and low resource capability have been explained. Additively the materials that can be used for Nickel source of bath, reduction solution, stabilizer solution, complex former are explained. In this chapter lastly the factors that effect coating such as heat, ph value, coating area, type of material, plating surface, the age of plating bath have been explained and in which areas electroless nickel plating is used have been mentioned.

In the fourth chapter, informations about phase diagram of electroless Nickel-Boron plating can be found. The physical and mechanical properties of coating have been mentioned and the instances about application fields have been given.

In the fifth chapter, what kind of alterations can be expected after adding Molybdenum to the Nickel-Boron plating and which platings will be used for reference have been mentioned.

In the sixth chapter, the plating process and after the process experiments have been explained. In this chapter first of all half Charpy, made of St 37 steel, and half polarization samples have been introduced. Cleaning with ethyl alcohol, immersing trichloroethylene solution, etching in hydrochloric acid in order to get rid of dirt, rust and oil on the samples before the bath have been explained seperately. Thereafter setup of coating bath and the solutions that will be added to the bath have been detailed. Informations about which chemical has been added in which order, in what amount during the preperation of reduction solution and stabilizer solution have been given.

Lastly in this chapter, what kind of devices have been used and what kind of method have been used in experiments such as measurement of coating thickness, measurement of coating hardness, determining friction factor by using ball on disk wear machine, determining specifications of abrasion mark by porfilometre, scanning the coating surface with scanning electron microscopy, determining the heat at transition from amorphous to granular structure by using xray diffraction, determining corrosion resistance of the samples that are immersed into hydrochloric acid and sulphuric acid.

In the seventh chapter, results of the experiments that have been mentioned in the previous chapter. Results have been delivered in various forms; measurement of hardness values in tables, results of abrasion tests in graphs that give friction force, results of scanning electron microscopy as photographs in various scales, results of preece tests as graphs by the lost of mass measured daily.

In the eighth and the last chapter, the datas which are result of performed experiments have been evaluated. The impact of Molybdenum on Nickel-Boron platings and how corrosion and abrasion characteristics of Nickel-Boron-Molybdenum paltings have been changed in various coating heatings have been interpreted. As a result of work, it has been observed that Molybdenum decreases the wear and hardness resistance in proportion to Nickel-Boron and

Nickel-Boron-Tungsten platings, even though Molybdenum is relatively hard metal. It has been reached to conclusion that occurred abrasion mechanism is adhesive. Somewhat improvement has been observed on corrosion resistance of Molybdenum platings, on the other hand that improvement is not as much as Nickel-Boron platings. The highest corrosion resistance has been observed on the samples that have been annealed at 550 C.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Kapsamı

Akımsız nikel biriktirmenin çelik, alüminyum, bakır, plastik vb birçok malzemenin bitirme işleminde ticari olarak büyük önemi vardır. Elektrolit kaplamalara alternatif oluşturabilecek olan akımsız nikel kaplamalar, nikel katmanlar ve fosforlu veya borlu alaşımlar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren çözeltiye daldırılan numunelerin yüzeyleri üzerinde nikel iyonlarının katalitik reaksiyonlar sonucu nikel metaline redüklenerek birikmesi sonucu elde edilirler [1].

Akımsız nikel kaplamaları özgün ve üstün kılan en önemli özelliklerin başında parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eş kalınlıkta ve homojen kaplamaların elde edilmesi gelmektedir. Kaplamalar sadece iletken yüzeylerde değil aynı zamanda yalıtkan malzemeler üzerinde de uygulanabilir. Yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, yüksek sertlik değerleri ve ısıl işlemle sertliklerinin artırılabilmesi, yüksek elektrik dirençleri ve kaygan yüzey özellikleri akımsız nikel kaplamaların diğer üstün özellikleri olarak sıralanabilir. Tüm bu özellikler akımsız kaplamaların özellikle son yıllarda kaplama endüstrisinde önemli bir yer edinmesine imkan tanımıştır ve bu konuda gerçekleştirilen çalışmalara gösterilen ilgi her geçen gün artmaya devam etmektedir.

Akımsız nikel kaplamaların alternatif kullanım olarak devreye girebileceği bir diğer alan da sert krom kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Akımsız kaplamaların üstün özelliklerinin sert kromun sağlam olduğu avantajlarla yarışabilecek düzeyde olması ve krom kaplamaların çevre ve insan sağlığına verebileceği zararlı etkiler göz önünde bulundurulduğunda bu alanda akımsız kaplamaya doğru eğilimlerin oluşması beklenen bir durumdur ve son yıllarda bu kanıyı haklı çıkaracak değişimler yaşanmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, nikel kaplamalar bor-molibden alaşımları ile oluşturulacaktır. Kaplanacak malzeme St 37 çeliği olacaktır.

Kaplama kalınlığı 30 mikron olarak seçilecektir. Oluşturulmuş olan kaplamalar daha sonra değişik sıcaklıklarda bir saat boyunca tavlacaktır. İlk kaplama halinde amorf olan kaplama, tavlama sonucunda kristalleşme eğilimi göstermektedir. Meydana gelen bu kristalleşme, kaplamanın özelliklerini değiştirmektedir. Çalışmamızda aynı zamanda amacımız, kristalleşme sonucu kaplama özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri analiz etmektir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda:

-Potansiyodinamik polarizasyon analizi ve farklı banyolarda gerçekleştirilen daldırma deneyleri sonucu korozyon neticesinde meydana gelecek kütle kaybı hesaplanacak ve böylece farklı kaplamaların korozyon dirençleri tespit edilecektir.

-XRD, SEM ve EDS analizleri ile farklı kaplamaların ısıtılma sonrası iç yapı değişimleri incelenecektir.

-Sertlik deneyleri sonucunda farklı kaplamaların ısıtılma sonrası sertlik değerlerinin değişimi tespit edilecektir.

-Sürtünme, aşınma deneyleri ve aşınma izlerinin profilometre yardımıyla analizi ile farklı kaplamaların ısıtılma sonrası aşınma ve sürtünme özelliklerinin değişimi analiz edilecektir.

2. YÜZEY SERTLEŞTİRME İŞLEMLERİ

2.1 Giriş

Yüzey sertleştirme işlemleri uygulandıkları yüzeylerin aşınma ve yorulma dayanımlarını yükseltmek için gerçekleştirilir. Nitrürleme gibi bazı uygulamalar ek olarak malzemenin korozyon dayanımını artırabilir. Aşınmayı azaltıcı önlemlerin en sık kullanılanı sertleştirmedir. Ancak sertleştirme işlemi uygulanacak parçanın tamamı yüzey ile aynı sertlik değerine ulaşırsa parçanın gevrek kırılma tehlikesi ortaya çıkar. Bu sebeple sadece sürtünme yüzeylerinin yeterli kalınlıkta bir tabaka ile aşırı sertleştirilmesi yoluna gidilir [2].

2.2 Karbürleme

Yüksek sıcaklıkta ve ostenit fazında alaşımlı veya alaşımsız %0,10-0,25 C'lu çeliklerin yüzeyine uygulanan karbon yayındırma işlemidir. Böylelikle yüzeydeki karbon oranı %0,8-1,2 mertebesine yükseltilir [2].

2.1.1 Katı karbürleme

Odun kömürü ve %10-20 karbonat (BaCO_3 , Na_2CO_3) karışımına gömülen iş parçaları çelik kutular içerisinde fırında ısıtılır. Böylece kömürden elde edilen atomsal karbon malzemeye verilmiş olur.

İşlem sıcaklığı 815-950°C aralığında seçilir. Ötektoit kabuk eldesi için alt sınıra gidilebilir. Ortamın karbon potansiyelini değiştirmek bu yöntemde oldukça zordur. Üst sınıra yönelme ise işlemi hızlandırır. Bu işlemin sakıncalı yanı işlem gören parçalarda tane büyümesinin gerçekleşmesi, ötektoidüstü çelik yapısıyla kutuların aşırı oksitlenmesi ve parçada çarpılma olması ihtimalinin ortaya çıkmasıdır. Kutular alüminyum kaplı çelik veya Cr-Ni çeliklerinden yapılarak bu sorunların önüne geçilebilir.

Kullanılacak malzemenin kömüre gömülmeden önce yüzeyinin temizlenmesi yağ, pas ve kirlerden temizlenmesi gerekmektedir. Bu yöntemle 3 mm karbürleme derinliğine (kabuk kalınlığına) ulaşılabilirdiği gözlemlenmiştir [2].

2.1.1 Gaz karbürleme

Bu yöntemde karbon hidrojenlerinden karbon verici olarak faydalanılır. Sızdırmaz şekilde yapılmış fırına, dışarıda hazırlanan eksik yanma ürünü olarak CO, H₂, H₂O, CO₂, N₂ gibi bileşenlerden oluşan taşıyıcı gaz ile birlikte %5-10 metan veya propan gazı karışımı gönderilir. Seyreltme yapılmadığı takdirde malzeme üzerinde aşırı karbon is olarak birikir ve karbürleme işleminin homojenliği de bozulmuş olur.

Sıcaklık 900-980°C aralığında ve genellikle 925°C dolaylarında seçilir. Bu sıcaklık hızlı bir karbürlemeye rağmen fırının donanımına zarar vermeyen ve aynı zamanda malzemenin kendisine zarar vermeyen bir sıcaklık değeridir [2].

2.1.2 Vakum karbürleme

1000°C civarındaki yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında yapılan gaz karbürleme işlemidir. 0,1 torr vakumda parçalar ısıtılır. Bu ısıtma işlemi sırasında parçanın yüzeyi kir, pas, tufa ve yağ gibi katışıklardan da temizlenmiş olur. Basıncı 300 torr'a çıkacak şekilde ortama metan veya propan ilavesi yapılır. Zorunlu olmamak koşulu ile N₂ kullanılabilir [2].

2.1.3 Sıvı karbürleme

Bu işlem erimiş tuz banyoları içinde gerçekleştirilir. Isı iletimi daha iyi olduğu için arzu edilen sıcaklığa erişme ve bu duruma bağlı olarak proses süresi gaz karbürlemeye göre daha kısadır [2].

2.3 Karbonitrürleme

Bu işlemde çeliğe karbürlemeye oranla daha az karbon (%0,60-0,70), öte yandan önemli miktarda azot verilir (%0,20-0,30). Nitrürlerin de katkısıyla karbürlemeye göre daha düşük sıcaklık ve sürede eğer sertliğindeki kabuk eldesi mümkündür [2].

2.1.4 Sıvı karbonitrürleme

Bu yöntem sıvı nitrürlemenin düşük sıcaklıkta yapılanına benzer, ancak siyanat oranı artırılmak suretiyle azot miktarı yükseltilir. %30 oranında siyanür içeren taze banyo 700°C’de 12 saat yaşlandırılır. Bundan sonra asıl işlem 760-850°C aralığında gerçekleştirilir. Düşük sıcaklıklarda karbon miktarı azalır [2].

2.4 Nitrürleme

Çeliklere, 400-570°C aralığında yalnız azot veya az miktar karbonla uygulanan yayındırma işlemidir. Gevrek olan demir nitrürler azota kimyasal ilgisi fazla olan ince nitrür oluşturan elementlerle alaşımlandırılır. Bunların sıralandırmaları; Al, Cr, Mo, V’dir. Sürtünmeli çalışan paslanmaz çeliklerin korozyona karşı dayanıklılığın ödün verilerek dökme demir ve uygun takım çelikleri ile aşınma ve yorulma dayanımını artırmak için nitrürleme yapılır. Nitrürleme işlemi, karbürlemeye göre malzemeye daha yüksek sertlik kazandırır ancak 1 mm’den daha az mertebede daha ince bir kabuk oluşmasını sağlar. Göbek çekirdek dayanımını artırmak için nitrürleme öncesi çelikleri ıslah etmek zorunluluğu vardır. Düşük sıcaklıklarda işlem yapıldığı ve su verme işlemine gerek duyulmadığından iş parçalarında çarpılma meydana gelmesi karbürleme işlemi kadar olmaz. Nitrürleme parçalar son boyutunda işlendikten sonra gerçekleştirilebilir [2].

2.1.5 Sıvı nitrürleme

Burada işlem sıvı karbonitrürlemedekine benzer, bu işlem en az %30 NaCN içeren banyolarda gerçekleştirilir. Çeliğin karbon alması yüksek miktarda siyanür kullanılmadıkça önemsizdir. İşlemden önce 12 saat süreyle 500-600°C’de yaşlandırma yapılır [2].

2.1.6 Gaz nitrürleme

500-570°C sıcaklıkta çeliğin yüzeyinde amonyak gazı reaksiyonuna göre ayrışmasıyla gerçekleştirilir [2].

2.5 Borürleme

İş parçaları toz halindeki B_4C (Bor Karbür) aktivatör (KBF_4) ve sinterlemeyi önleyici madde karışımı içinde $900\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 5 saat süreyle bekletilir. Demir alaşımlarında meydana gelen demir borürler (FeB , Fe_2B) nitrürlemeden daha yüksek sertliklere erişilmesini sağlar. Çok üstün aşınma dayanımına sahip olan tabaka genellikle 0.1 mm'den incedir. İşlem demir olmayan metaller için de uygulanabilir [2].

2.6 Yüzey kaplama yöntemleri

Yüzey kaplama, ana malzemedan bağımsız ve iş parçası yüzeyine yeterli kuvvetle bağlanan, yani bileşimi tümüyle farklı veya ana malzemenin bir bölümü olarak bileşimi büyük ölçüde değişmiş bir tabaka oluşturma işlemidir.

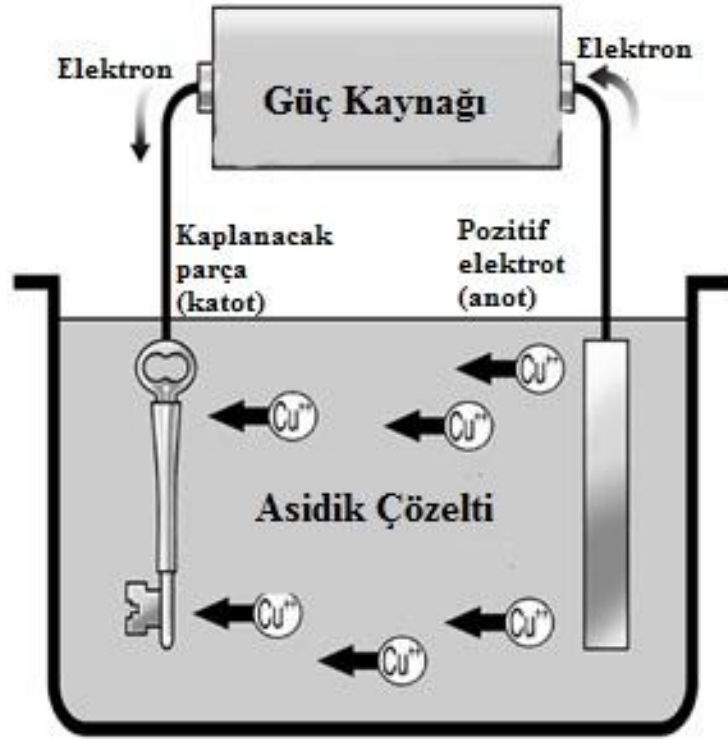
Kaplamalar esas olarak şu amaçlarla yapılmaktadır:

- Sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek
- Korozyon dayanımını geliştirmek
- İletkenlik veya yalıtkanlığı geliştirmek
- Optik özellikleri geliştirmek
- Dekoratif ve estetik amaçlı daha iyi görünüm eldesi

2.6.1 Elektrolitik kaplama

Bu kaplama uygun tuzların çözeltilerinin elektrolitik olarak kaplama metaline uygulanmasıyla yapılır. Şekil 2.1'de gözüktüğü gibi metal iyonları katoda bağlı iş parçasında birikerek parçanın yüzeyini kaplar. Kplama metali olan anot aynı zamanda eksilen iyonların kaynağıdır. Bazı durumlarda çözünmeyen farklı metal de anot olarak kullanılabilir. Bu gibi durumlarda sürekli elektrolit eklemesi gereklidir. Doğru akım devresinin tamamlaması için iş parçasının iletken olması gereklidir. Kplama kalınlığı banyo bileşimi, banyo sıcaklığı, parça yüzeyi ve ph derecesi gibi etkenlere bağlıdır [2].

Elektrolitik yolla pek çok metal (Zn , Cd , Sn , Cu , Ni , Cr , Pb , Ag , Au vb.) ile bazı alaşımlar (pirinç, bronz, $Sn-Bp$, $Au-Cu$ vb.) parçaların üzerine kaplanır [2].



Şekil 2.1 : Elektrolitik kaplama [3].

Parçanın her yerinde aynı kalınlığın elde edilmesi, kaplama yüzeyinin iyi bağlanması ve alaşım kaplaması gibi istekler çok karmaşık banyo bileşimlerinin kullanılmasını gerektirebilir. Böyle durumlarda kaplama hızı düşer.

Dekoratif parlak kaplamada yüzey bakır-nikel veya yalnız nikelle kaplanır. Bunlar korozyon dayanımını artırır, görüntüyü iyileştirir. Parçanın yüzeyine doğrudan sert krom kaplama uygulanarak iş parçasının aşınma dayanımını artırmak mümkündür [2].

2.6.2 Akımsız kaplama

Bazı metalleri akım kaynağı kullanmadan az asal olan metal üzerine uygun çözeltilerle kaplamak mümkündür. Çelik üzerine Al veya Sn; alüminyum üzerine Zn gibi. Karmaşık çözeltilerle asallık sırası değişebilir [2].

2.6.3 Sıcak daldırma

Çelik parçalar veya bazen dökme demir erimiş metal banyosuna (Zn, Sn, Al, Pb) daldırılıp soğumaya bırakılır. Bu yöntem daha kalın kaplamaların elde edildiği ancak kaplama üniformluğunun kötü olduğu bir yöntemdir. Ancak elektrolitik kaplamaya göre çok hızlıdır [2].

2.6.4 Isıl püskürtme

İş parçasının yüzeyine eritilmiş, sürekli tel çubuk veya toz halindeki malzemenin tabanca denen bir donanım yardımıyla püskürtülme işlemidir. Al, Zn, Cu, Pb gibi metaller veya seramik kaplama malzemesi kullanılabilir. Eritme, elektrik arkı yardımıyla gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıkta eriyen malzemeler için plazma arkı uygulanır.

Mekanik bağlanmanın daha verimli olabilmesi adına işlemden önce iş parçasını yüzeyi kum veya benzer bir madde püskürtülerek pürüzlü hala getirilir [2].

2.6.5 Difüzyon kaplaması

Krom, çinko veya alüminyum gibi metallerin saf veya bileşik halindeki tarzları içine çelik iş parçasının gömülmesi ile oluşur. Kaplama malzemeleri doğrudan veya bir gaz fazından geçerek iş parçasını yüzeyine yayılarak iş parçasını alaşımlandırır. Böylece yeni alaşım tabakası içeriden dışarıya doğru %50 oranında artan krom, çinko veya alüminyum içerir [2].

2.6.6 Giydirme

Kaplama malzemesi ile iş parçasının hadde merdanelerinde birlikte haddelenmesi işlemidir. Karbon çelikleri paslanmaz çelik giydirilerek, yüksek dayanımlı alüminyumlar ise saf alüminyum giydirilerek korozyona karşı dayanım sağlanmaya çalışılır [2].

2.6.7 Kaynak kaplaması

Gaz veya ark kaynağı yöntemiyle iş parçası yüzeyine dolgu yapılmak suretiyle oluşur. Bu yöntemle elde edilen sert ve korozyona dayanıklı tabaka 1,5 mm'nin altına inemez [2].

2.7 Mekanik Sertleştirme Yöntemleri

Bu yöntemde yüzeyde plastik şekil değişimi meydana getirilir ve meydana gelen pekleşme ve basınç iç gerilmeleri ile sertleştirme gerçekleştirilmiş olur [2].

2.7.1 Bilya püskürtme

0.1-5 mm çaplı çelik veya dökme demir bilya basınçlı havanın parçanın yüzeyine püskürtülmesi ile yapılır. 1 mm kalınlığa kadar bir tabaka plastik şekil değiştirebilir [2].

2.7.2 Yüzey haddeleme

Yüzey haddeleme işlemi uygulayarak yüzeyde plastik şekil değişimi buna bağlı olarak da yüzeyde basma artık gerilmeleri oluşturulması ile parçanın yüzeyinin sertleştirilmesi işlemidir. Ayrıca yorulma dayanımı da sağlanmış olur [2].

2.7.3 Patlama ile Sertleştirme

Parça yüzeyine yayılan patlayıcının tutuşturulmasıyla 2-3 sn'de 350.000 atü'ye ulaşan bir basınç dalgası parçaya etki eder. Böylece parçanın boyutlarında önemli bir değişiklik olmadan çok büyük sertleşmeler elde edilir [2].

2.8 Yüzeysel Isıtmayla Sertleştirme

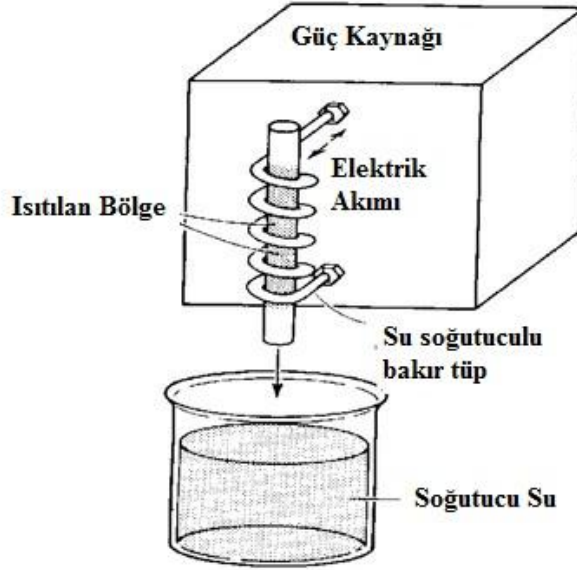
İş parçasına yoğun, yani birim zamanda içeri doğru iletilenden daha fazla ısı vererek yüzeyde bir ısı yığılması yaratılabilir. Böylece kısa sürede ostenit alanına ısınan belli kalınlıktaki bir tabaka hızlı soğutma sonucu martenzite dönüşür.

Bu tür işlemler bileşimi değiştirilmeden suverme yoluyla yeterince sertleşebilen, çeliklere ve dökme demirlere uygulanır. Örneğin; %0,35-%0,6 C içeren alaşımsız veya alaşımlı ıslah çelikleri ile martenzitik paslanmaz çeliklerde elde edilen sertlik karbon miktarına göre 50–64HRC arasında değişir. Kır, temper ve sfero dökme demirlerde 45–50HRC arası sertliğe ulaşır. Isıtma süresinin kısalığından dolayı ostenitleme sıcaklığı fırında ısıtmaya göre alaşımsız çeliklerde 25°C, alaşımlılarda 50°C–100°C daha yüksek seçilir.

Ostenitlemeyi kolaylaştırmak bakımından en uygun başlangıç içyapısı temperlenmiş martenzittir. Yüzeysel ısıtma çok küçük parçalar dışında ancak bölge bölge yapılabilir. Bu arada sertleşmesi istenmeyen yerleri işlem dışı bırakmak mümkündür [2].

2.8.1 İndüksiyonla sertleştirme

Değişken manyetik alan içerisinde bulunan bir iletken parçada elektrik akımı indüklenir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi parça elektrik direncinden ötürü ısınır. Frekans yükseldikçe söz konusu akım parçanın yüzeyine yaklaşır. Böylece malzemeye bağlı olmayan frekansı değiştirerek ve yeterli güç vererek bir parçanın tüm kesitte veya sadece yüzeysel olarak ısıtılması mümkündür [2].

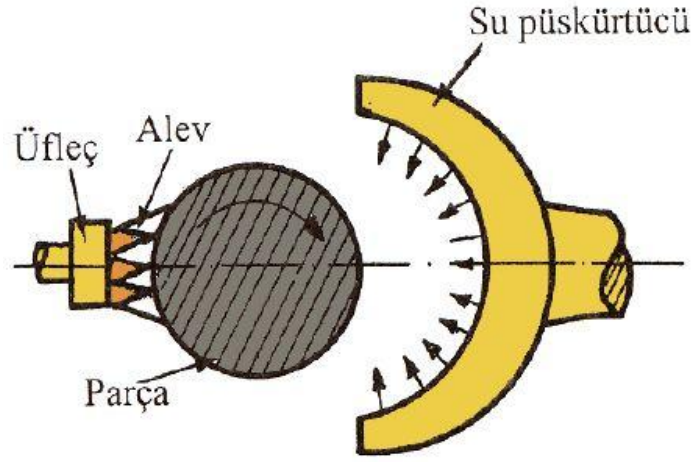


Şekil 2.2 : İndüksiyonla Sertleştirme [5].

Frekans seçimi kabuk kalınlığı yanında ısıtma verimi bakımından da önemlidir. İnce parçaları düşük frekansla ısıtma verimli olmaz. Sertleştirilen parçalar ikinci düşük güçlü bir bobinle veya fırında temperlenebilir. İndüksiyonla sertleştirme otomatik kontrole elverişli bir yöntemdir [2].

2.8.2 Alevle sertleştirme

Alevle sertleştirmenin, indüksiyonla sertleştirmeden önemli farkı ısıtmanın yüksek, güçlü yakıcı (oksijen, hava) yanıcı gaz (asetilen, propan doğalgaz, vb) üfleçleriyle yapılmasıdır. Aşağıdaki Şekil 2.4.'te alevle sertleştirmenin genel prensibi gösterilmiştir [2].



Şekil 2.3 : Alevle Sertleştirme Prensibi [6].

Isıtma süresi genellikle 10-60sn, kabuk kalınlığı 1-6 mm arasında değişir.(1mm'den ince kabuklar için elverişli değildir.) Yatırım maliyeti indüksiyonla sertleştirmeye göre çok düşüktür.

2.8.3 Lazer ve elektron ışınlarıyla sertleştirme

Lazer ve elektron ışınlarıyla elde edilebilen ısı yoğunluğu indüksiyonun çok üzerindedir. Dolayısıyla çok küçük bölgelerde yüzey sertleştirme yapılabilir. Aynı nedenle sıcaklık gradyanı da dikleşir. Böylece küçük parçalarda bile “kendiliğinden su verme” yani ısınmamış bölgelerin çok hızlı ısı çekme olayı meydana gelir. Böylece suda veya yağda su verme işlemine gerek kalmaz [2].

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Elektrolitik kaplama banyolarında elde edilen nikel kaplamalar metal yüzeylerinin korozyondan korunması ve bu yüzeylere dekoratif ve mühendislik özellikleri kazandırılması amacıyla 19. yüzyıldan bu yana kullanılmaktadır.

Elektrolitik kaplamalara alternatif oluşturabilecek nitelikte olan akımsız nikel kaplamalar ise saf nikel katmanlarından ziyade fosforlu ve borlu alaşımlar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren çözeltiye daldırılan numunelerin yüzeyleri üzerinde nikel iyonlarının katalitik reaksiyonlar sonucu nikel meteline redüklenerek birikmesi sonucu elde edilirler.

Akımsız nikel kaplamanın ortaya çıkışı konusunda karşımıza ilk olarak Brenner ve Riddel isimli iki araştırmacı çıkmaktadır. Bu araştırmacıların elektrolitik nikel kaplama banyolarında istenmeyen oksidasyon ürünlerini hipofosfit ile temizlemek istemeleri sırasında ilave nikel toplandığına tanık olmaları akımsız kaplama fikrinin ortaya ilk çıkış noktası olarak görülmektedir. Nikelin hipofosfitle redüklenebileceği daha önce başka araştırmacılar tarafından gösterilmiş olsa da akımsız kaplamaların endüstriyel uygulamalara uyarlanması Brenner ve Riddel'in bu keşfi ve sonrasında gerçekleştirmiş oldukları araştırmalar sonucunda olmuştur.

Akımsız nikel kaplamaları özgün ve üstün kılan en önemli özelliklerin başında, parça geometrisine bağlı olmaksızın tüm yüzeylerde eş kalınlıkta ve homojen kaplamaların elde edilmesi gelmektedir. Kaplamalar sadece iletken yüzeylerde değil, aynı zamanda yalıtkan malzemeler üzerine de uygulanabilir. Yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, yüksek sertlik değerleri ve ısıl işleme sertliklerinin artırılma olanakları, yüksek elektrik dirençleri ve kaygan yüzey özellikleri akımsız nikel kaplamaların diğer üstün özellikleri olarak sıralanabilir. Tüm bu özellikler akımsız kaplamaların özellikle son yıllarda kaplama endüstrisinde önemli bir yer edinmesine imkan tanımıştır ve bu konuda gerçekleştirilen çalışmalara gösterilen ilgi her geçen gün artmaya devam etmektedir [3].

Akımsız nikel kaplama, hem korozyon direncini hem de aşınma direncini artırarak aynı anda kaplanacak parçaya mekanik özellikler açısından ciddi avantajlar sağladığı için günümüzde birçok farklı endüstri tarafından uygulamalarda tercih edilmektedir. Akımsız Nikel kaplamayı istenen bir kaplama yapan bir diğer özelliği de parçaları uniform olarak kaplayabilme kabiliyeti kaplanacak parçanın boyutlarından bağımsız olmasıdır. Elektrokimyasal kaplama ise akımsız nikel kaplamanın sağladığı mekanik özellik avantajları yapıya bağımlıdır. Bu bölümde iki farklı akımsız nikel kaplama değerlendirilecektir. İlk grupta sodyum hipofosfitin indirgeyici olarak kullanıldığı nikel-fosfat banyoları incelenecektir. Bu kaplamalar genel olarak ağırlıkça % 7 – 11 oranında fosfor içermektedir. İkinci grup olarak nikel bor alaşımları incelenecektir. Bunlar ise organik aminboron ya da borohidrürün indirgeyici olarak kullanılmasıyla elde edilmektedir. Genel olarak bor içeriği ağırlıkça % 4 – 7 arasındadır. Sodyum borohidrür ile kaplanan çözeltiler ayrıca % 4 – 5 oranında talyum da içermektedir. Bunlara ilaveten akımsız nikel kaplamalar silikon karbür, elmas, alümina ve PTFE gibi parçacıklar içerebilir [4].

Akımsız nikel kaplamaların alternatif kullanımı konusunda devreye girebileceği diğer alan da sert krom kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Akımsız kaplamaların üstün özelliklerinin sert kromun sağlamış olduğu avantajlarla yarışabilecek düzeyde olması ve krom kaplamaların çevre ve insan sağlığına verebileceği zararlı etkiler göz önünde bulundurulduğunda bu alanda akımsız kaplamaya doğru yönelmelerin olması beklenen bir durumdur ve son yıllarda bu kanıyı haklı çıkaracak değişimler yaşanmaya başlamıştır.

Akımsız nikel kaplamaların çeşitli özellikleri konusunda gerçekleştirilen çalışmalar sırasında Ni – P ve Ni – B yapılarına üçüncü bir alaşım elementinin katılabileceği ortaya konmuştur. Kaplamanın var olan özelliklerini iyileştirmek, bunun yanında farklı spesifik nitelikler kazandırmak adına gerçekleştirilen bu uygulamalarda ilave edilecek üçüncü element genellikle üstün spesifik özellikler gösteren geçiş grubu metallerinden seçilir. Alaşım kaplamalar adı verilen bu üçlü kaplamaların genel formülü, M ilave edilen metali temsil etmek üzere, Ni – M – P ve Ni – M – B şeklinde ifade edilir. W, Co, Mo, Re ve Mn gibi geçiş metallerinin yapıya katılarak elde edilen birçok akımsız kaplama uygulaması literatürde mevcuttur ve bu

uygulamalar sonucunda yapıya farklı spesifik özellikler kazandırıldığı araştırmacılar tarafından kanıtlanmıştır [3].

Akımsız nikel kaplamanın başlıca avantajları şu şekilde sıralanabilir [3].

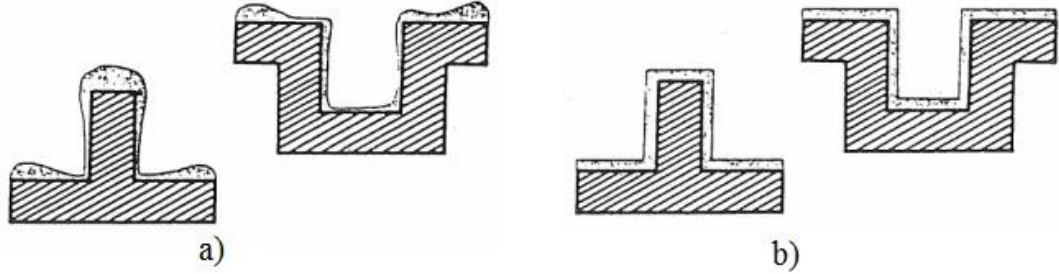
1. Parçanın boyutlarından bağımsız olarak, çözelti ile temas eden tüm yüzeylerde eş kalınlıkta bir kaplama tabakası elde edilebilmesi
2. Çok az gözenekli yapıya ve yüksek korozyon direncine sahip olması
3. İstenilen kalınlıkta ve homojen kaplama yapılabilmesi
4. Aşınma ve aşındırmaya karşı yüksek dirence sahip yapıları
5. Yüksek sertlik (Isıl işlem sonrası 1100 HV sertlik değeri)
6. Metal ve metal olmayan yüzeyler üzerine kaplanabilir olması
7. Düşük sürtünme katsayısı
8. Yüksek elektrik dirençleri

Akımsız nikel kaplamanın sınırları ise[5]

1. Yüksek kimyasal maliyeti
2. Gevreklik
3. Alüminyum alaşımlarına uygulanmadan önce önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiyacı olması
4. Akımlı yöntemlere göre düşük kaplama hızı

Akımsız nikel kaplamalar, nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile üretilirler. Birikinti/kaplamanın kendisi indirgeme reaksiyonuna katalitiktir. Yüzey banyo çözeltisine temas ettiği sürece ya da çözelti çözünen metal iyonlarını tüketene kadar bu reaksiyon devam etmektedir. Oto katalitik indirgeme reaksiyonunu kullanmanın avantajı numunenin kalınlık değişiminden bağımsız olarak, bileşimi ve kalınlığı uniform olan kaplama yapılabilmesidir. Elektrik akımı kullanılmadığı için numunenin dış çizgilerinin her yerinde kaplama uniformdur.

Kullanılan numunenin bütün yüzey alanları banyoya eşit olarak, iyice daldırıldığında tüm yüzeylerin birikecek iyonları alma olasılıkları aynıdır. Şekil 4.1’de akımlı (a) ve akımsız kaplamalardaki (b) birikinti kalınlık dağılımı gösterilmektedir [1]



Şekil 3.1 : Akımlı (a) ve akımsız (b) kaplamalarda kalınlık dağılımı.

3.1 Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri

Akımsız nikel kaplamalar, nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile üretilirler. Günümüzde akımsız nikel kaplamalar kuşkusuz olarak en önemli katalitik kaplama işlemi olarak görülmektedir. Kaplamanın kendisi indirgeme reaksiyonuna kataliktir. Yüzey kaplama için kullanılan çözeltiye temas ettiği sürece bu reaksiyon devam etmektedir. Ancak çözeltide çözünen metal iyonları tükenirse yine reaksiyon sonlanacaktır. Akımsız nikel kaplamalar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın ticari kullanımın temel sebebi akımsız nikel kaplamanın sağladığı benzersiz avantajlardır. Akımsız nikel kaplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri kaplamanın bileşimine ve dolayısıyla kaplama banyosu hazırlanışı ve kaplama şartlarına bağlı olmaktadır. Genel olarak akımsız nikel kaplama banyoları şu bileşenlerden oluşmaktadır [1]:

- Nikel iyonları kaynağı
- İndirgen maddeler
- Uygun kompleks oluşturmalar
- Dengeleyiciler
- Enerji

3.2 Nikel İyonları Kaynağı

Genel olarak en çok tercih edilen nikel iyon kaynağı nikel sülfattır. Ancak nikel klorür, nikel asetat gibi diğer nikel tuzları da sınırlı olarak kullanılmaktadır. Nikel sülfatla karşılaştırıldığında akımsız nikel kaplama çözeltisinde nikel asetat kullanımı banyo performansında ve kaplama kalitesinde önemli bir katkı sağlamaz. Nikel asetatın fiyatının nikel sülfatla karşılaştırıldığında çok yüksek olmasından dolayı nikel asetatın kullanımı ile elde edilen küçük avantajlar göz ardı edilebilir. Nikel iyonları kaynağı olarak en uygun tuz nikel hipofosforik asittir. Nikel hipofosfat kullanımı ile sulfat anyonlarının (eksi iyonlarının) eklenmesine gerek kalmaz. Ayrıca reaksiyona giren bileşenleri tüketerek serbest alkali metal iyonlarını en düşük seviyede tutar [6].

3.3 İndirgen Maddeler

Akımsız nikel kaplama banyolarında sulu çözeltilerde nikeli kimyasal olarak çökeltmek için sodyum hipofosfit, dimetilaminboron, sodyumborohidrit ve hidrazin gibi dört farklı indirgeyici madde kullanılabilir.

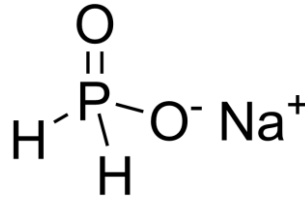
Farklı indirgeyicilerin özelliklerine değinmeden önce reaksiyonla ilgili şu bilgiler göz önünde bulundurulmalıdır [6].

1. Nikelin indirgenmesi her zaman hidrojen gazının çıkışı ile gerçekleşir.
2. Kaplama saf nikelden oluşmaz ve kullanılan indirgeyiciye bağlı olarak fosfor ya da boron içerir.
3. İndirgeme reaksiyonu sadece belirli metallerin yüzeyinde gerçekleşir.
4. Hidrojen iyonları indirgeme reaksiyonun yan ürünleri olarak reaksiyon sırasında üretilir.
5. Metal kaplama sırasında indirgeyicinin kullanımı % 100'den daha düşük seviyelerde olmaktadır. Yani indirgeyicinin tamamı reaksiyon sırasında kullanılamamaktadır.
6. Kaplanan nikelin, harcanan indirgeyiciye molar oranı genellikle bire eşit veya birden daha azdır.

3.3.1 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Akımsız nikel kaplamada kullanılan banyoların %70'inden fazlasında indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılmaktadır. Borohidrit ve hidrazin çözeltilerine göre düşük maliyet ve kontrolünün kolay olması gibi avantajları vardır.

Ayrıca korozyona karşı direnci de diğer indirgiyecilerle oluşturulan kaplamalara göre daha fazladır (Kaya, Nano Kompozit Kaplama, 2007). Şekil 3.2'de sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı görülmektedir.



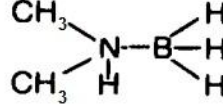
Şekil 3.2 : Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı [7]

Nikel iyonları çözeltideki hipofosfit ve su ile reaksiyona girerek kaplanacak numune yüzeyine indirgenir. Ortamdaki hipofosfitin büyük bir kısmı, ısı etkisiyle Ni ve P'un birikmesinden bağımsız olarak, ortofosfit ve hidrojen gazına yükseltgenir. Bu dönüşüm, akımsız nikel çözeltilerinin verimini düşürücü bir etki gösterir. Bundan dolayı % 37 verimlilikte mol oranları dikkate alınarak hesaplama yapıldığında 1 kg nikeli indirmek için 5 kg sodyum hipofosfit gerekmektedir. Reaksiyon 4.3'de çözeltide gerçekleşen tüm reaksiyonlar yazılmıştır [7].

3.3.2 Dimetilaminboron

Akımsız nikel kaplamalarda iki çeşit aminboron kullanılmaktadır: N – dimetilamin boron (DMAB) $(\text{CH}_3)_2 \text{NHBH}_3$ ve H – dietilamin boron (DEAB) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NHBH}_3$. DEAB Avrupa kurumlarında, DMAB ise ABD'de kullanılmaktadır. DMAB geniş pH aralığında etkili bir indirgen maddedir. Fakat hidrojen oluşumu yüzünden kaplamanın başarıyla tamamlanabilmesi için banyo pH değerinin bir alt limiti vardır. Banyodaki pH yükseldikçe birikintideki nikel artar. Genellikle DMAB banyoları 6 – 10 pH aralığında kullanılırlar. Bu banyolar için çalışma sıcaklığı ise 50 – 80 °C'dir. Ayrıca plastik, ametal gibi katalitik olmayan yüzeylerin kaplanmasında da DMAB banyoları çok etkilidir. Birikme hızı pH ve sıcaklığa bağlı olarak 7 – 12 µm/saat arasında değişmektedir.

Bu banyoların kullanılmasıyla elde edilen kaplamalarda yüzeydeki bor miktarı % 0.4 ile 5 arasında değişmektedir (Kaya, Nano Kompozit Kaplama, 2007). Şekil 4.3’de DMAB kimyasal yapısı görülmektedir.

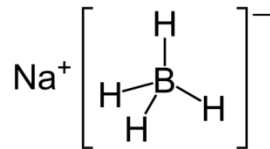


Şekil 3.3 : Dimetilaminboron (DMAB) kimyasal yapısı [8].

3.3.3 Sodyum borohidrür

Borohidrür akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılabilecek en kuvvetli redükleyicidir. Redükleyici olarak sodyum borohidrür tercih edilmesine rağmen suda çözünürlüğü olan herhangi bir redükleyici de kaplama banyosunda nikel indirgeyici olarak kullanılabilir. Çözeltide nikel iyonlarının serbest şekilde bulunması nikel borür oluşumunu tetikler. Bu yüzden bu banyolarda pH değerinin 12 – 14 arasında tutulması çok önemlidir. Bir mol sodyum borohidrür yaklaşık olarak bir mol nikeli redükleyebilir. Diğer bir deyişle, 1 kg nikelin redüklenebilmesi için 0.6 kg sodyum borohidrür gereklidir. Sodyum borohidrür kullanılarak elde edilen kaplamalar ağırlıkça % 3 – 8 oranında bor içerir. Nikel hidroksitin çökmesini engellemek için banyo uygulama koşullarına en uygun kompleks oluşturunucular kullanılır. Ancak bu tür kuvvetli kompleks oluşturunucuların kullanımı kaplama hızı üzerinde olumsuz etki yapabilir. Banyo sıcaklık 90 – 95 °C aralığında iken kaplama hızı 25 – 30 µm/saat aralığındadır [9].

İndirgeme sırasında çözeltinin pH’ı düşme eğilimi gösterecektir, bunu engellemek için sürekli şekilde alkali hidroksit ilavesi gerekmektedir. Banyo pH değerinin 12’nin altına düşmesine izin verilirse çözelti ayrışabilir. Şekil 4.4’de sodyum borohidrürün kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.4 : Sodyum Borohidrür kimyasal yapısı [9].

3.3.4 Hidrazin

Akımsız nikel kaplama banyolarında indirgeyici olarak kullanılan bir diğer bileşik de hidrazindir. Kaplama çözeltilerinde hidrazin kullanılmasıyla saf kaplamalar elde edilebilir. Bu banyolarda 90 – 95 °C ve 10 – 11 pH aralığında kaplama yapılır. Kaplama hızı ise yaklaşık olarak 10 – 12 µm/saat'tir. Hidrazinin yüksek sıcaklıklardaki kararsız yapısından dolayı hidrazin ile oluşturulmuş banyolar kararsız ve kontrolü zor olan banyolardır. Ticari olarak kullanımları ise oldukça sınırlıdır. Hidrazinin indirgediği çözeltiden oluşan birikinti çok miktarda nikel içermesine rağmen metalik görünüme sahip değildir. Kaplama kırılma ve korozyon direnci zayıftır. Bir diğer önemli nokta da hipofosfit ve borohidritin indirgediği nikel kaplamalardan farklı olarak hidrazin ile indirgenen kaplamaların yüzey sertliği ısıtma işlemiyle artırılmaz [10, 11].

3.4 Kompleks Oluşturucular

Akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin kendiliğinden ayrışmasını engellemek ve böylece indirgemenin yalnızca katalitik yüzeyde meydana gelmesini sağlamak için çözeltilere kompleks oluşturucuların eklenmesi gerekmektedir. Kompleks oluşturucular, iki istisna dışında organik asitler veya tuzlardır. Bu iki istisna, yalnızca bazı çözeltilerde kullanılan inorganik pirofosfat anyonları ve banyoların pH kontrolü veya düzeltme için eklenen amonyum iyonlarıdır [10, 11].

Akımsız nikel banyolarında kompleks oluşturucuların temel görevleri şunlardır [12]:

1. Nikel tuzlarının (Örneğin; temel tuzlar veya fosfitler) çözelti içinde çökmesini engellemek
2. Kaplama banyosundaki serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltmak
3. Tampon etkisi göstererek çözelti pH'ının çok hızlı düşmesini engellemek

Akımsız nikel çözeltilerinde yaygın olarak kullanılan kompleks oluşturucular [12]:

- Asetat (CH_3COOH),
- Propionate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$),
- Succinate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$),
- Hydroxyacetate (HOCH_2COOH),

- α -hydroxypropionate ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$),
- Aminoacetate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$),
- Etilendiamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$),
- β – aminopropionate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$),
- Malonate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$),
- Pyrophosphate ($\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$),
- Malate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$),
- Sitrat ($\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{COOH})\text{COOH}$)

Kimyasal kaplama ya da indirgeme reaksiyonlarının zorluklarından biri banyoyu oluşturan çözeltiyi dengede tutabilmektir. Kaplama işlemi devam ederken, nikelin indirgeme hızı yavaşlama eğilimi gösterecektir. Örneğin; sodyum hipofosfit banyosu ele alınırsa; eğer banyoda nikel fosfat çökelse, kaplamanın yüzey kalitesi kötüleşir. Sonuçta kaba, pürüzlü ve mat bir kaplama oluşur. Ayrıca çözeltideki nikel konsantrasyonu azalır ve banyo bozunma sınır değerine doğru gider. Çözeltiyi kompleks oluşturunca olarak eklenen sodyum sitrat, nikel fosfat oluşumunu ve çökme sınırını azaltıcı etki gösterecektir.

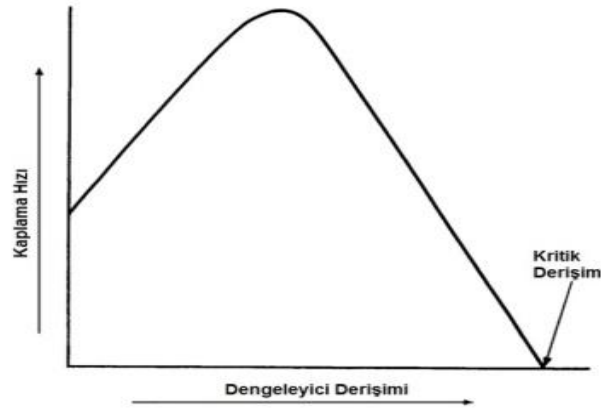
3.5 Dengeleyiciler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kaplamanın uygun bir hızda elde edilebilmesi için banyonun kabul edilebilir oranda kararlı olması gerekmektedir. Bu banyolarda çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı kararsız hale geçerek nikelin toz nikel, nikel fosfit veya nikel borür şeklinde çökmesine neden olur. Bu çökmenin temel nedeni banyoda koloidal (Bir maddenin kendisi için çözücü olmayan bir ortamda çözünmesi) veya çok küçük boyutta katı nikel veya başka metal çekirdeklerinin bulunması veya oluşmasıdır. Bu parçacıkların yüksek alan/hacim oranına sahip olması, bu yüzeylerde indirgeme işleminin çok hızlı gerçekleşmesine ve dolayısıyla banyonun çökmesine neden olur. Bu olay gerçekleşmeden önce, çözeltiden şiddetli bir gaz çıkışı gözlenir ve banyoda siyah toz nikel açığa çıkar.

Dengeleyiciler, tüm banyonun bozulmasını tetikleyen homojen reaksiyonları engellemek için de kullanılırlar.

Dengeleyicileri etkin bir şekilde kullanabilmek için çözeltiyi hazırlarken banyonun bozunmasını engellemek için uygun dengeleyici belirlenmelidir. Bir diğer nokta da kullanılan dengeleyicinin hazırlanan çözelti ve banyo çalışma koşulları ile uyumluluğun tespit edilmesi gereklidir [13, 14].

Kaplama, Şekil 3.5’ de görüleceği üzere belli bir kritik değer sonrasında durmaktadır. Ayrıca kaplama hızını artırabilmek için dengeleyici derişiminin belirli bir seviyede tutulması gereklidir.

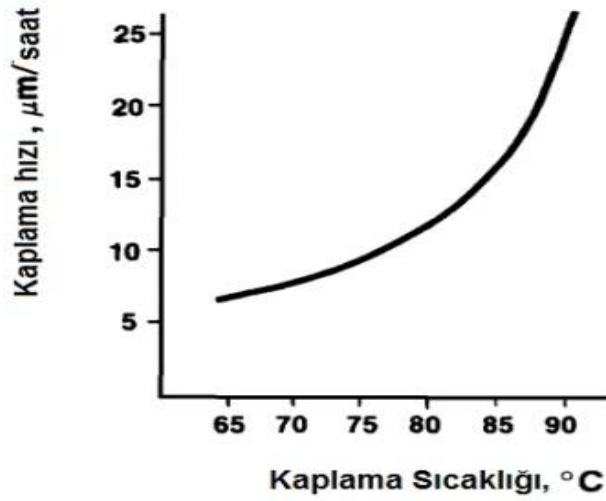


Şekil 3.5 : Dengeleyici derişimine bağı olarak kaplama hızının değışimi [13]

3.6 Enerji

Akımsız nikel kaplama bir katalitik reaksiyondur ve katalitik reaksiyonların gerçekleşebilmesi için enerji gereklidir ve bu enerji de ısı enerjisi olarak sağlanır. Akımsız nikel kaplama çözeltisindeki enerji ya da ısı miktarı kaplamanın gerçekleşmesindeki parametrelerden biridir. Aynı zamanda bu enerji banyo kinetiğı ve kaplama hızı üzerinde de etkilidir. Enerjinin kaplama banyosu üzerindeki göstergesi ise sıcaklıktır. Aynı zamanda bu enerji banyo kinetiğı ve kaplama hızı üzerinde de etkilidir. Enerjinin kaplama banyosu üzerindeki göstergesi ise sıcaklıktır.

Kaplama hızı 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda genellikle çok düşüktür ve artan sıcaklıkla birlikte kaplama hızı Şekil 3.6'da görüleceğı üzere hızlı bir artış gösterir. Öte yandan 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda akımsız nikel kaplama banyo çözeltilerinin bozunma olasılığı mevcuttur. Genel olarak borhidrür içerikli banyoların çalışma sıcaklığı 80 – 95 °C iken, hipofosfitli banyolarda 65 – 90 °C arasındadır [13,14].



Şekil 3.6 : Sıcaklığın kaplama hızına etkisi [14].

3.7 Akımsız Nikel Kaplanacak Numune

Yüzeyine akımsız nikel kaplama yapılacak olan numune, birikme reaksiyonunu başlatabilecek özellikte olmalıdır. Bunun için numune yüzeyinin katalitik olarak aktif olması gereklidir. Eğer numune yüzeyi katalitik olarak aktif değilse uygun bir metal ile ön kaplama yapılarak aktif hale getirilmelidir. Numune yüzeyine ilk kaplama yapıldıktan sonra nikelin kendisi katalitik olduğu için kaplama işlemi numune banyodan çıkarılana kadar devam eder. Dolayısıyla akımsız nikel kaplama işleminde malzemeler katalitik aktivitelerine göre iki gruba ayrılabilirler:

- Aktif malzemeler: Bu metaller akımsız nikel kaplama işlemini herhangi bir ön kaplama işlemine ihtiyaç duymadan başlatabilme ve dolayısıyla devam ettirebilme özelliğine sahip malzemelerdir. Kobalt, Nikel, Rutenyum, Paladyum, İridyum, Platin örnek verilebilir.

- Kataliz edilen malzemeler: Bu malzemelerin yüzeyi kendiliğinden aktif değildir. Yani çözelti ile temas halinde yüzeyde nikel birikmesi gözlenmez.

Ancak bunun yerine katalitik aktifliği vermek için numune yüzeylerinde kendiliğinden aktif olan bir metal kaplanması durumunda bu malzemelere de kaplama yapılabilir. Bu gruba en iyi örnek olarak alüminyum gösterilebilir.

Uygun katalitik aktivasyondan sonra, ametal malzemeler de akımsız nikel ile kaplanabilir. Bunun için bu malzemelerin yüzeyine içsel olarak aktif bir malzeme ile ön kaplama yapılmalı sonrasında akımsız nikel kaplanmalıdır [14].

4. AKIMSIZ NİKEL BOR ÖZELLİKLERİ

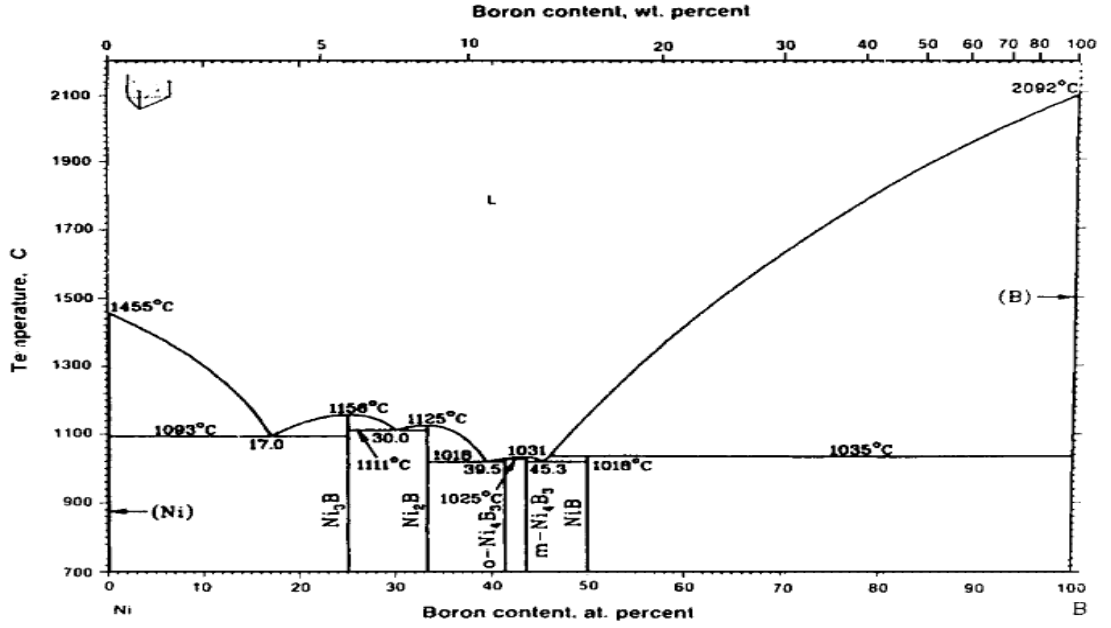
Borohidrit veya aminoborla indirgenen Ni-B banyolarının özellikleri bazı istisnalar dışında birbirine oldukça benzerdir. En önemli fark sertlik değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Kaplanmış halde Ni-B kaplamalarının sertliği sert kromun daha üstünde değerlere ulaşabilir. Ayrıca çok belirgin bir aşınma direncine de sahip olduğu söylenebilir. Bununla beraber Ni-P kaplamaların amorf yapısından kaynaklanan üstün korozyon direnci özelliği, Ni-B kaplamaların tamamen amorf yapıda olmaması sebebiyle daha yüksektir [15].

Akımsız nikel-bor kaplama yüksek sertlik ve aşınma direnci, iyi kayganlık ve lehimlenebilirlik gibi özelliklerinden dolayı havacılık, otomotiv, kimya ve elektrik endüstrilerinde kullanılmaktadır [15].

Bor en önemli amorf elementlerden biri olduğu için bor içerikli alaşımlar uzun zamandır üstün özellikleri için araştırılmaktadır. Her ne kadar amorf likit çözelti yapmak zor olsa da akımsız nikel bor çözeltisi buna çok iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Akımsız Ni-B alaşımlarında sodyum borohidrit veya aminobor gibi bor içerikli indirgeyiciler kullanılmaktadır. Sodyum borhidritin indirgeme oranı aminobor ve sodyum hipofosfitten daha yüksektir, böylece maliyet de düşük olabilir. Bununla birlikte borhidrit iyonları asidik veya nötr çözeltide kolayca hidrolize olur ve kendiliğinden nikel borüre dönüşür. Bu sebeple pH kontrolü, ani banyo bozulmalarına karşı bu banyolarda çok önemlidir [16].

4.1 Yapısı

Nikelin yüzey merkezli kübik yapısı sebebiyle 12 komşu atomu vardır. Bu sebeple borun (ya da fosforun) kafese girmesi, bu atom düzeninin geniş yüzeylere yayılmasını engellemektedir. yüzey merkezli kübik sağlanamazsa yapı likit sayılır ve amorf kabul edilir. Kaplanmış haliyle akımsız nikel bor, yarı dengeli ve aşırı doymuş bir alaşımdır. Ni-B faz diyagramlarından da anlaşılacağı gibi oda sıcaklığında herhangi bir katı çözelti durumu yoktur [16].



Şekil 4.1 : Ni-B faz diyagramı [16].

Ni-B akımsız kaplamaların mikro yapısı, Ni-P kaplamalarinkinden çok daha heterojen bir yapıya sahiptir. Kaplama düzlemine dik inklüzyonlar ve çatlaklar bulunmaktadır.

Ayrıca Ni-B kaplamaların bir farkı da yüzey dokusunun Ni-P kaplamalara göre daha düzensiz ve karnabahar görünümünde olmasıdır [16].

4.2 Fiziksel Özellikler

Akımsız nikel borun yoğunluğu yaklaşık Ni-P kaplamalarinkine eşittir (8.25 g/cm^3). Erime noktası $1075\text{-}1080^\circ\text{C}$ arasında içerdiği bor miktarına göre değişmektedir. Çeliğe yapışma özelliğinin Ni-P'dan daha düşük olduğu bilinmektedir. %5 bor içerikli Ni-B kaplamaların ferromanyetik özelliği düşüktür. Bununla beraber ısı

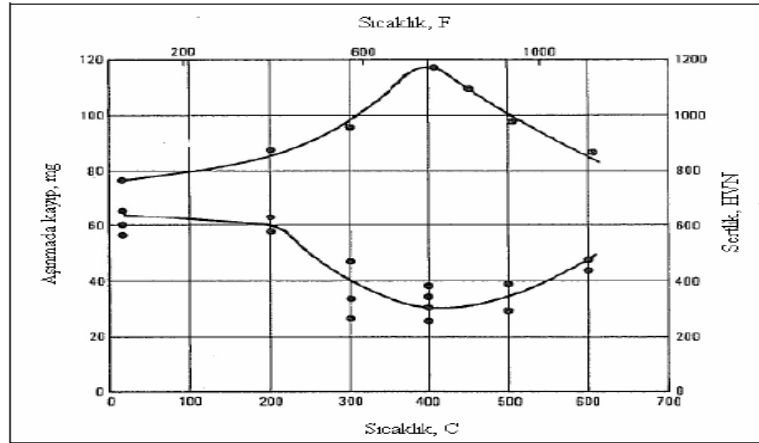
işlemlerle manyetikliğin arttığı gözlenmiştir. Hidrazin banyolarından çıkan kaplamaların özellikle saf nikel kadar manyetik özellik sağladığı bulunmuştur. Kaplamaların elektriksel direnci 89 $\mu\Omega\text{-cm}$ (kaplama sonrası) ile 43 $\mu\Omega\text{-cm}$ arasında olmaktadır.

Elastiklik modülü kaplandığı haliyle 120GPa, 400°C’de 1 saat tutulduktan sonra 180GPa’dır. %5 B içeren Ni-B kaplamaların dayanım ve sünekliği yüksek fosforlu birikintilerin beşte biridir. Borohidrit ile indirgenmiş akımsız nikelin maksimum uzaması sadece %0,2’ dir ve hipofosfitin indirgediği kaplamalardan farklı olarak ısı işleminin süneklik üzerinde çok az etkisi vardır [17].

4.3 Mekanik Özellikler

4.3.1 Aşınma

Aşınma direnci özellikle ısı işlemden çok etkilenmektedir. %5 bor içerikli kaplandığı gibi Ni-B kaplamanın Taber Aşınma İndeksi 9 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.2 : Sıcaklığın sertliğe ve aşınma direncine etkisi [17].

4.3.2 Sertlik

Akımsız nikel-borun en büyük özelliği yüksek kaplama sertliğidir. Kaplamanın sertliği 650-750 HV₁₀₀ değerlerinde belirtilse de 1170 gibi daha yüksek değerlere çıkabilen kaplamalar da görülmüştür. 1 saat 300°C’de tutulan bu değerdeki kaplama sertliği 1400 HV₁₀₀ değerine kadar çıkmaktadır.

Kaplama sertliğinin ısıı işlemlerle artmasının ardındaki sebep Ni-B fazlarının oluşması olarak gösterilmiştir. Ayrıca kristalizasyon ile yapıda oluşan mikro çatlakların sertliği artırıcı etkisi olduğu bildirilmiştir [18].

Ni-B kaplamaların sertliğini artıran bir diğer unsur da bor miktarıdır. Bor arttıkça sertlik de artmaktadır fakat bu artış lineer değildir ve çok yüksek bor miktarlarında sertlik sabitlenmektedir [18].

4.3.3 Korozyon

Ni-P kaplamaların korozyon direnciyle Ni-B'un direnci hemen hemen aynıdır. Ni-B akımsız kaplamanın yüksek korozyon direncinin sebeplerinden birisi düşük porozitedir. Bunun yanında oksitleyici ortamda (heksavalent krom çözeltilerinde) 60°C'de 10 dk. bekletilmesinin korozyon direncini geliştirdiği gözlenmiştir [19]. Isıl işlem uygulandığında ise kaplamanın korozyon direnci ortaya çıkan tane sınırları ve dislokasyonlar sonucu düşmektedir [20].

5. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALAR VE MOLİBDEN

Molibdenin kaplama etkisi sertlik, aşınma dayanımı ve korozyon dayanımı üzerinden incelenecektir.

Akımsız nikel kaplamalara alaşım elementi olarak molibdenin eklenmesi literatürde çok sık karşılaşılan bir durum değildir. Mevcut az sayıdaki çalışmalardan birinde Ni-P kaplamaya alaşım elementi olarak Mo ve Cr eklenmiş ve kaplamanın aşınma ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Molibden çok sert ve dayanıklı bir element olmasına rağmen molibdenin artan varlığı sertliği düşürmüştür [21]. Bu çalışmada Ni-B kaplamalara Mo ilavesinin etkisi incelenecektir. Elde edilen sonuçlar Ni-B kaplama ve Ni-B-W kaplama ile karşılaştırılıp Mo'in kaplamanın özelliklerini hangi yönde değiştireceği öğrenilmeye çalışılacaktır. Ayrıca her numune belirli sıcaklıklarda kaplanacaktır. Farklı sıcaklıklardaki bu numunelerin sertlik, aşınma direnci, sürtünme katsayısı ve korozyon dayanımının nasıl değişeceği gözlemlenmeye çalışılacaktır. Ni-P kaplamalarda artan sıcaklıkla koroziv özellikler kötüleşirken, Ni-B kaplamalarda bunun tam tersi yaşanmaktadır. Ni-B kaplamaya Mo ilavesi sonucunda Ni-B kaplamalara özgü bu karakterin nasıl değişeceği de başka bir merak konusudur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, kaplamanın oluşturulması ve kaplanmış numunelerin özelliklerinin incelenmesi olmak üzere iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak kapsamında St 37 çeliğinden imal edilmiş yarım charpy numuneleri ve daldırma deneyleri için kullanılacak yarım polarizasyon numunelerinin yüzeyleri yüzey pürüzlülüğünü azaltmak adına zımpara ile temizlenir. Temizlenmemiş yüzeylerle çalışmak kaplamanın homojen dağılımını ve altlık malzemesine yapışmasını etkileyeceğinden yüzey temizliği oldukça önemli bir işlemdir. Daha kaliteli yüzey elde etmek ve zımpara kağıdı ile yapılan işlemlerle zaman kaybetmemek için piyasadan polisaj hizmeti alınmış olup numune yüzeylerinin pürüzlülüğü minimuma indirgenmeye çalışılmıştır. Polisaj işleminden alınan numuneler, yüzeyleri dağlandıktan sonra ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla oluşturulan banyolarda kaplanmıştır. Sıcaklığın etkisinin gözlemlenebilmesi için numuneler belirli sıcaklıklarda tavlansmıştır. Deneysel çalışmaların ikinci başlığı kapsamında kaplanmış charpy numuneleriyle sertlik, XRD, SEM ve aşınma analizleri gerçekleştirilirken, polarizasyon numuneleri ile korozyon dayanımının belirlenmesi için daldırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

6.1 Altlık Malzemesi ve Deney Numuneleri

Bu çalışma kapsamında, St 37 çeliğinden imal edilmiş numuneler kaplanmış ve kaplı numunelere çeşitli analizler uygulanmıştır. İkiye bölünmüş charpy numunelerine kaplama işleminden sonra sertlik, XRD, SEM ve aşınma analizleri uygulanırken, yine ikiye bölünmüş polarizasyon numuneleriyle daldırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1 de çalışma kapsamında kullanılan deney numuneleri görülmektedir.



Şekil 6.1 : Deney numuneleri.

6.2 Deney Numunelerine Uygulanan Ön İşlemler

Akımsız kaplamaların en önemli avantajlarından biri oluşan kaplamanın altlık malzemesi üzerine homojen bir şekilde dağılmasıdır. Ancak altlık malzemesinin yüzeyinde bulunan çatlaklar, çizikler, gözenekler, inklüzyonlar, oksit tabakaları, yağlar, kirler, altlık malzemesine uygulanan herhangi bir işlem sonucu oluşup yüzeyden ayırlamamış küçük ölçekteki parçalar yüzey profiline dalgalı bir görünüm kazandırmakta ve yüzeyde belirgin seviye farklılıklarının oluşmasına sebebiyet vermektedir. Eğer yüzeyler temizlenmeden kaplama işlemine başlanacak olunursa, akımsız kaplamayı tercih sebebi kılan her yerde eşit kaplama kalınlığının eldesi mümkün olmayacaktır.

Ayrıca, kaplamalar altlık malzemesi yüzeyi ile banyodan yüzeye indirgenen tanecikler arasında oluşacak bağ kuvvetleri ile meydana geldiğinden, yüzey kalitesi düşük altlık malzemelerinde kaplamanın yüzeye yapışması mümkün olmayacaktır.

Bu iki ana sebepten ötürü kaplama işlemi öncesi altlık malzemesinin yüzeyinin yabancı maddelerden temizlenmesi ve yüzey pürüzlülüğünün azaltılması açısından polisaj ya da zımparalama işlemleri ile numuneleri kaplanabilir hale getirmek elzemdir. Polisaj işlemi ile yüzeydeki kirleticilerden kurtulan ve yüzey pürüzlülüğü minimuma indirgenen çelik numunelere oksijen gidermek ve yüzeyi aktif hale getirmek için aşağıdaki ön işlemler sırasıyla uygulanmıştır:

1. Etil alkol ile temizleme
2. Durulama
3. Sıcak yağ alma (5 dakika boyunca 70 °C'deki deterjan çözeltisinde bekletme)
4. Durulama
5. Trikloretilen ile temizleme
6. %37 HCl çözeltisinde 20-25 saniye kadar bekletme
7. Saf suda Durulama

Kaplanan altlık malzemesi düşük alaşımlı bir çelik olan St37 olduğu için uygulanan ön işlemler de bu doğrultuda seçilmiştir. Farklı malzeme ya da çelik tiplerine göre farklı ön işlemler uygulanabilir.

6.3 Kaplama Prosesi

Kaplamanın altlık malzemesi yüzeyine indirgenmesi, yapışması ve düzgün bir şekilde birikmesi için uygun sıcaklık değerinin elde edilmesi ve bu değer in işlem süresince korunması oldukça önemlidir. Banyo ortamı kaplama süresince 92 °C'de tutulmuş, sıcaklık kontrolü kontak t termometre vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2'de kaplama işlemi sırasında kullanılan, 800 W kapasiteli, 1400 rpm'e kadar hız ayarı yapılabilen, +/- 1 °C hassasiyetli Heidolph marka MR Hei-Tec model kontak t termometreli ısıtıcı manyetik karıştırıcı görülmektedir.



Şekil 6.2 : Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı.

6.3.1 Ni-B-Mo Banyosu

Daha önceden de belirtildiği gibi nikel bor banyolarında indirgeyici olarak dört farklı kimyasal kullanılmaktadır. Bu indirgeyicilerin arasında en çok kullanılan, suda çözünürlüğü diğerlerine göre daha iyi olan ve verdiği üstün mekanik özellikler sebebiyle sodyum borohidrit bu tezin kapsamında kullanılmıştır.

Sodyum borohidritin kullanılmasıyla pH değeri de buna göre ayarlanır ve 12-14 pH değerleri arasında bir banyo hazırlanır. Bu değer aralığında tutulan banyonun en iyi sonuçlar elde edilir.

Kaplama banyosunun yüksek pH değerinin olması kompleks oluşturucuları banyoda zorunlu kılmaktadır. Çünkü bazik banyoda nikel ve diğer metallerin hidroksitleri veya basit tuzlar gibi metal iyonlarının çökmesini engellemek, serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu düşürmek ve metal iyonlarının reaktivitesini düşürmek kompleks oluşturucuların görevidir [22].Kaplama için kullanılan bor banyosunda etilen daimin kompleks oluşturucu olarak kullanılmıştır.

Borohidritin indirgeme özelliği banyo için elzem olsa da malzemenin yüksek reaktivitesi sebebiyle kaplama banyosunun dengede tutulması sorunu ortaya çıkmıştır. Bu sebeple banyoya dengeleyiciler eklenmesi gerekmektedir, aksi takdirde banyonun özellikle de asidik banyoların bozulma riski vardır. Burada dengeleyicinin miktarı çok önemlidir. Banyoya yani borohidrite göre çok dengeleyici koyulması banyonun hızını istenilenden fazla yavaşlatır, az koyulması da banyo hızını çok artırır, banyoda kaplama çekirdeklenerek çökeler. Bunun anlamı da nikelin numune üzerinde birikmesi değil banyo içinde birikmesidir [22].

7.3.2 Banyonun Kurulumu

Bir litrelik sodyum borohidrit indirgeyiciler için akımsız nikel bor banyosunun kurulumu aşağıdaki gibi yapılmaktadır [22].

Ana çözelti:

1. 600 ml saf su, beherin içine koyulur.
2. 24 gr nikel klorür tuzu, nikel kaynağı olarak saf suya eklenir ve manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılır.
3. Etilen diamin, kompleks oluşturucu olarak 60 gr kullanılır ve nikel klorür su karışımına eklenerek karıştırılır.
4. Optimum banyo pH'ı 12,5 için 26.5 gr potasyum hidroksit banyoya eklenir.
5. Banyo 1 litreye saf suyla tamamlanır.

İndirgeme çözeltisi:

1. 400 ml saf su 1 litrelik beherin içine konulur.
2. 100 gr sodyum borohidrit saf suya eklenir ve mekanik karıştırıcı ile iyice karıştırılır. Oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
3. Yukarıdaki çözeltiye yaklaşık olarak 200 gr sodyum hidroksit eklenir. Gene aynı şekilde oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırmaya devam edilir.
4. Saf su ile tamamlayarak tüm çözeltinin seviyesinin 834 mlt olması sağlanır.

Dengeleyici çözeltisi:

1. 750 ml saf su behere koyulur.
2. 13 gr sodyum hidroksit eklenir.
3. Hazırlanan banyoya 2.6 gr kurşun tungstat eklenir. 10 dk boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılır.
4. 40 ml etilen daimin ve 13 ml etilen daimin tetra asetat çözeltiye eklenir ve karıştırılır.
5. Çözelti berrak bir hal alınca 1 litreye saf su ile tamamlanır.

Kaplama ana çözeltisi ısıtıcının üzerine konulur ve termokupl kullanılarak banyo sıcaklığı 88-92°C arasında tutulur. Banyo çalışma sıcaklığına gelinceye kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Şekil 6.3'te nikel bor banyosunun sıcaklık ve ph kontrolü görülmektedir.



Şekil 6.2 : Nikel bor banyosu.

Kaplama banyosuna numuneleri koymadan önce çalışma sıcaklığına vardığında 2.6ml/l indirgeme çözeltisinden, 2.6 ml/l banyo dengeleyicisi eklenir. Kaplama banyosundaki kimyasal reaksiyonların devamı için bu çözeltilerle yarım saatte bir banyoya yükleme yapılır. Dengeleyici ve indirgeyici banyoya koyulduktan sonra numuneler banyoya daldırılır ve istenilen kaplama kalınlığına ulaşıncaya veya banyodaki metal iyonları bitene kadar banyoda tutulur. Kaplama hızı banyo yüküne, pH'a, sıcaklığa, metal iyonları konsantrasyonuna yani işlem koşullarına bağlı olarak 2.5µm/saat ile 30µm/saat arasında değişmektedir [23].

Hazırlanan ve kullanılan kaplama banyosu birden fazla defa kullanılabilir. Fakat tekrar kullanırken banyonun tortularından arındırılması, pH'ının kontrol edilmesi, içeriğindeki iyon yükünün yeterli olup olmadığının incelenmesi gerekmektedir. Aksi takdirde kaplama istenilen kalınlıklarda ve özelliklerde oluşmayabilir [23].

Kaplama kalınlığının yeterli olduğu düşünülen zamanda numuneler banyodan çıkartılıp saf suda durulanır ve kurutulur.

6.4 Deneysel işlemler

6.4.1 Kalınlık ölçümü

Kaplama banyosuna kalınlık ölçümü için koyulan kare kesitli numune önce ikiye kesilir. Ardından bakalite gömülür ve yüzeyi optik mikroskopta incelenmek üzere zımparalanır ve parlatılır. Parlatma işleminin ardından yüzey kaplamanın rahatça görülebilmesi amacıyla hafifçe dağlanır. Çeşitli saat aralıklarında banyodan çıkarılarak optik mikroskopta incelenen numuneler sayesinde kaplama hızları belirlenir ve kaplamanın üniformluğu gözlemlenebilir. Böylece özellikle dubleks kaplamalar için önemli olan ilk ve son kat kaplama kalınlıkları için gerekli olan kaplama süresi bulunmuştur. Şekil 6.4 ve 6.5'te bakalite alınmış ölçüme hazır numune ve Metapress markalı bakalit cihazı görülmektedir.



Şekil 6.3 : Gömülmüş numune.



Şekil 6.4 : Metapress marka gömme makinası.

6.4.2 Sertlik

Sertlik ölçümü mikrovikers cihazıyla ölçülmüştür. Şekil 6.6’da görülen Shimadzu markalı Mikrovikers sertlik ölçüm cihazında 100 gr ağırlık kullanılarak bir yüzeyden 5 ölçüm alınmış, bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Ölçüm yapılmadan önce numuneler hafifçe parlatılıp görüntü almaya uygun hale getirilmiştir.



Şekil 6.5 : Shimadzu marka mikrovickers cihazı.

6.4.3 Korozyon testleri

İki farklı korozyon testi yapılmıştır: %5'lik sülfürik asit çözeltisinde, %10'luk hidroklorik asit çözeltisinde olmak üzere.

Asit çözeltilerinde tutulacak korozyon numuneleri öncelikle Şekil 7.7'deki Precisa markalı 0,1 mg hassasiyetli hassas terazide ölçülmüştür. 5 gün boyunca sürdürülen deneyde her gün aynı saatte teraziden ölçüm alınarak günlük korozyon miktarı belirlenmiştir. %5'lik sülfürik asit çözeltisinin belirlenen pH'ı 0,85, %10'luk hidroklorik asit çözeltisinininkisi ise 0,45'tir. Numuneler çelik askılarla banyoya asılmış ve gerekli görüldükleri zaman değiştirilmişlerdir.



Şekil 6.6: Precisa markalı hassas terazi.

6.4.4 Aşınma

Standartların tanımına göre aşınma “malzeme yüzeyinden mekanik nedenlerle ufak parçacıkların ayrılması sonucu istenmeyen şekilde oluşan değişiklik” olarak belirtilmiştir (DIN 50320). Talaşla işleme, parlatılma gibi kontrollü işlemler aşınma olarak sayılmamaktadır. Bunun yanında eskimeye neden olan kimyasal, fiziksel, elektriksel etkenlerle yüzeyden büyük parçaların kırılması da aşınmaya girmez. Korozyonun aşınma olarak kabul edilmemesinin sebebi de mekanik bir hareket olmamasından ve kimyasal veya elektrokimyasal bir bozulma olmasıdır.

Aşınma olayında 5 parametre bulunur:

-Ana malzeme (aşınan)

-Aşındıran

-Ara malzeme

-Hareket

-Yük

Aşınma çiftini oluşturan ana cisim ve karşı cisim aralarında belli bir ara malzeme varken az veya çok yük altında hareket ettiklerinde aşınma başlar. Ana malzeme metal, mineral, plastik, kauçuk, ağaç gibi aşınma karakteristiğine önem verilen katı cisim; metal, mineral, plastik, çeşitli sıvı veya gazlar da aşındırıcı malzeme olabilir. Ara malzeme katı, sıvı, gazdan biri veya karışımı olabilir. Hareket kaymalı, yuvarlanmalı veya darbe şeklinde; yük ise sabit, değişken, artan, azalan olabilir.

Aşınma işlemleri aşınma izinin görünüşüne göre malzeme kaldırılmasının veya hasarın oluştuğu fiziksel mekanizmaya göre ve aşınmanın gerçekleştiği koşullara göre üç ayrı grupta sınıflandırılabilir. Aşınma izi çukurlanma, pullanma, çizilme, parlama, oyulma, kemirilme ve kazılma şeklinde olabilir. Fiziksel mekanizma adhezyon, abrazyon ve oksidasyon olarak sınıflanabilir. Aşınma ortamı da yağlı, yağsız aşınma, metal-metal kayma aşınması, yuvarlanma aşınması, yüksek gerilmeli kayma aşınması ve yüksek sıcaklık metalik aşınması şeklinde sınıflandırılabilir.

Aşınma çeşitlerine endüstride %50 abrazif aşınma, %15 adhezif aşınma, %8 erozif aşınma, %8 yenme aşınması, %5 kimyasal aşınma ve %14 diğerleri oranlarında karşılaşılır. Genellikle de aşınma olayında birkaç değişik aşınma mekanizması aynı anda rol oynar [24].

6.4.4.1 Adhezif aşınma

Adhezyon, temas halindeki yüzeyler arasındaki çekim kuvvetlerinden oluşur. Bu çekim kuvvetleri iyonik, kovalent, metalik veya Van der Waals kuvvetleri olabilir. Karşılıklı yüzeyler ne kadar düzgün işlenmiş veya parlatılmış olursa olsun hiçbir zaman moleküler seviyede düzgün olmayacaktır.

Böyle teknik düzgünlükteki yüzeylerde görünüşteki temas alanından çok daha az olan gerçek değme noktalarında, taşınmakta olan yükün etkisi ile malzemenin akma sınırı aşılmakta ve gerçek temas alanı bu yükü taşıyabilecek genişliğe ulaşınca kadar artmaktadır. Böyle bir plastik deformasyonla birlikte yüzeysel kaynamalar meydana gelmektedir [24].

6.4.4.2 Abrazif aşınma

Bir yüzey üzerinde ve yüzeye eğik bir kuvvetin etkisinde olan abrazif taneciğin hareketiyle oluşan aşınma türüne abrazif aşınma denir. Bu kuvvetin dik bileşeni sert taneciğe etki ederek yüzeyin etkilenmesine neden olur.

Aşındırıcılarla temas halinde olan araçlar için abrazif aşınma önemli bir zarar türüdür. Özellikle toprakla temas eden saban, greyder, buldozer bıçakları ile mineral ve maden kazıyıcılar için abrazif aşınmayla çok sık karşılaşılır.

Abrazif aşınmada iki çeşit vardır: 2 cisimli yani pürüzlü bir yüzeyin veya sabit aşındırıcı taneciklerin hareketi ile yüzeyden malzeme kaldırılması; 3 cisimli yani iki kayan yüzey arasında serbest taneciklerin oluşmasıyla malzemenin aşınması. 2 cisimli aşınmaya örnek kaya matkabı verilebilir [24].

6.4.4.3 Düzlem üzeri top aşınma deney cihazı

Bu deney lineer olarak ileri geri hareket eden düz bir numune yüzeyine belirli bir yük ile temas ettirilen kürenin kayması esasına dayanmaktadır. Ayrıca aşınma deneyi ile birlikte sürtünme kuvveti deneyleri de yapılabilmektedir. Bu deney cihazının çalışma prensibi motordan alınana dairesel hareket ile kızak üzerinde bulunan kayıt lineer olarak ileri geri hareket ettirilmektedir. Kayıt üzerine bağlama aparatları ile bağlanan numune yüzeyine belirli ölçülerdeki bir kürenin belirlenen yük ile temasına dayanmaktadır. Bu deneydeki önemli parametreler uygulanan yük, numunenin hareket uzunluğu, hareket sıklığı ve hızı, test sıcaklığı, test süresi [24].



Şekil 6.8 : CSM Tribometer marka ball on disk tipi aşınma testi cihazı.

Bu tez için kullanılan test düzeneği şekil 6.8’deki CSM Tribometer markalı düzlem üzeri top düzeneğidir. Düzenekte kullanılan parametreler şunlardır:

- Yük: 5
- Kayma hızı: 10 cm/s
- İz uzunluğu: 10 mm
- Toplam mesafe: 100 m
- Sıcaklık: 24°C
- Nem:%35
- Top: Tungsten Karbür (WC)
- Süre: 2,5 saat

Aşınma testinin başından sonuna dek bilgisayar yardımıyla sürtünme katsayısı ve kuvvetin zaman ile değişimi kayıt altına alınmıştır. Aşınma deneyinin bitiminden sonra yüzey profilleri Şekilde görülen Veeco Dektak marka profilometre ile incelenmiştir. Bunun yanında karşı malzeme olarak kullanılan tungsten karbür topun optik mikroskopta resimleri de incelenmiştir.

6.4.5 XRD Analizi

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopları ile bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek mümkündür. Bununla birlikte atomik yapıda bilinmeyen fazları ve yapısal parametreleri belirlemek için farklı bir yöntem olan kırılım teknikleri kullanılmaktadır. Doğada bulunan katı malzemelerin %95'inin kristal yapıda olduğu düşünülürse bu yapıların içerisindeki fazları ve yapıları belirlemek için en çok kullanılan yöntem X-ışını kırılımı (X-ray Diffraction) yöntemidir. Özellikle ince film analizi için çok uygun bir yöntemdir. Bunun başlıca sebebi x ışınlarının dalga boyları atomik mesafelerin ölçümü için çok uygundur ve böylece yapısal araştırmalarda yarar sağlamaktadır. Bunun yanında da x-ışını saçılım teknikleri hasarsız bir tekniktir. Ölçüm sonrası malzeme veya filmde herhangi bir zarar oluşmaz. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyları genellikle 0.5Å ile 2.5Å arasında değişmektedir. [30]

Kaplamaların faz analizi 35 kV ve 28.5 mA değerlerinde Cu K α radyasyonu ile ($\lambda = 0.154$ nm) tarama aralığı 30-60° arasında 0.020° birim ilerleyerek ve 1°/dak tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

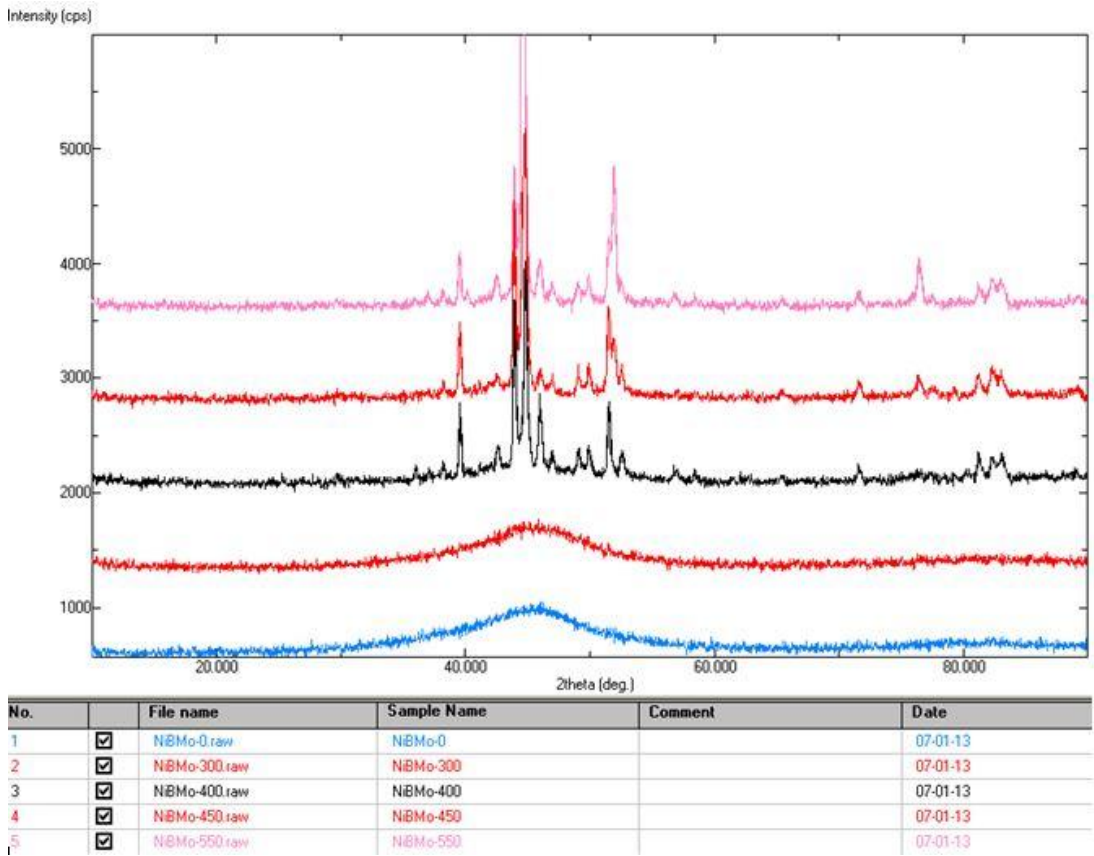


Şekil 6.10 : XRD ölçüm cihazı.

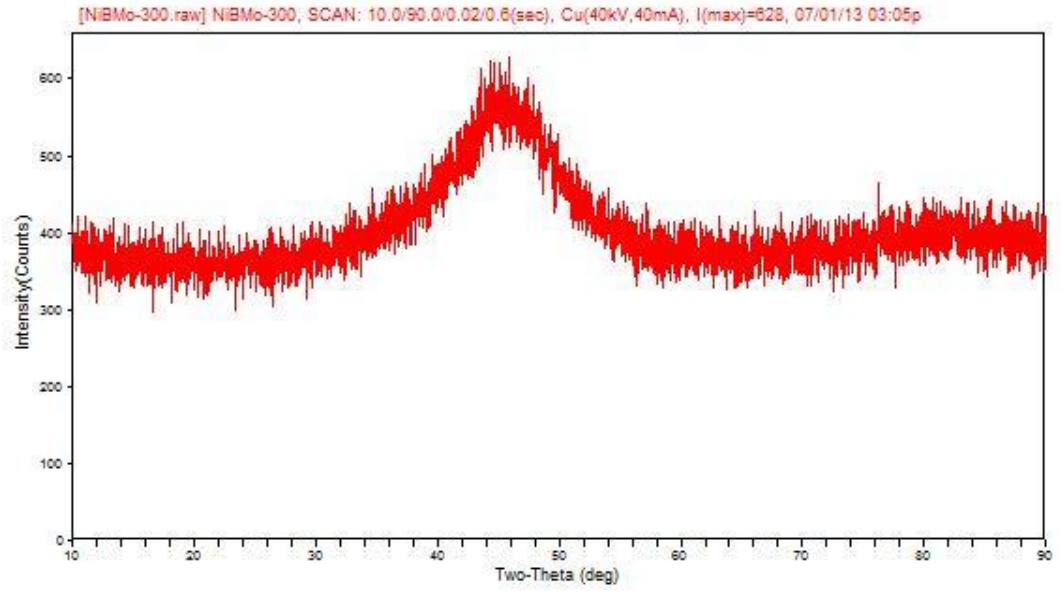
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDEMELER

7.1 Akımsız Kaplamaların Faz Analizleri

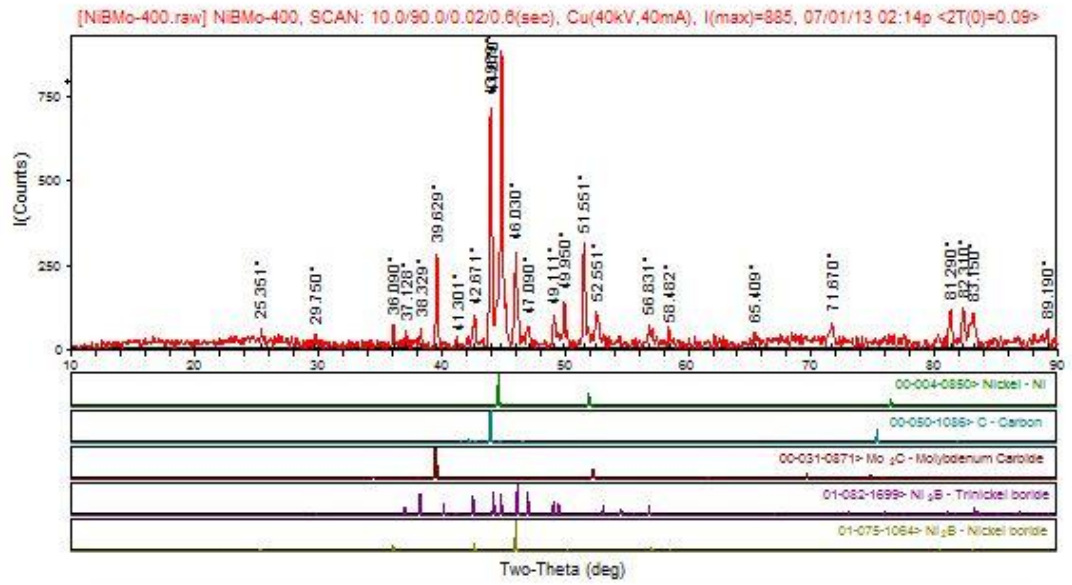
Kaplamaların yapılan XRD analizleri sonucu kristalleşme ilk defa 400 derecede tavllanmış numunede gözlemlenmiştir. Önce Ni fazları oluşmuş ilerleyen sıcaklıklarda da Ni-B bileşiklerinin fazları belirgin hale gelmiştir. XRD analizleri sonucu ortaya çıkan faz grafikleri aşağıdaki şekillerdeki gibidir.



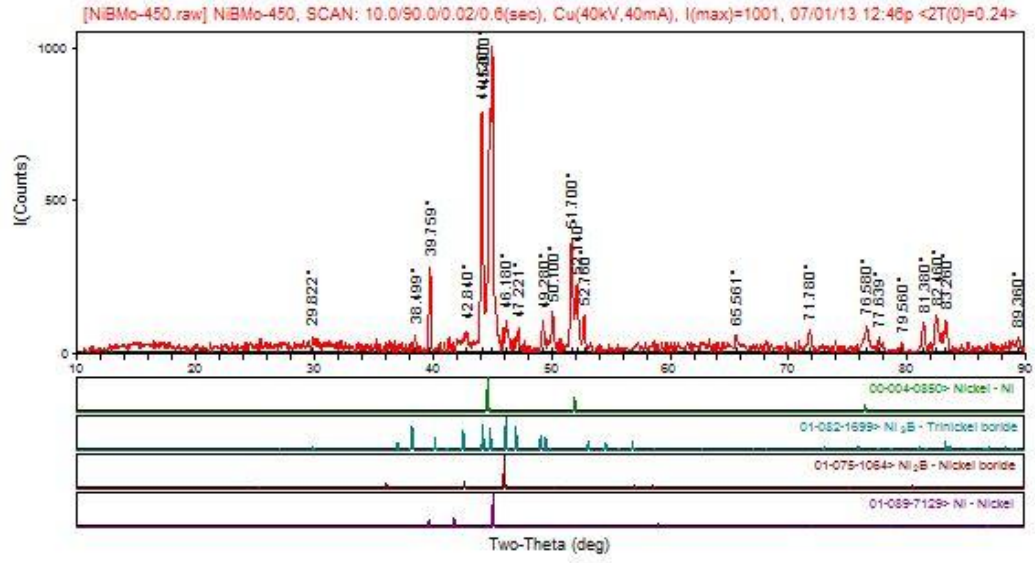
Şekil 7.1: Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın farklı sıcaklıklardaki faz oluşumları.



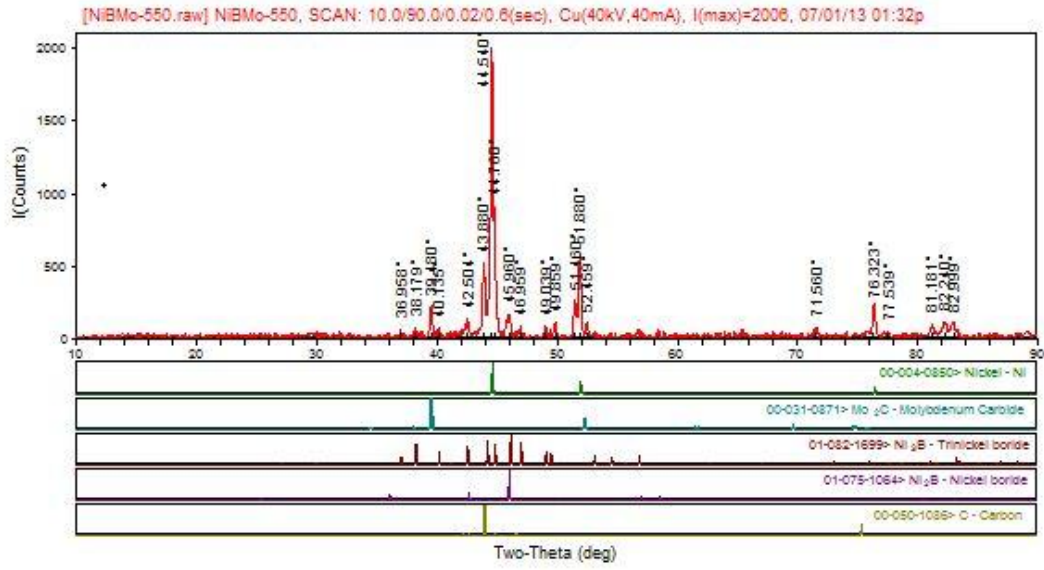
Şekil 7.2: Akımsız Ni-B-Mo 300 °C de tavllanmış numunenin XRD grafiği.



Şekil 7.3 : Akımsız Ni-B-Mo 400 °C de tavllanmış numunenin XRD grafiği.



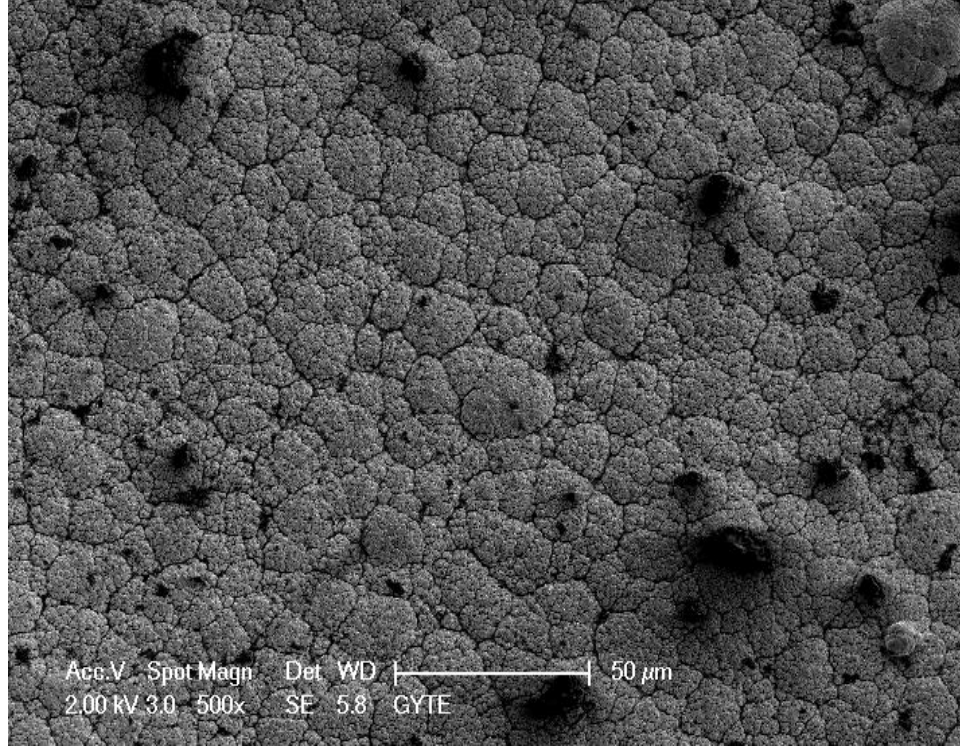
Şekil 7.4 : Akımsız Ni-B-Mo 450 °C de tavlanmış numunenin XRD grafiği.



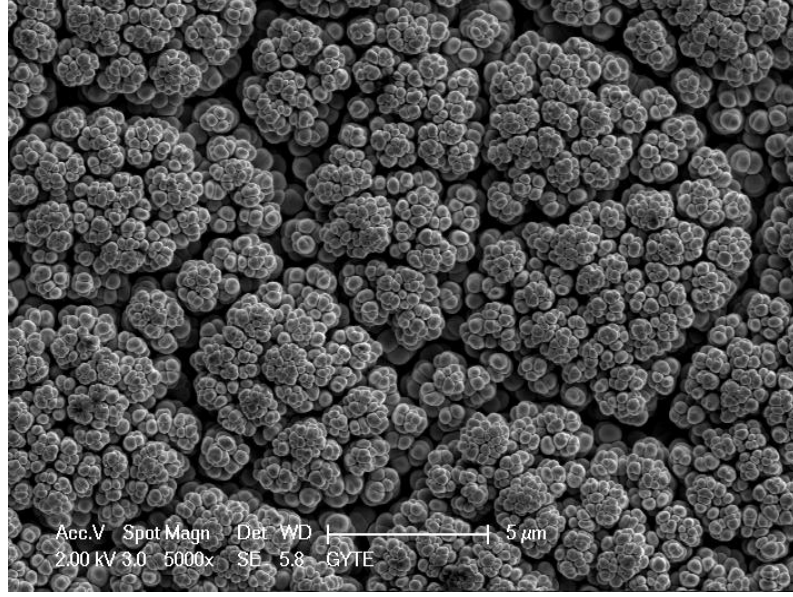
Şekil 7.5 : Akımsız Ni-B-Mo 550 °C de tavlanmış numunenin XRD grafiği.

7.2 Akımsız Kaplama Yüzey Morfolojisinin ve Kaplama Kalınlığının İncelenmesi

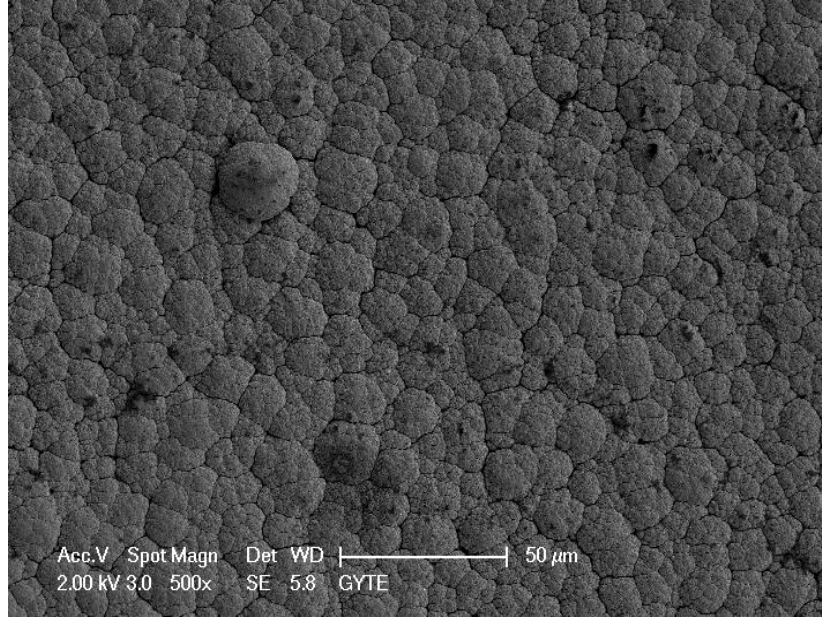
Farklı sıcaklıklarda tavllanmış numuneler Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) çeşitli büyütmelerde büyütülmüş ve yüzey morfolojisini gösteren resimler elde edilmiştir. 550 C de tavllanmış numunenin yüzeyindeki karnabahar-brokoli benzeri yapının dağıldığı açık bir şekile görülmektedir.



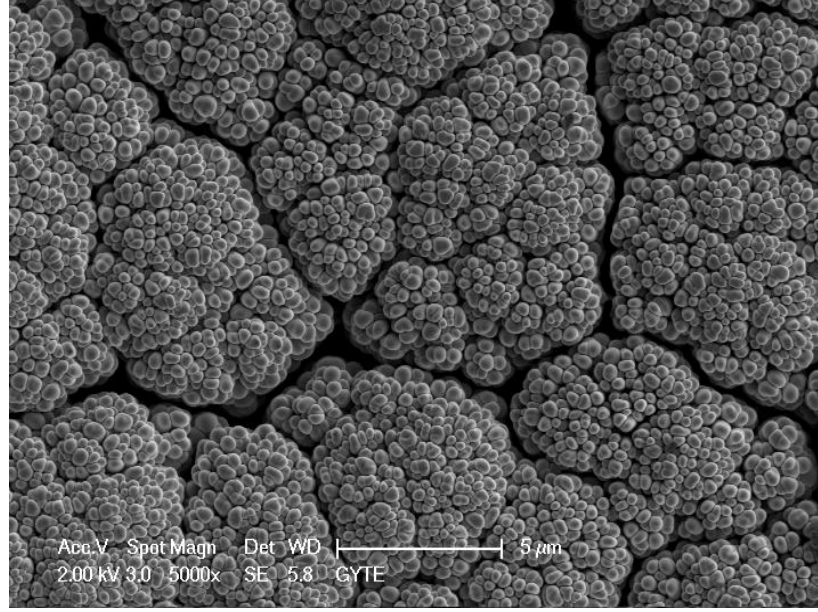
Şekil 7.6 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın tavlannmamış numune için yüzey görüntüsü X500 büyütme.



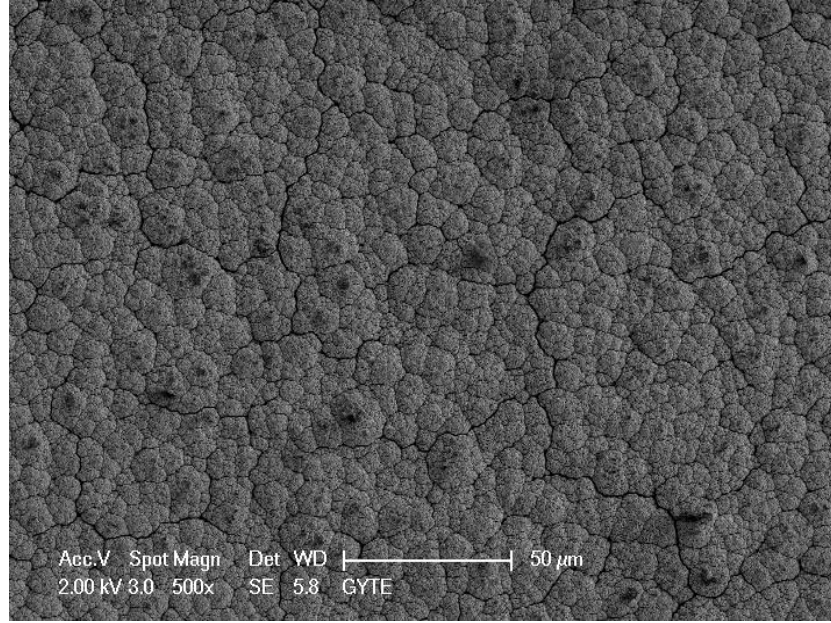
Şekil 7.7 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın tavlannmamış numune için yüzey görüntüsü X5000 büyütme.



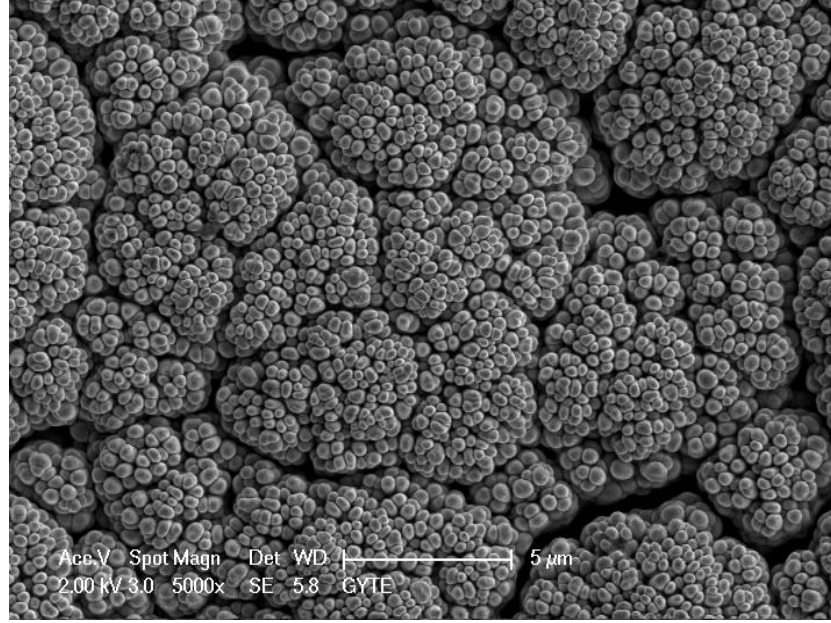
Şekil 7.8 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 300 °C de tavlannmış numune için yüzey görüntüsü X500 büyütme.



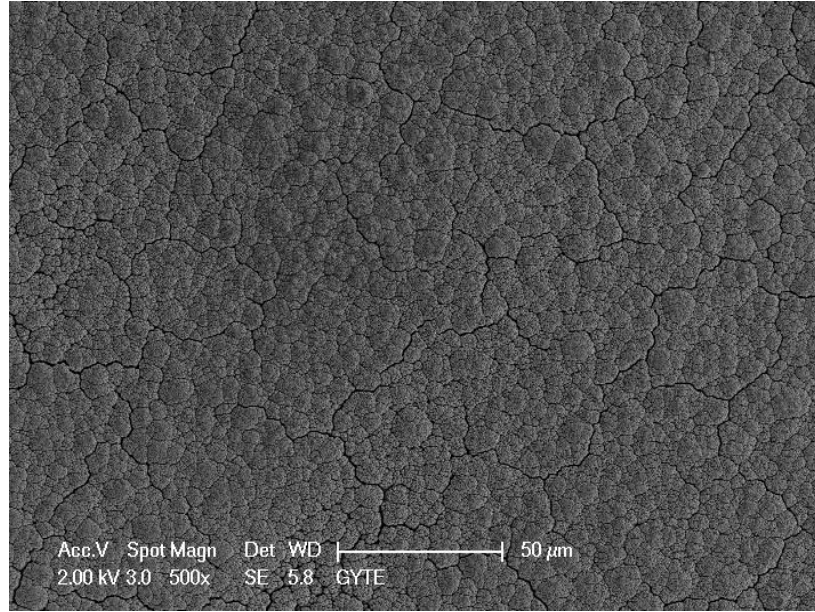
Şekil 7.9 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 300 °C de tavlanmış numune için yüzey görüntüsü X5000 büyütme.



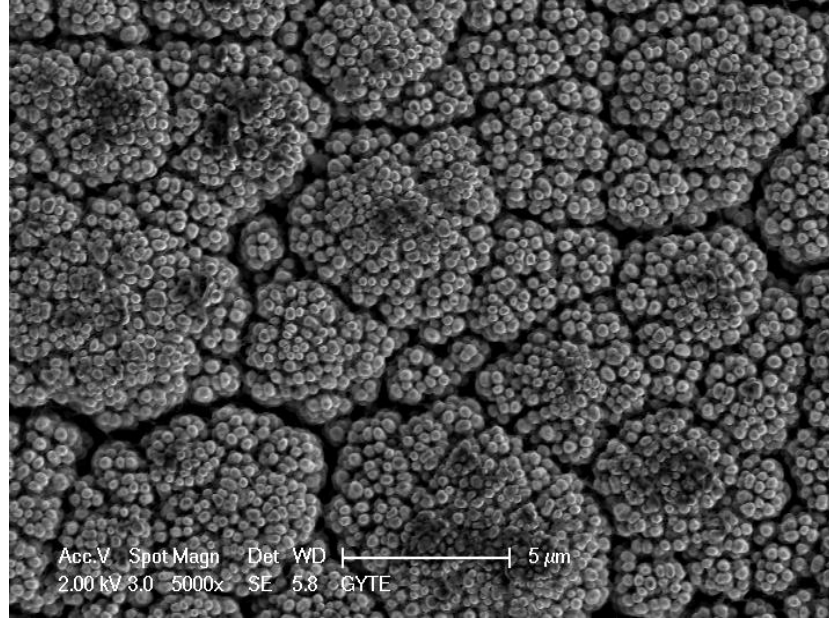
Şekil 7.10 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 400 °C de tavlanmış numune için yüzey görüntüsü X500 büyütme.



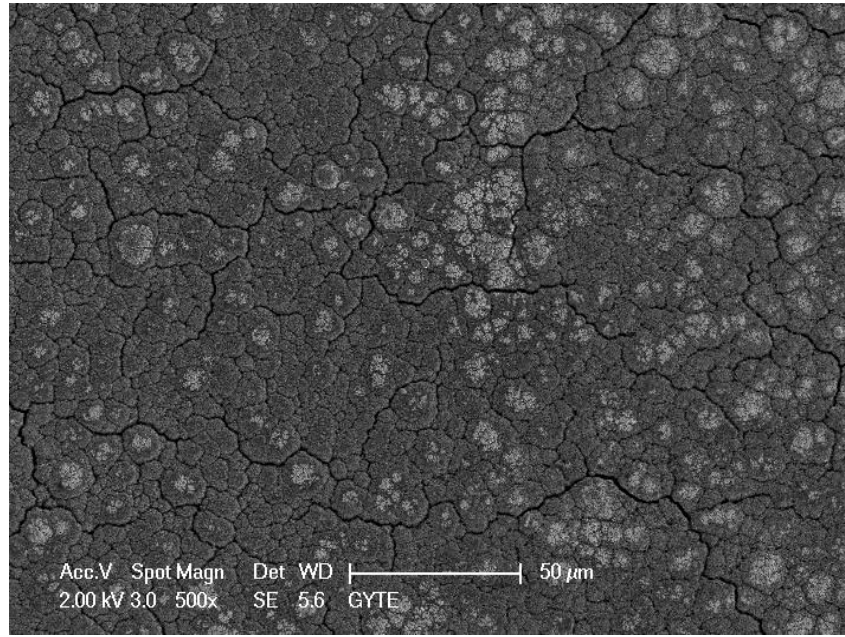
Şekil 7.11 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 400 °C de tavllanmış numune için yüzey görüntüsü X5000 büyütme.



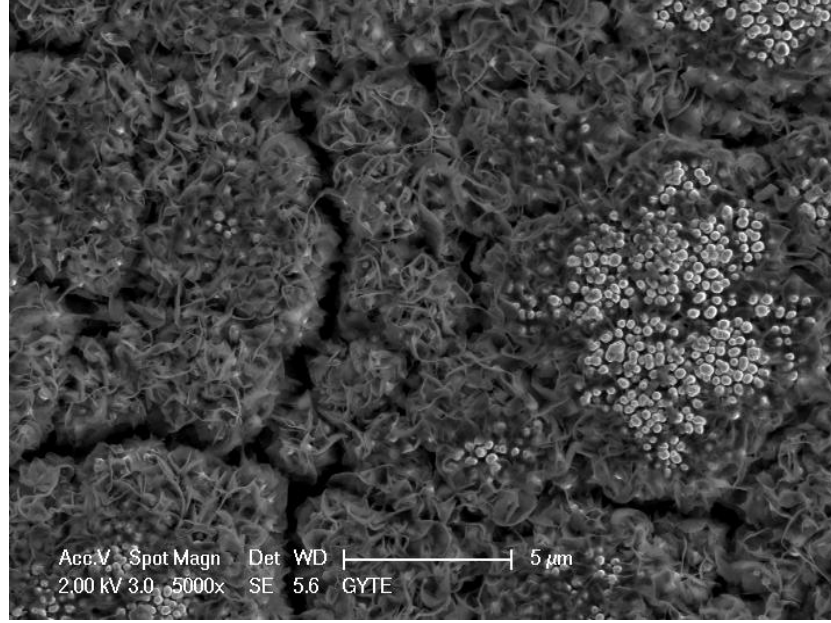
Şekil 7.12 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 450 °C de tavllanmış numune için yüzey görüntüsü X500 büyütme.



Şekil 7.13 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 450 °C de tavllanmış numune için yüzey görüntüsü X5000 büyütme.



Şekil 7.14 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 550 °C de tavllanmış numune için yüzey görüntüsü X500 büyütme.



Şekil 7.15 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamanın 550 °C de tavllanmış numune için yüzey görüntüsü X5000 büyütme.

Çizelge 7.1 : Akımsız Ni-B-Mo kaplamaların farklı Mo miktarı için kaplama kalınlıkları.

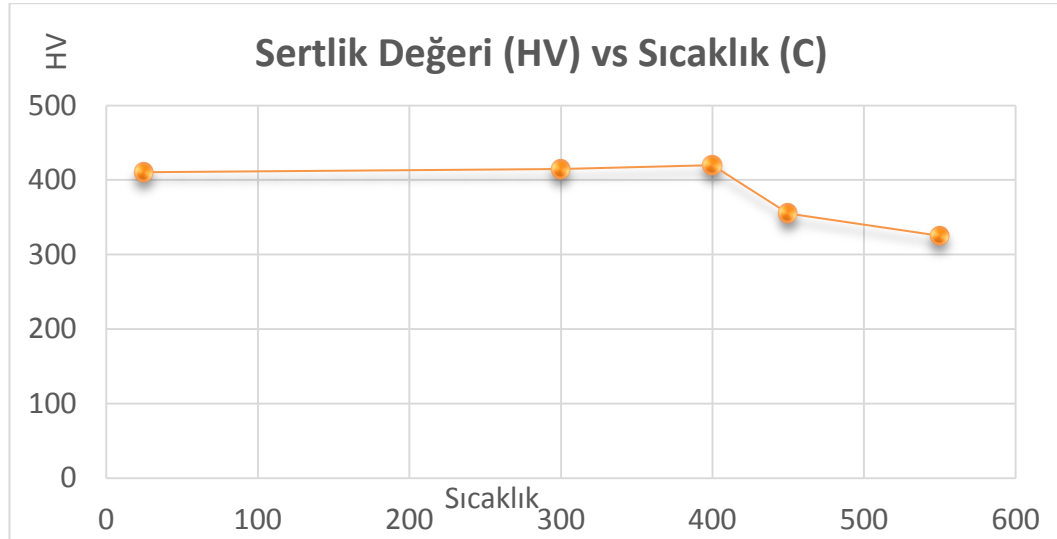
Ni-B-Mo Kaplama	Kalınlık (μm)
10 gr	19-20
20 gr	25

7.3 Kaplama Sertliklerinin İncelenmesi

MikroVickers ile 100 g yük altında ısıtıl işlem öncesi ve sonrası kaplamaların sertlik ölçümleri yapılmıştır. Kaplanan her bir numuneden alınan beş ölçüm ve bir banyodan kaplanan en az 3 numunenin sertlik değerlerinin ortalaması alınarak Çizelge 7.2 oluşturulmuştur.

Çizelge 7.2 : Kaplama ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlemler sonrası kaplamaların mikrosertlik değerleri.

Numune	Sertlik Değeri (HV)
St 37	157.2
Oda Sıcaklığı	410.5
300 °C	414.8
400 °C	419.8
450 °C	355.2
550 °C	325.2



Şekil 7.16:Kaplama sertliklerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi.

Mo ilavesinin Ni-B kaplamaya göre sertliği düşürdüğü görülmektedir. Genel anlamda ısıt açıdan kararlı bir yapı söz konusudur. Sertlik değerleri düşmüştür ancak değerler arasında çok büyük bir fark yoktur.

7.4 Kaplamaların Sürtünme ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi

Kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek için disk üzeri top deneyleri yapılmıştır. WC top kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrası aşağıda belirtilen analizler gerçekleştirilmiştir:

- Aşınma deneyi esnasında zamana bağlı olarak sürtünme kuvvetlerinin ve sürtünme katsayısının tespit edilmesi.
- Aşınma yüzeylerinin optik profilometre ile analizi.
- Aşınma yüzeylerinin EDS yardımıyla kimyasal bileşim analizi.

Bu analizler sonucu amaç, kaplama sonucu çeliğin aşınma dayanımında iyileşme olup olmadığının incelenmesi ve farklı kaplamaların aşınma özelliklerini (kaplama aşınma dayanımı, aşınma mekanizması) tespit edilmesi ve birbirleriyle karşılaştırılmasıdır.

7.4.1 Sürtünme kuvvetlerinin ve sürtünme katsayısının tespit edilmesi

Çeliğin ve farklı kaplamalı numunelerin, WC top ile gerçekleştirilen disk üzeri top aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetlerinin değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 7.17 – 7.21 arası görülmektedir



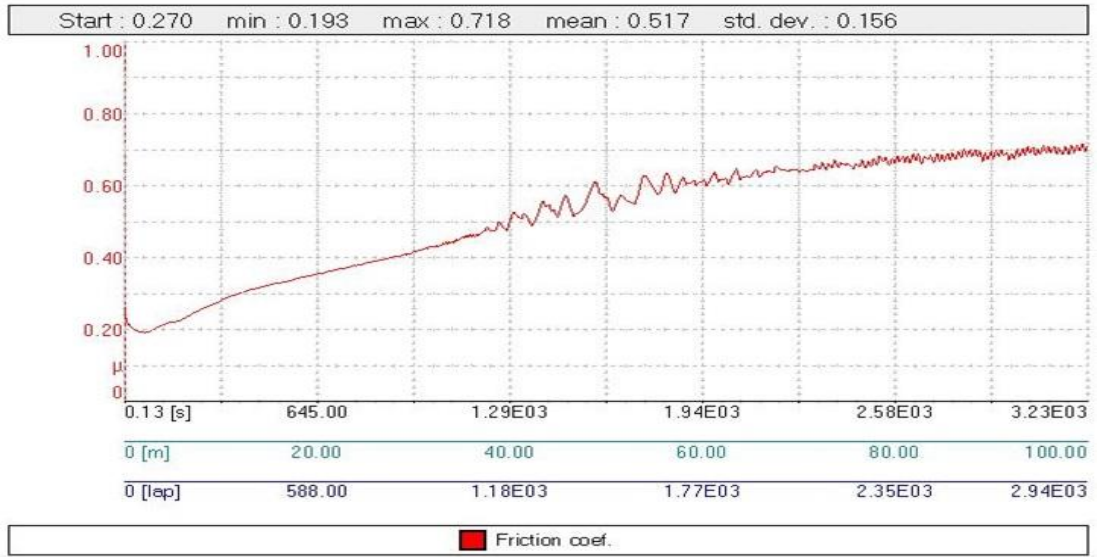
Şekil 7.17 : Çeliğin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.



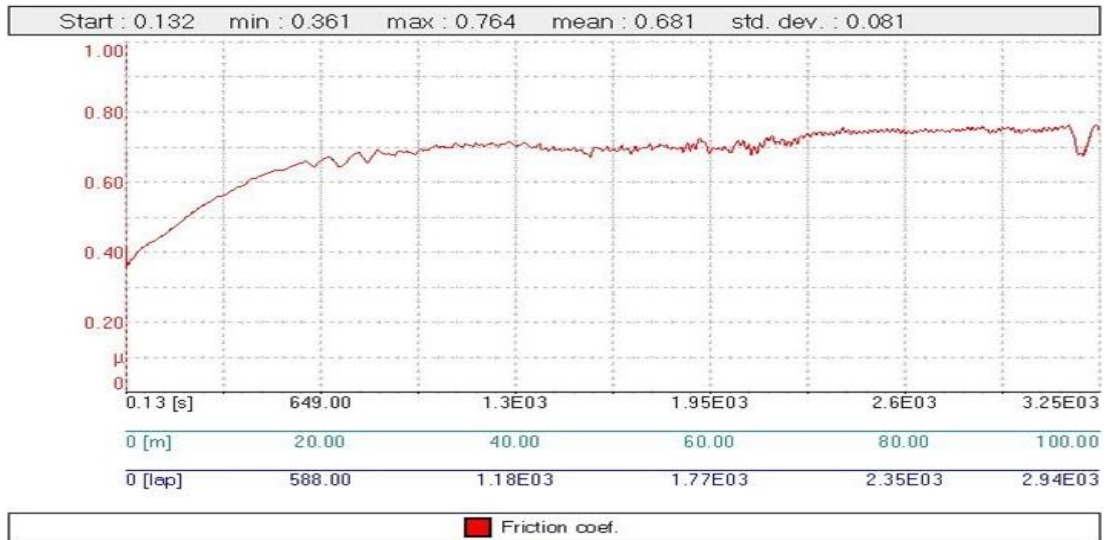
Şekil 7.18 : Tavlanmamış numunenin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.



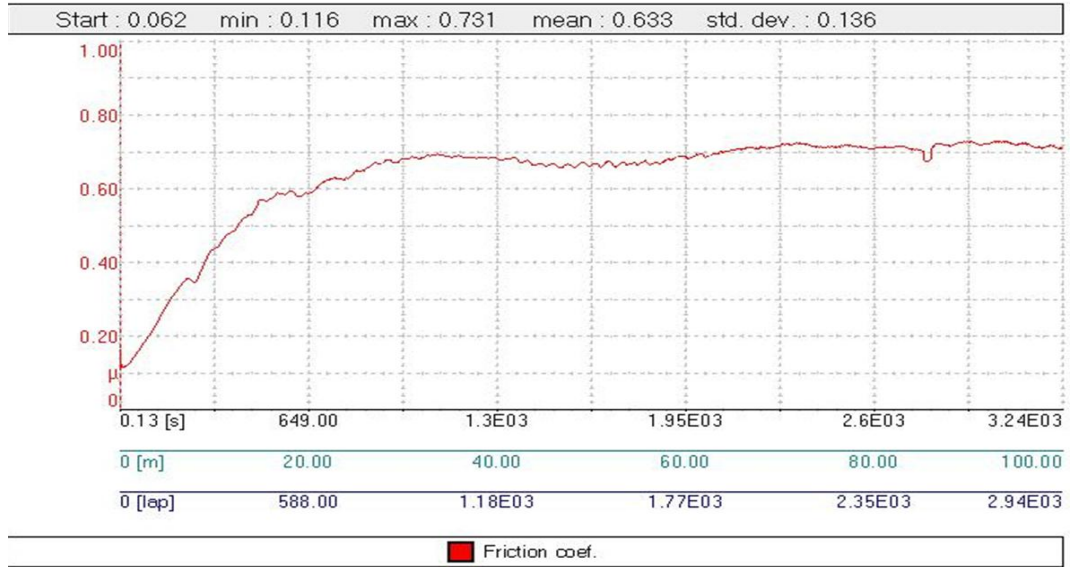
Şekil 7.19 : 300 C deTavlanmamış numunenin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.



Şekil 7.20 : 400 C deTavlınmamış numunenin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.



Şekil 7.21 : 450 C deTavlınmamış numunenin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.



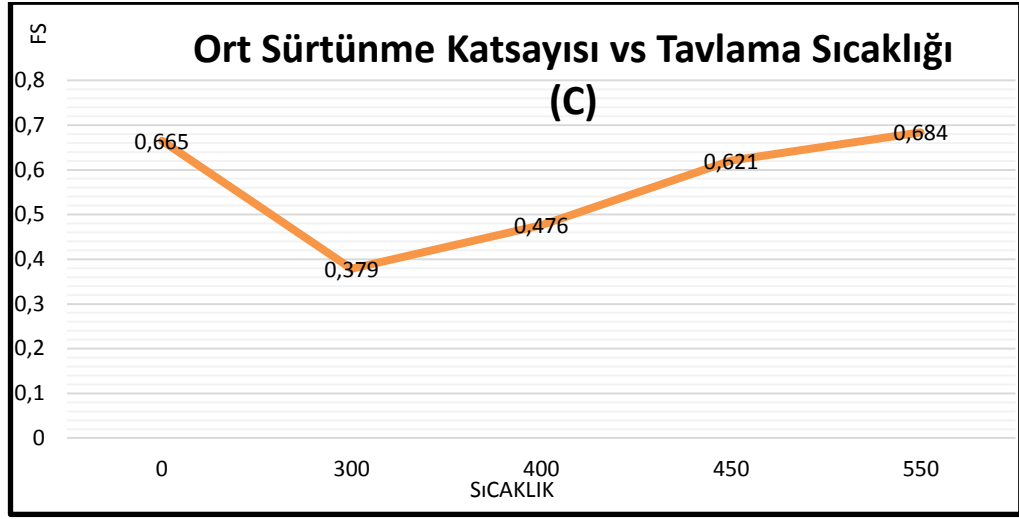
Şekil 7.22 : 550 C deTavlanmamış numunenin WC top ile gerçekleştirilen aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrisi.

7.4.2 Aşınma deneyi sonrası aşınma yüzeylerin analizi

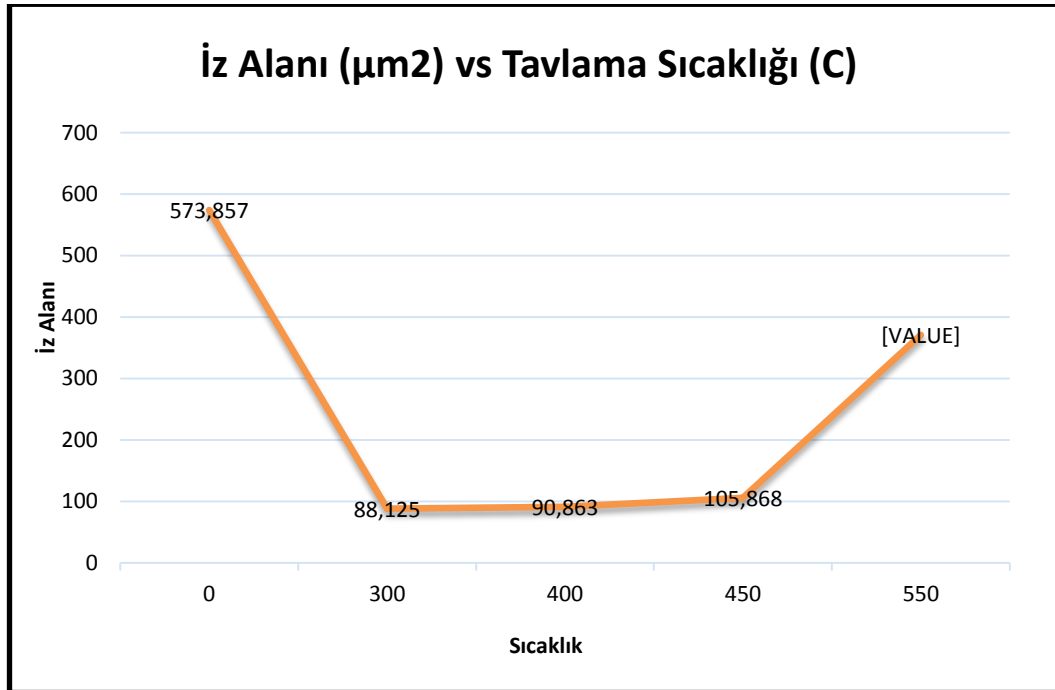
Aşınma sonrası oluşan izlerin derinlikleri ve genişlikleri, yüzey profilometresi kullanılarak her bir izden yapılan 3 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir ve iz alanları hesaplanarak Çizelge 8.3’de verilmiştir.

Çizelge 7.3 : Aşınma deneyi sonucu elde edilen aşınma izlerinin değerleri.

Numune	Sıcaklık	İz Alanı (μm^2)	Ortalama Sürtünme Katsayısı	İz Genişliği (μm)	İz Derinliği ($\text{\AA}$)
Ni-B-Mo Oda	Oda	573,857	0,665	308	29636,857
Ni-B-Mo 300	300	88,125	0,379	165	7763,625
Ni-B-Mo 400	400	90,863	0,476	200,88	5692,445
Ni-B-Mo 450	450	105,868	0,621	240	6016,022
Ni-B-Mo 550	550	370,572	0,684	342	20823,519
St 37		90,365	0,489	170	11826,55



Şekil 7.23 : Ni-B-Mo numunelerin ortalama sürtünme katsayılarının değişimi.



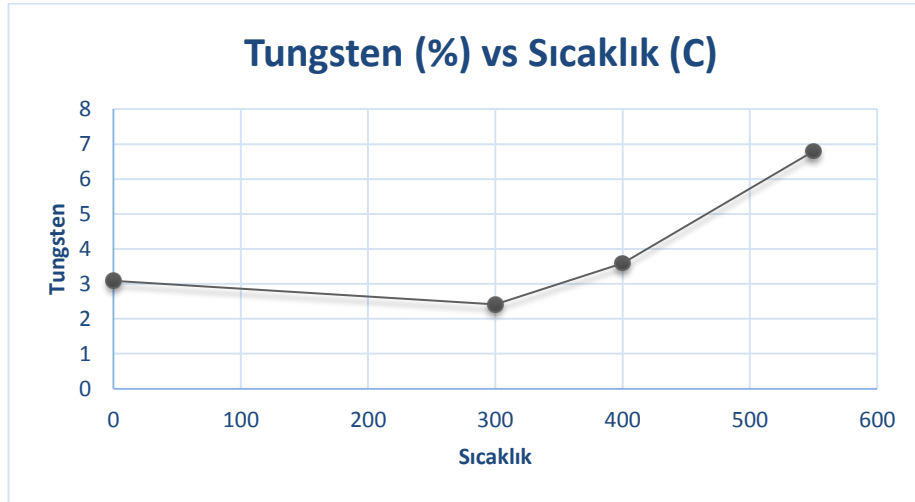
Şekil 7.24 : Ni-B-Mo numunelerin iz derinliğinin sıcaklık ile değişimi.

7.4.3 EDX Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda tavllanmış numunelere EDX analizi uygulanmış ve kaplamaların aşınma karakteri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Kaplamalarda adhesiv aşınmanın meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 7.4 : Kaplamalar için EDX analiz sonuçları.

Element	0 C	300 C	400 C	550 C
C K	3,86	3	2,51	3,69
W M	3,08	2,41	3,59	6,79
Bilya	6,94	5,41	6,1	10,48
B K	9,24	9,64	10,17	
Ni K	68,01	64,51	66,93	69,75
Mo L	1,23	0,96	0,98	0,57
O K	14,59	19,48	15,82	19,21



Şekil 7.25: Tavlama sıcaklığına göre kaplamaya geçen tungsten bilya oranı.

7.5 Kaplamaların Korozyon Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi

7.5.1 Daldırma Deneyleri

Kaplanan numunelerin öncelikle hassas teraziyle ağırlıkları ölçülmüştür. İlk başta 20 gr civarı olarak ölçülen numuneler sırasıyla çengellere asılarak korozyon banyolarına daldırılmışlardır. Her gün aynı saatte yapılan hassas ağırlık ölçümleri kayıt altına alınarak kaplamaların korozyona dayanımları ortaya çıkmıştır.

Daldırma deneyleri iki farklı asidik korozyon banyosunda gerçekleştirilmiştir. İlki hacimce %5'lik H_2SO_4 çözeltisi diğeri de hacimce %10'luk HCl çözeltisidir. Toplam 5 gün süren deneyde kütle kayıpları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 7.5 : Tavlanmış kaplamaların günlük kütle değerleri.

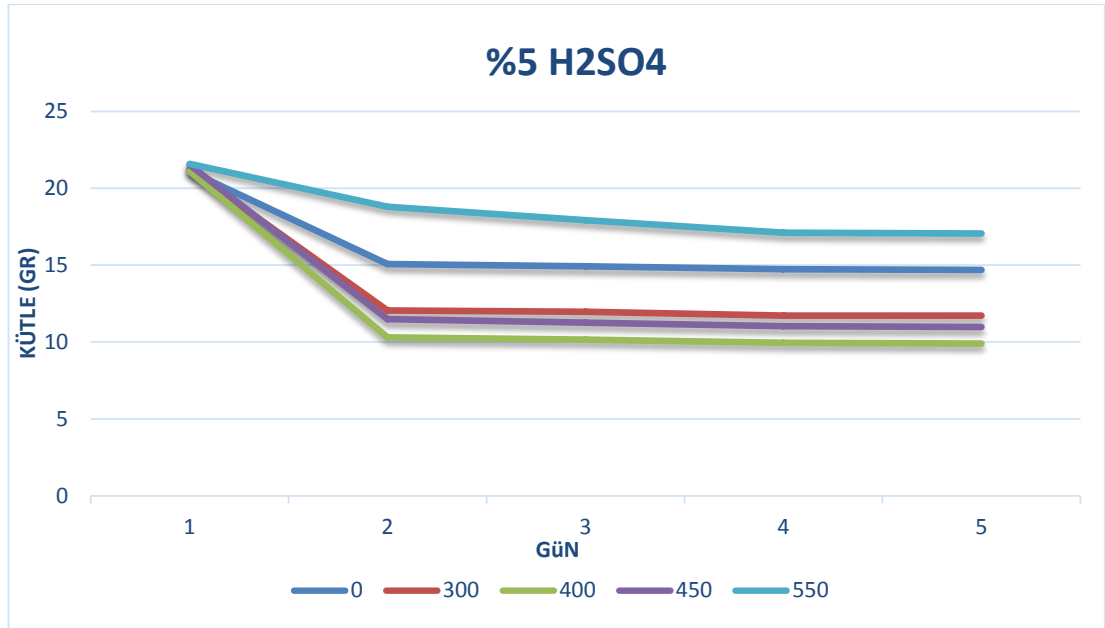
Tavlanma Sıcaklığı	Çözelti	0. gün	1. gün	2.gün	3.gün	4.gün
0	HCl	20,8319	19,1806	19,0381	18,6946	18,6108
300	HCl	21,1249	18,1616	17,8178	17,784	17,7702
400	HCl	20,7738	18,33	18,162	18,0956	18,0531
450	HCl	21,1589	19,4548	19,2828	19,1926	19,1428
550	HCl	21,1594	20,1752	19,7352	19,6739	19,6572
0	H ₂ SO ₄	21,1197	15,08	14,9223	14,7438	14,6911
300	H ₂ SO ₄	21,2445	12,0435	11,9632	11,7686	11,7184
400	H ₂ SO ₄	21,1119	10,2975	10,1646	9,9473	9,8987
450	H ₂ SO ₄	21,5283	11,487	11,2696	11,034	10,9792
550	H ₂ SO ₄	21,5864	18,8036	17,9147	17,112	17,0582

Çizelge 7.6 : Tavlanmış kaplamaların HCl içerisindeki günlük kütle kaybı değerleri.

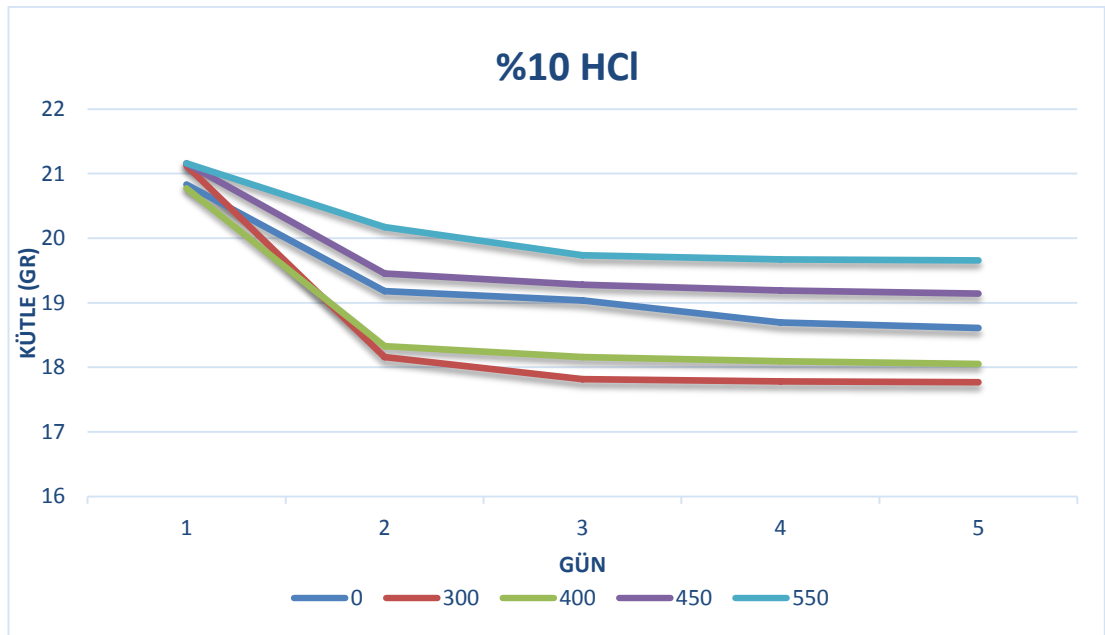
	1	2	3	4
HCl 0 C	1,6513	0,1425	0,3435	0,0838
HCl 300 C	2,9633	0,3438	0,0338	0,0138
HCl 400 C	2,4438	0,168	0,0664	0,0425
HCl 450 C	1,7041	0,172	0,0902	0,0498
HCl 550 C	0,9842	0,44	0,0613	0,0167

Çizelge 7.7 : Tavlanmış kaplamaların sülfürik asit içerisindeki günlük kütle kaybı değerleri.

	1	2	3	4
H ₂ SO ₄ 0 C	6,0397	0,1577	0,1785	0,0527
H ₂ SO ₄ 300 C	9,201	0,0803	0,1946	0,0502
H ₂ SO ₄ 400 C	10,8144	0,1329	0,2173	0,0486
H ₂ SO ₄ 450 C	10,0413	0,2174	0,2356	0,0548
H ₂ SO ₄ 550 C	2,7828	0,8889	0,8027	0,0538



Şekil 7.26: H_2SO_4 çözeltisindeki numunelerin kütle değişimini gösteren grafik.



Şekil 7.27: HCl çözeltisindeki numunelerin kütle değişimini gösteren grafik.

8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Ni-B kaplamanın doğası gereği en yüksek sertlik değeri 400-450 aralığında elde edilmiştir. XRD testlerinde görüldüğü gibi 400 C dolaylarında kristalleşmenin başlaması ile amorf yapıdan taneli hale geçilmiş ve dayanım azalmıştır.
- Ni-P üzerine yapılan bir çalışmada artan Mo oranının sertliği düşürdüğü ispatlanmıştır. Sonuçlar Ni-B ile karşılaştırıldığında Mo ilavesi sertliğin azalmasına sebebiyet vermiştir.
- EDX görüntülerinden bariz bir görüntü elde edilemediğinden kaplamaya geçmiş W oranı ve sürtünme kuvvetinin artışı üzerinden kaplamada meydana gelen aşınmanın adhesive olduğunu işaret etmektedir. Yine çatlakların oluşumu ve kuru toprak benzeri bir görünümde oluşu adhesive aşınmanın delillerindendir. Ayrıca sürtünme grafiklerinde adhesive mekanizmasına özgü dur kalk mekanizmalarının oluşumu gözlemlenmiştir.
- Sertliğin azalışı ile artan sürtünme katsayısı da anlaşılabilir bir sonuçtur. En yumuşak numune olan 550 aynı zamanda en yüksek sürtünme katsayısına sahiptir.
- Sülfirik asit çözeltisi içerisindeki numunlerden son gün bile hala kaplaması mevcut olan numune 550 C de tavllanmış numunedir. Özellikle sülfirik asit numunelerinin ilk günden önemli ölçüde kütle kaybına uğradığı gözlemlenmiştir.
- HCl Çözeltisi Açısından da benzer bir sonuçla karşılaşmış ve en yüksek korozyon dayanımı 550 C de tavllanmış numunede elde edilmiştir
- Ni-P kaplamalarda amorf yapıdan kristal yapıya dönüşüm ile birlikte yüksek enerjili taneciklerin enerjilerini düşürme eğilimi ile korozyon eğilimlerinin artması durumu söz konusudur. Yani artan sıcaklık ile birlikte korozyon dayanımı düşer.

Ancak Ni-B kaplamalarda artan sıcaklık ile korozyon dayanımı artar. Bu çalışmada da 550 C deki numunelerin en yüksek dayanımı gösterdiği görülmüştür.

- Ni-B ve Ni-B-W ile karşılaştırıldığında Ni-B-Mo kaplamaların sertlik ve aşınma dayanımlarının düştüğü gözlemlenmiştir.
- Korozyon dayanımında bir artış olmasına rağmen Ni-B ve Ni-B-W'e göre istenilen seviye değildir.

9. KAYNAKÇA

- [1] **Eraslan, Sinem** (2010). Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, İstanbul, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] **Güleç, Ş. ve Çapa, M.** (1995). Metallerin Yüzey İşlemleri ve Özel İmalat Yöntemleri, İstanbul, İTÜ Makina Fakültesi.
- [3] Url-1 <<http://chemistry58.wikispaces.com/file/view/electro.jpg>> alındığı tarih: 27 05 2013.
- [4] **Riedel, W.** (1991). Electroless Nickel Plating, ASM International Metals Park, Ohio, USA.Url-1
- [5] **Mallory, G. O. ve Hadju, J. B.** (1990) Electroless Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, pp. 111-195.
- [6] **Agarwala, R.C., Agarwala V.** (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, Sadhana, **28**, 475-493.
- [7] **Xuetao, Y., Dongbai, S., Hongying, Y. ve Huimin, M.** (2008). Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings, Applied Surface Science.
- [8] **Sankara, N., Baskaran, T.S.N. ve Krishnaveni, K.** (2005). Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, cilt 190.
- [9] **Kaya, Beril** (2011). Nano Kompozit Kaplama, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Baskaran. I., Sakthi, K. ve Sankara, N.** (2005). Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties, Surface & Coatings Technology.
- [11] **Yıldız, Ahmed** (2012). Akımsız Ni-B Kaplamaların 7075 Al Alaşımının Yorulma Davranışına Etkisinin İncelenmesi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [12] **Weil, R. ve Parker, K.** (2003). The Properties of Electroless Nickel, Electroless Plating.
- [13] **ASM,** (2007). ASM Metals Handbook Vol. 5, Surface Engineering, Ohio, ASM Materials Park.
- [13] **Ashassi-Sorkhabi, H. ve Rafizadeh, S.H.** (2003). Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, Surface and Coatings Technology.
- [14] **Matik, Ulaş** (2010). Akımsız Ni-P Kaplamalarda Kaplama Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi Ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [15] **Halimoğlu, Şamil** (1998). Sodyum borhidrür indirgeyicisiyle akımsız metal kaplamaların incelenmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Anık, M., Körpe, E. ve Baksan, B.** (2009). Isıl İşlemin Akımsız Ni-B Kaplamanın Mikro-Yapısına, Korozyon Direncine Ve Sertliğine Etkisi, cilt 22, no. 2.
- [17] **Karabaşoğlu, Mehmet** (2008) Aşınma Deney Cihazı Tasarımı ve İmalatı, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [18] **Ivanov, M. V.** (2000) Electroless Nickel-Boron-Phosphorus Coatings: Protective and Functional Properties, Protection of Metals.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İhsan Gökhan Serin

Doğum Yeri ve Tarihi: Tatvan, 21.09.1986

Adres: İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü, Makina Mühendisliği Bölümü, Malzeme ve İmalat Teknolojileri Anabilim Dalı

E-Posta: serini@itu.com

Lisans: İTÜ, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü

