

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AKIMSIZ Ni-P KAPLAMALARIN AŞINMA VE KOROZYON ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdülkadir AKYOL

Enstitü Anabilim Dalı : OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ÇAY
Ortak Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet UYSAL

Ocak 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AKIMSIZ Ni-P KAPLAMALARIN AŞINMA VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdülkadir AKYOL

Enstitü Anabilim Dalı : OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ

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



Prof. Dr.
Yusuf ÇAY
Jüri Başkanı



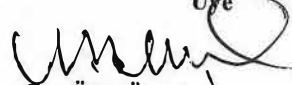
Dr. Öğr. Üyesi
Mehmet UYSAL
Üye



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye



Prof. Dr.
Adem DEMİR
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Mustafa AKÇİL
Üye

BEYAN

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

Abdülkadir AKYOL

2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, birlikte çalışmaktan onur ve şeref duyduğum ve ayrıca katkılarını, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Yusuf ÇAY ve Dr. Öğr. Üy. Mehmet UYSAL'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yapmış olduğum çalışmalarında bana olan her türlü desteği esirgemeyen Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım da manevi desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım, Dr. Öğr. Üy. Harun GÜL, Arş. Gör. Hasan ALGÜL, Arş. Gör. Dr. Tuğba TUNÇ PARLAK, Arş. Gör. Mustafa DURMAZ ve arkadaşlarım Figen ÖZBOZ, Deniz KURUAHMET ve Şeyma ÖZCAN DUMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, Erdem KILIÇASLAN, Fuat KAYIŞ, Ersan DEMİR, Erkut TAŞ ve Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme ve özellikle ablam Hacer AKYOL'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
YÜZEY KAPLAMALAR	3
2.1. Altlık Üzerinde Biriktirilen Kaplamalar	4
2.1.1. Katı halde biriktirilen kaplamalar	4
2.1.2. Buhardan biriktirilen kaplamalar	4
2.1.3. Altlığı içeren reaksiyonlar ile oluşturulan kaplamalar.....	6
2.1.4. Sıvı halde biriktirilen kaplamalar	8
BÖLÜM 3.	
AKIMSIZ METAL KAPLAMALAR.....	11
3.1. Kaplama Sistemleri.....	12
3.2. Akımsız Kaplama Çözeltileri	14
3.3. Kaplama Hızı	15
3.4. Çözelti Ömrü	16

3.5. İndirgeyici Ajan Verimliliği	16
3.6. Akımsız Metal Kaplamaların Pratik Uygulamaları	17
3.7. Otokatalitik Metal İyon İndirgenmesi Mekanizması	18
3.8. Akımsız Metal Kaplama Uygulamaları	21
3.8.1. Bakır kaplamalar	21
3.8.2. Kobalt, demir ve kalay kaplama	22
3.8.3. Değerli metallerin kaplanması	23
3.8.4. Metal alaşımlarının kaplanması	24
3.8.5. Nikel kaplamalar	24
BÖLÜM 4 .	
AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMALAR.....	26
4.1. Kaplama Sistemleri.....	27
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1. Yüzey Hazırlama.....	32
5.2. Akımsız Nikel Kaplama	33
5.3. Isıl İşlem Çalışmaları.....	35
5.4. Karakterizasyon Çalışmaları	35
5.5. Mikrosertlik Çalışmaları.....	35
5.6. Korozyon Çalışmaları	36
5.7. Tribolojik Çalışmalar	36
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
6.1. Akımsız Ni - P Kaplamalar.....	37
6.1.1. Akımsız Ni - P kaplamaların sodyum hipofosfit oranı etkisi	37

6.1.2. Akımsız Ni - P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisi	46
6.1.3. Akımsız Ni - P kaplamalarda kaplama süresinin etkisi	52

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
7.1. Sonuçlar.....	58
7.2. Öneriler	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Mm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kaplama işlemlerinin katagorize edilebilceği şema.....	3
Şekil 2.2.	PVD prosesinin şematik gösterimi; (a) buharlaşma); (b) sıçratma; (c) iyon kaplama [5].....	4
Şekil 2.3.	CVD prosesinin şematik gösterimi [5]	5
Şekil 2.4.	Akımlı kaplamanın şematik gösterimi.....	9
Şekil 6.1.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının etkisi a) A1 (10 g/L NaPO ₂ H ₂) b) A2 (20 g/L NaPO ₂ H ₂) c) A3 (30 g/L NaPO ₂ H ₂) d) A4 (40 g/L NaPO ₂ H ₂) ve e) A5 (50 g/L NaPO ₂ H ₂) ve e) A5 (50 g/L NaPO ₂ H ₂).....	38
Şekil 6.2.	Kaplama banyosunda farklı oranlarda sodyum hipofosfit kullanılan kaplamalara ait EDS analizi A1 (10 g/L NaPO ₂ H ₂), A2 (20 g/L NaPO ₂ H ₂), A3 (30 g/L NaPO ₂ H ₂), A4 (40 g/L NaPO ₂ H ₂) ve A5 (50 g/L NaPO ₂ H ₂).....	39
Şekil 6.3.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranında elde edilen numelere ait kesit görüntüsü a) A1 (10 g/L NaPO ₂ H ₂), b) A2 (20 g/L NaPO ₂ H ₂), c) A3 (30 g/L NaPO ₂ H ₂), d) A4 (40 g/L NaPO ₂ H ₂) ve e) A5 (50 g/L NaPO ₂ H ₂)....	40
Şekil 6.4.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit oranının incelendiği numelere ait XRD verileri a) ısıtıl işlem öncesi ve b) ısıtıl işlem sonrası.....	41
Şekil 6.5.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numelere ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	42

Şekil 6.6.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait aşınma iz genişliği a) A1, b) A2, c) A3, d) A4 ve e) A5.....	43
Şekil 6.7.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait yüksek büyütme aşınma resimleri a) A1 b) A2 c) A3 d) A4 e) A5.....	44
Şekil 6.8.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri.....	45
Şekil 6.9.	L Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri a) B1 (70 °C), b) B2 (80 °C) ve c) B3 (90 °C).....	46
Şekil 6.10.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait kesit görüntüleri a) B1 (70 °C), b) B2 (80 °C) ve c) B3 (90 °C).....	47
Şekil.6.11.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama banyosu sıcaklıklarında elde edilen numune ait EDS analizi.....	47
Şekil 6.12.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait XRD verileri a) ısıl işlem öncesi ve b) ısıl işlem sonrası.....	48
Şekil 6.13.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait ısıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	49
Şekil 6.14.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait aşınma iz genişliği üzerine etkisi a) B1 (70 °C) b) B2 (80 °C) c) B3 (90 °C).....	50

Şekil 6.15.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait yüksek büyütme aşınma resmi a) B1, b) B2 ve c) B3.....	50
Şekil 6.16.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri.....	51
Şekil 6.17.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama sürelerinde elde edilen numunelere ait SEM görüntüsü a) C1 (30 dk), b) C2 (60 dk) ve c) C3 (90 dk).....	53
Şekil 6.18.	Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama sürelerinde elde edilen numunelere ait kesit görüntüsü a) C1, b) C2 ve c) C3 (90 dk).....	53
Şekil 6.19.	Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait EDS analizi (C1: 30 dk, C2: 60 dk, C3: 90 dk).....	54
Şekil 6.20.	Akımsız Ni – P kaplamaların süresi etkisinin XRD görüntüsü a) ısı işlem öncesi b) ısı işlem sonrası.....	54
Şekil 6.21.	Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait a) ısı işlem öncesi ve b) ısı işlem sonrası sertlik değerleri.....	55
Şekil 6.22.	Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait aşınma iz genişlikleri a) C1, b) C2 ve c) C3	55
Şekil 6.23.	6.23. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisinin çalışıldığı numunelere ait yüksek büyütme aşınma resmi a) C1 (30 dk) b) C2 (60 dk) c) C3 (90 dk).....	56
Şekil 6.24.	Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait Tafel eğrileri.....	56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Akımsız kaplama metoduyla elde edilmiş kaplamalar [5].....	14
Tablo 3.2.	Akımsız bakır kaplama çözeltilerine örnekler [5].....	22
Tablo 4.1.	Fosfor ve nikelin temel özellikleri [43].....	29
Tablo 4.2.	Klorlu parafinin yağlayıcı olarak kullanıldığı metal-metal aşınma sistemlerinde sürtünme katsayıları [43]	30
Tablo 5.1.	Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranına etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.....	34
Tablo 5.2.	Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolara ait banyo bileşimleri ve çalışma koşulları.....	34
Tablo 5.3.	Ni-P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.....	35
Tablo 6.1.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranına etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.....	39
Tablo 6.2.	Farklı konsantrasyonlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen numunelere ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı.....	45
Tablo 6.3.	Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolara ait banyo bileşimleri ve çalışma koşulları.....	46

Tablo 6.4.	Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolara ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.....	51
Tablo 6.5.	Ni – P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.....	52
Tablo 6.6.	Ni-P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyolara ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı.	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Akımsız kaplamalar, Ni-P kaplamalar, ısıl işlem, korozyon direnci, aşınma direnci

Mühendislik uygulamaları açısından yüzeylerin akımsız yöntemle metal kaplanması uygulamaları ile sıklıkla karşılaşılmaktadır. Korozyon ve aşınmaya dayanıklı yüzey elde etmeye imkân veren en önemli akımsız metal kaplama yöntemi nikel kaplamalardır. Akımsız Ni – P kaplama (Ni – Ni₃P) tabakası en önemli sıkıntıları ana metalin aşınma, korozyon ve sertlik gibi özelliklerini geliştirmektedir.

Bu tezin amacı, sulu bir çözeltiden otokatalitik reaksiyonlar ile aşınma ve korozyona dirençli tek katmanlı kaplamalar elde etmektir. Tez kapsamında indirgeyici miktarı, banyo sıcaklığı ve kaplama süresi farklı parametrelerin kaplamaların mekanik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Üretilen kaplamalar karakterizasyon testlerine tabi tutulmuş, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla kimyasal analizler (% Ni, P), mikroyapı çalışmaları (X-ray, SEM, EDS), sertlik, aşınma, korozyon, gibi birçok testler uygulanmıştır.

WEAR AND CORROSION PROPERTIES OF ELECTROLESS NI-P COATINGS

SUMMARY

Keywords,: Electroless coatings, Ni-P coatings, heat treatment, corrosion resistance, wear resistance

In terms of engineering applications, it is frequently encountered with metal coating applications of surfaces. Nickel coatings are the most important electroless coating method that allows to obtain corrosion and wear resistant surface. Electroless Ni – P (Ni – Ni₃P) coatings layers are improved the most main problems of metals such as wear, corrosion and hardness

The aim of this thesis is to obtain wear and corrosion resistant monolayer coatings from an aqueous solution by autocatalytic reactions. The scope of the thesis, the effects of different parameters were investigated such as bath temperature and coating time on the mechanical and electrochemical properties of coatings.

Produced coatings were subjected to characterization tests, physical, chemical and electrochemical properties were examined. For this purpose, many tests such as chemical analyzes (% Ni, P), microstructure studies (X-ray, SEM, EDS), hardness, wear, corrosion, have been applied.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüzey mühendisliği, bulk malzemenin özelliğinden bağımsız olarak, bir malzemenin belirli yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgilenir. İhtiyaç duyulan geliştirmeler, estetik – optik özellikler, aşınma ve korozyon direnci gibi farklı alanlarda olabilir. Yüzey mühendisliği uygulanacak malzeme prosesleri geniş bir yelpazede dağılmasına rağmen temel üç gruba bölünebilir:

İlk grup, bilya püskürtme, dönüşüm sertleşmesi ve yüzey ergitme gibi metotlarla kompozisyonda değişim yapmadan mevcut yüzeyin modifikasyonunu içermektedir [1].

İkinci grup, sürecin kritik bir özelliği olan işlenecek yüzey tabakasının kompozisyon değişikliği ile mevcut yüzeyin modifikasyonundan oluşur. Bu gruptaki prosesler, katı çözelti ya da kafes bozunumları (iyon implantasyonu gibi prosesler) oluşturarak mevcut kristal yapıdaki modifikasyonlarla veya dönüşüm davranışı değişiklikleri ile (sertleşebilirlikte bir değişikliğe yol açan çeliklerin karbürlenmesi gibi işlemler) sonuçlanabilir. Bununla birlikte, proses ile gelen yeni elementler ve altlıktaki elementler arasındaki reaksiyon ile altlıktan çok farklı yeni bir faz oluşumu ile de sonuçlanabilir [1].

Bazı durumlarda, tabaka, bir matriks içerisinde çökelti formunda bu yeni fazlardan oluşurken (çeliklerin nitrürlenmesini takiben alüminyum ya da vanadyum nitrürlerin oluşumu gibi) bazı durumlarda yeni fazlar farklı bir tabaka/katman oluşturur. Bu tepkime tabakası, normal olarak, bir kaplama ile ilişkilendirilecek tüm özelliklere sahip olabilir (tabakanın kendisi ve substrat arasında ayrı bir sınır ile farklı bir faz), ancak bu süreçler, yeni yüzey fazı direkt olarak altlığa uygulanmadığından kaplama işlemleri olarak adlandırılmaz. Altlık ve reaksiyon tabakası arasındaki sınır, gerçek bir kaplama ve altlık arasında gözlemlenen

daha yayıktır/dağınıktır/geniştir. Ayrıca, bağ mukavemeti normalde daha yüksektir [2].

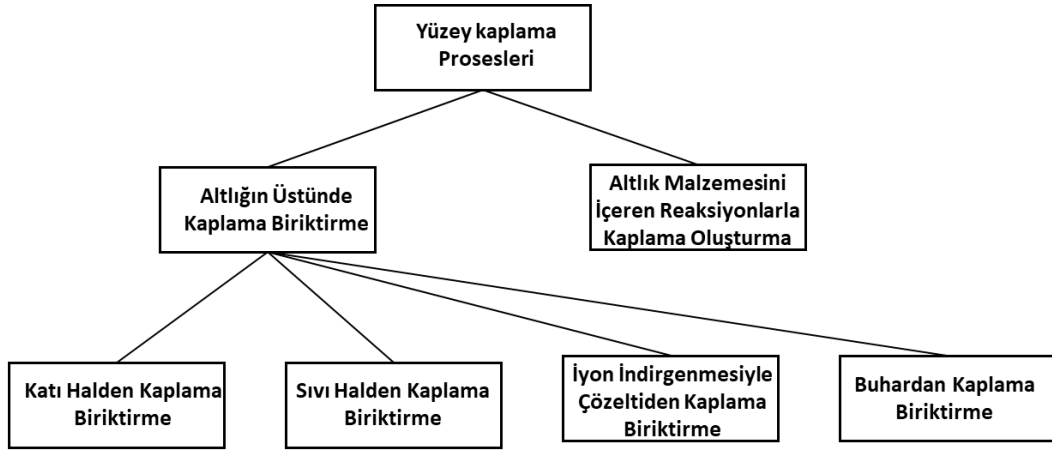
Eloksal (alüminyum altlık üzerinde alumina tabakası oluşturulması) ve borlama (demir, titanium veya kobalt alaşımları üzerinde borürlerin oluşturulması) bu tür işlemlere örnektir [3].

Üçüncü grup, genellikle kaplama prosesi olarak ifade edilen ve yüzeye yeni bir malzemenin uygulandığı proseslerden oluşur. Elektrolitik kaplama ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) bu gruptaki proseslere örnektir [4].



BÖLÜM 2. YÜZEY KAPLAMALARI

Farklı yüzey proseslerinde, kalınlık, sertlik, süneklik ve artık gerilme durumu gibi özellikler göz önüne alınarak çeşitli yollarda ve farklı tiplerde kaplamalar uygulanmaktadır. Önemli olan bu özellikler aslında kaplama seçiminin yapıldığı parametrelerken, bu özellikler baz alınarak yapılan sınıflandırma kaplama metodunun kendisi hakkında genel bir bilgi vermez. Kaplamanın oluşturulduğu mekanizmanın incelenmesiyle, kaplama proseslerinin anlaşılması sağlanır.



Şekil 2.1. Kaplama işlemlerinin katagorize edilebilceği şema.

2.1. Altlık Üzerinde Biriktirilen Kaplamalar

2.1.1. Katı halde biriktirilen kaplamalar

Altlıkların katı halde kalan bir malzeme ile kaplandığı veya koruyucu bir tabakayla örtüldüğü bir dizi işlem vardır. Bunlar aşağıdakileri içerir.

Bir altlık ve kaplama tabakasının, bir çarpışma kuvveti tarafından kademeli olarak bir araya getirildiği ve sonuç olarak güçlü bir bağ oluşturduğu patlayıcı kaynak.

Gaz akışında (harici çok az ısıtma veya hiç ısıtma olmadan) oldukça yüksek sürata hızlandırılan ve etki ile altlık ile bağlanan partiküllerin soğuk-gaz dinamik spreyleneşi.

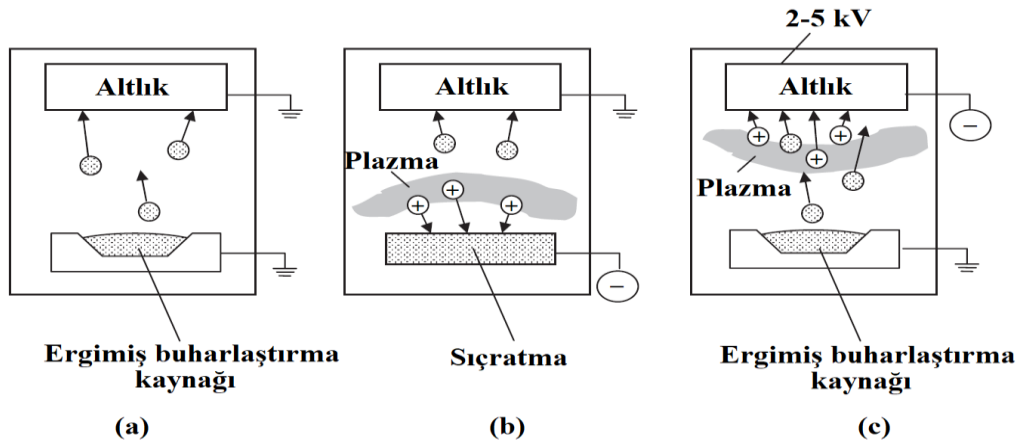
Bir çubuğun bir altlığa karşı basınç altında döndüğü ve bunun üzerinden geçtiği sürtünme yüzeyi, üzerinde çubuk malzemesi bir kaplama olarak biriktirilir.

Bütün bu işlemler, kaplama ve altlık malzemesinin yüzeyindeki oksitlerin bozulmasına ve metalik bir bağ oluşumuna bağlıdır. Bu üç bağlantılı işlemde sadece sürtünme yüzey kaplamaları, aşınmaya dirençli kaplamaların biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır, örneğin, düşük karbonlu çelik altlıklar, takım çeliğiyle kaplanmıştır.

2.1.2. Buhardan biriktirilen kaplamalar

2.1.2.1. Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) başlığı altında bir dizi proses vardır. Tüm bu süreçlerde, bir altlık üzerinde, tipik olarak 1 ile 20 um arasında bir kalınlığa sahip olan bir kaplamalar, buhar fazından üretilir. Buhar, buharlaşma veya sıçratma yoluyla (diğer atomlarla çarpışmalar) hedeften uzaklaştırılmış olan hedef malzemenin (genellikle katı veya sıvı) atomlarından veya iyonlarından oluşur [4].



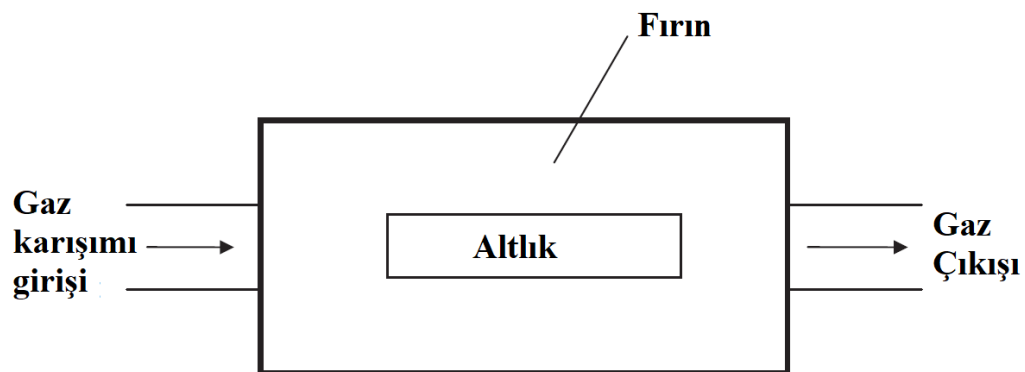
Şekil 2.2. PVD prosesinin şematik gösterimi; (a) buharlaşma; (b) sıçratma; (c) iyon kaplama [5].

Filmler, bir buharın yoğunlaştırılmasıyla biriktirilebilir (Şekil 2.2.(a)). Bir kaynak malzemenin buharlaştırılması teknikleri, dirençli ısıtmayı (yaklaşık 1800 °C'nin altındaki buharlaşma sıcaklıklarında yaygın olarak kullanılır) ve yüksek enerjili elektron ışınlarının (yaygın olarak 1800 °C'nin üzerindeki buharlaşma sıcaklıklarında kullanılan) kullanımını içerir [4].

Bileşiklerin kaplamaları, ya kaplamanın element bileşenlerinin ayrı ayrı buharlaştığı ve beraber biriktiği ya da biriktirilmiş malzemenin çevredeki atmosferde mevcut olan bir gazla reaksiyona girdiği reaktif buharlaşma yoluyla oluşturulabilir. Çoğu reaktif buharlaşma, en son belirtilen tipteki gibidir. Titanyum nitrürün elde edilmesi için azot içeren bir atmosferde titanyumun buharlaştırılması örnek olarak verilebilir [6].

2.1.2.2. Kimyasal buhar biriktirme

CVD, çevredeki buhar ya da gaz fazını içeren yüzey üzerinde kimyasal bir reaksiyonun sonucu olarak ısıtılmış bir yüzeyde katı kaplamanın biriktirilmesidir. (Şekil 2.3.). Tipik CVD reaksiyonları termal ayrışım, karbürleme ve nitrürlemeyi içerir ve bu işlemler normal olarak 850°C'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleşir. Semente karbürler (genellikle kesici takımlar için CVD ile kaplanmış), işlem sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmezken, çelikler, özelliklerini optimize etmek için kaplamayı takiben ilave ısıtım işlemi gerektirir [7].



Şekil 2.3. CVD prosesinin şematik gösterimi [5].

Kaplamaların ve altlıkların termal genişleme katsayıları arasındaki önemli farklar, oda sıcaklığına soğutmada yüksek gerilime neden olur; sonuç olarak, kaplama kalınlıkları normalde yaklaşık 15 μm ile sınırlıdır. CVD işlemleri, işlemin sıcaklığına ve basıncına bağlı olarak yüksek birikim oranları (yaklaşık 1–40 $\mu\text{m}/\text{sa}$) gösterebilir [7]. Reaktanların (veya başlatıcıların) ve yan ürünlerinin birçoğu çok tehlikelidir ve bir kapalı devre sistemi ile dikkatli bir şekilde imha edilmesi gerekmektedir.

2.1.3. Altlığı İçeren Reaksiyonlar ile Oluşturulan Kaplamalar

2.1.3.1. Eloksal/Anotlama

Eloksal, kaplanacak malzemenin anodu oluşturduğu bir elektrokimyasal hücrede, bir proses ile oksit tabakasının oluşumu anlamına gelir. Kaplama, altlık ve elektrolit arasındaki reaksiyon ile oluşturulur. Eloksal, genellikle alüminyum, titanyum, magnezyum ve çinko içeren belirli alaşımlara uygulanır. Eloksallı bir tabaka, arttırılmış boya yapışması, korozyon direnci veya aşınma direnci gibi yararlar sağlayabilir [3].

2.1.3.2. Plazma elektrolitik biriktirme

Plazma elektrolitik biriktirme, çözeltilerden gelen gazı iyonize eden ve altlık malzemesi ile reaksiyonu teşvik eden bir sulu çözelti içinde ark plazma deşarjlarının oluşmasını içerir. Plazma elektrolizinin, çeliklerin nitrülmesi veya karbürleşmesi için kullanılmasına rağmen, alüminyum, titanyum ve magnezyum alaşımları gibi malzemeler üzerinde kaplama tabakaları oluşturmak için plazma ile güçlendirilmiş oksidasyon kullanılmıştır [8].

Teknolojinin kendisi yeni olmasa da son zamanlarda aşınmaya dayanıklı yüzeylerin üretimi için ticari bir süreçte gelişim göstermiştir. Süreç, genellikle büyüyen (tipik olarak 120-350 V bölgesinde) oksit filminin kırılma voltajının üzerindeki potansiyellerde bir alkalın banyosu ile çalıştırılır ve büyüme plazma termokimyasal etkileşimler yoluyla büyüme devam eder. Kaplamaların özelliklerini değiştirmek ya

da geliştirmek için, sert karbürler ya da kuru kayganlaştırıcılar gibi malzeme partikülleri, elektrolitlere ilave edilebilir [8].

2.1.3.3. Fosfatlama/fosfat kaplama

Fosfatlama (veya fosfat kaplama), fosforik asit (ağır metal birincil fosfat ile birlikte) sulu çözeltisi ile yüzey (demir, çelik galvanize çelik veya alüminyum) arasındaki reaksiyon ile yüzey üzerinde çözünmez, yapışkan fosfat kaplamanın oluşturulduğu prosesi içerir. Kayma hareketinin mevcut olduğu durumlarda aşınma direnci sağlamak için yaygın olarak fosfat kaplamalar kullanılır. Normalde yağlar veya gresler ile birlikte kullanılırlar, ancak kendi başlarına da bir miktar yağlama sağlayabilirler [9].

2.1.3.4. Borlama

Borlama, çevreden gelen borun bileşenin yüzeyi içerisine difüzyonunu içeren termokimyasal bir işlemdir. Bu şekilde malzemeden çok farklı bir metal borür tabakası oluşturulmaktadır. Bor ve malzeme arasındaki reaksiyona bağlı olduğundan, borlama uygulanabilecek malzemeler, çelikler, titanium alaşımları ve kobalt içeren sert alaşımlar ile sınırlıdır [10].

Çeliklerde, borlama ostenit bölgesinde (800-1000°C aralığında) birkaç saat süresince uygulanır. Bu şekilde genellikle 50 – 150 µm kalınlığında bir tabaka oluşturulur. Borlama prosesi için, borca zengin bir çevre, kutu borlama pasta borlama, tuz banyosu borlama ve gaz borlama gibi çeşitli metotlarla uygulanır. Kutu borlama (en çok uygulanan metot) kutu toz yapmak için aktive edici ve inert bir seyreltici ile karıştırlan bor kaynağı B₄C'dir [10].

2.1.3.5. Nitrokarbürleme

Düşük maliyetli yüzey işleminin nitrokarbürleme genellikle düşük karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere yetersiz özelliklerini geliştirmek için uygulanan bir yöntemdir. Malzeme yüzeyinde bileşim tabakası oluşumu ile sonuçlanan bir başka termokimyasal işlemdir. Çevreleyen ortamdaki nitrojen ve karbonun ferrit bölgesindeki

(proses genellikle 570°C civarında uygulanır) çelik yüzeyine difüzyonu ile gerçekleşir ve genellikle yaklaşık 20 µm kalınlıkta ε-demir karbonitrür tabakası oluşur [11].

Nitrokarbürleme, ergimiş tuz banyosu (daha az çevreye zararlı tekniklerin geliştirilmesine rağmen geleneksel olarak siyanit-bazlı işlemler kullanılır) ya da hidrokarbon ve amonyaktan oluşan gaz atmosferi içerisinde gerçekleştirilir. Demir karbonitrür tabakası genellikle mikroporoziteye sahiptir. Organik dolgu malzemesi veya yağlayıcı kullanımı ile bileşimin özellikleri geliştirilebilir.

2.1.4. Sıvı halde biriktirilen kaplamalar

Kaplamalar genellikle sıvı halde (veya karışık bir sıvı-katı halde) uygulanır, bunun üzerine katı kaplama, eriyikten katılaştırma veya bir çözücü ya da taşıyıcının (normalde sulu veya organik) buharlaştırılmasıyla oluşturulur.

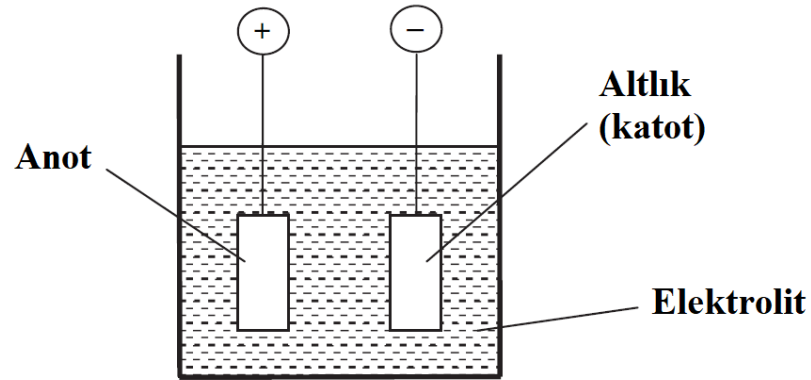
Solvent veya taşıyıcı bazlı sistemler, organik kaplamalar için yaygın olarak kullanılır, fakat aynı zamanda, aşınmaya dirençli kaplamaların biriktirilmesi için rapor edilen sol-gel kaplama ile de ilgilidir. Bununla birlikte, bu kategorideki aşınmaya dirençli kaplamaların çoğu, erimiş veya yarı ergimiş halde uygulanır.

2.1.4.1. İyonların çözeltiden redüksiyonu ile kaplama

Kaplamalar, metal atomları oluşturmak için genellikle sulu çözelti içerisinde, metalik (ya da kompleks) iyonların redüksiyonu ile biriktirilir. Eğer bu reaksiyon bir yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, metal atomları bir kaplama oluşturur. İyonların redüksiyonu iki temel metotla gerçekleştirilir

2.1.4.2. Akımlı kaplama

Birçok metalin (tek metal ve alaşım sistemi) kaplanması akımlı kaplama ile gerçekleştirilebilir. Elektriksel olarak iletken olan kaplanacak malzeme, düşük voltajlı elektrokimyasal bir hücrede katot olarak kullanılır ve akım geçtiğinde kaplama oluşmaya başlar [12].



Şekil 2.4. Akımlı kaplamanın şematik gösterimi.

Kaplanacak malzemeye göre kaplama kalınlığı değişir fakat kalınlık genel olarak 5-250 μm aralığındadır (bazı malzemeler bu kalınlık daha fazladır). Biriktirme prosesinden önce, altlıklar temizlenir ve dağlanır [13].

Alaşım sistemlerinde, katyonların birikme hızı, banyo içerisindeki katyonların oranı ve türlerden birinin birikim oranını kısıtlamak için ilave edilen kompleksleştiricilerin kullanımı ile kontrol edilir. Tek metalik kaplamaların oluşturulmasında, banyo kimyasını devam ettirmek için anot, altlık üzerine birikecek kompozisyondan oluşur. Fakat, bu her zaman geçerli değildir. Krom kaplamada genellikle kurşun kullanılır ve alaşım kapama sistemlerinde de genellikle inert anotlar kullanılır. Bu durumda banyo kimyası, çözelti içerisindeki oranları ayarlayarak sürdürülür [14].

Çözeltiden metalik iyonların birikmesine genellikle hidrojen iyonlarının hidrojene redüksiyonu engel olabilir. Eğer metalin biriktirileceği potansiyel, yüzeyde hidrojenin redüksiyonu için gerekli olan potansiyelden belirgin bir şekilde daha negatifse, metal birikimi ve hidrojen oluşumu eş zamanlı olarak görülebilir. Bazı sistemlerde, hidrojen oluşumu çok belirgin olabilir: örneğin krom kaplamada genellikle gözlemlenen verimlilik %20'dir [14].

Akımlı kaplamada sorunlardan birisi de banyonun kaplama gücüdür. Banyonun kaplama gücü, kompleks geometrili bir malzeme üzerinde uniform bir kaplama oluşturma kabiliyetidir). Kaplama gücünü geliştirmek için çeşitli katkıları banyoya

eklenebilse de uniform olmayan kaplama kalınlığı problem devam edebilmektedir [15].

2.1.4.3. Akımsız kaplama

Akımsız kaplamada, banyo hem ilgili katyonları hem de katyonları metale indirgeyecek katkıları içermektedir. İndirgeyici katkı ve katyonlar arasındaki reaksiyon kendiliğinden oluşmaz. Reaksiyonu katalizleyecek bir yüzeye ihtiyaç vardır. Kaplanacak malzeme (ya da hali hazırda kaplanmış bir malzeme) katalitik bir yüzey gibi davranır ve bundan dolayı kaplama başlar ve büyür. Banyo kimyası ve yüzeyi sayesinde bölgesel birikim kolaylıkla kontrol edilebildiğinden, uniform bir kaplamanın üretimi nispeten basittir. Kaplanacak malzemenin özelliğine göre kaplama kalınlığı değişebilir fakat genellikle 5 – 50 μm aralığındadır [16].

BÖLÜM 3. AKIMSIZ METAL KAPLAMALAR

Akımsız kaplamalar metal iyonu içeren bir çözelti ile indirgeyici bir ajan vasıtasıyla meydana gelen kimyasal bir reaksiyonun sonucu oluşan metalik kaplamalardır. Reaksiyonlar sonucunda meydana gelen metalik faz çözelti içinde çökeltiler şeklinde ya da katı bir yüzey üzerinde bir film halinde elde edilebilir. Belirli bir yüzeyin üzerinde kimyasal prosesin gerçekleşmesi için yüzeyin kataliz olarak davranması gerekmektedir. Eğer kataliz reaksiyon ürününün (metalin) kendisi ise reaksiyon otokatalitik olarak adlandırılan reaksiyon ile devam eder ve teorik olarak sınırsız bir kalınlığa sahip olur. Bu otokatalitik reaksiyonlar, akımsız kaplamaların özünü oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı akımsız kaplama prosesleri otokatalik olarak da adlandırılır [17].

Akımsız kaplama, belirli bir bileşiğin ayrıştırma reaksiyonunun bir sonucu olarak metalin elde edildiği organik çözeltilerden, örneğin kompleks alüminyum hidrürlerin ayrışması sırasında alüminyum kaplamalar biriktirildiği metal kaplama tekniklerini içermektedir. Ancak molibden, tungsten gibi bazı metallerin kaplanması zordur ve pratik olarak uygulanması mümkün değildir [18].

Daha geniş anlamda, akımsız kaplamalar daldırma ile kaplama gibi bir harici elektrik akımının kullanılmadığı çözeltilerden hareketle elde edilen metal biriktirme prosesleri ve metal iyonunun indirgenmesini içeren kontak kaplama metotlarından diğer metal biriktirme işlemlerini içermektedir. Ancak bazı metotların pratik uygulamaları sınırlıdır, dielektrik malzemelerin metal ile kaplanması bu metotla mümkün değildir ve meydana gelen reaksiyonlar katalitik değildir. Bu nedenle, genellikle akımsız kaplama olarak sınıflandırılmazlar [19].

Akımsız kaplama yalıtkan, yarı iletken ve metaller gibi çeşitli metallerin yüzeyini modifiye etmek amaçlı kullanılmaktadır. Uygulanan metallik kaplama metotları arasında, elektrokimyasal kaplamaların diğer kaplama metotları üzerinde bazı avantajlara sahiptir [20]. Akımsız kaplamaların diğer yöntemler üzerinde avantajları;

İletken olmayan malzemeler kaplanabilmektedir (akımsız kaplama çözeltisi içinde kararlı olan hemen hemen her yüzey kaplanabilmektedir.)

- a. Kaplanmak istenen malzemenin yüzey geometrisine bakılmaksızın üniform kalınlıkta kaplamalar yapılabilmektedir.
- b. Kaplama prosesi basittir. Altlık malzemenin çözelti içerisine daldırılması yeterlidir.
- c. Benzersiz mekanik, manyetik ve kimyasal özelliklere sahip kaplamalar elde etmek mümkündür.

Elektrolitik kaplamalarla karşılaştırıldıklarında akımsız kaplamaları sınırlayan iki faktör bulunmamaktadır: (a) elektrolitik kaplamalarda kullanılan elektriğe eş değer kullanılan indirgeyici malzemesinin pahalı olması ve (b) metal iyonundan metal indirgemenin sınırlı olmasından dolayı metal kaplama oranı düşük olmasıdır.

3.1. Kaplama Sistemleri

Bir çözeltideki metal iyonlarının kimyasal olarak indirgenmesi için, yeterince negatif bir redoks potansiyeline sahip olabilen yeterince güçlü ve aktif bir indirgeyici madde içermelidir. Metal iyonları daha kolay azalması; yani metal indirgenebilmesi için, mevcut indirgeyici ajanlarının miktarı ihtiyaç olandan fazla olması gerekmektedir. Kaplamaların birikebilmesi için otokatalitik indirgeme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde oluşması gerektiğinden, uygulamaya uygun akımsız kaplama Me-Red (metal indirgeyici) sistemlerin sayısı çok değildir [21].

Günümüzde bilinen akımsız kaplama metotları demir grubu, bakır ve platinin yanı sıra kalay ve kurşun gibi metalleri içeren birçok farklı metali kaplamak için

uygulanmaktadır. Krom ve kadmiyum kaplamalar patent literatüründe yayınlanmış olmalarına rağmen, otokatalitik reaksiyonlar bu kaplamalarda gerçekleşmez. Bu kaplamalara sadece daldırma yöntemi ile kaplanabilmektedir [19].

Yaygın olarak kullanmakta olan bazı proseslerde, metalin birikmesine indirgeyici ajanın dekompozisyonundan oluşan fosfor ve bor gibi çökeltiler eşlik etmektedir ve böylece alaşım kaplamalar elde edilmektedir [22]. İki veya daha fazla metali aynı anda biriktirmek çok zor değildir, akımsız kaplama metodu ile nikel, kobalt ve bakır esaslı elliden fazla farklı kompozisyona sahip kaplama bilinmektedir [23].

Akımsız kaplamalarda kullanılan indirgeyici ajanların çoğunluğu fosfor, azot ve karbon ile bağlantılı olan hidrojen bileşenleridir. Bu bileşenlerin reaksiyonları çok önemli bir katalitik etki göstermeleri mümkündür. Katalistlerin olmaması durumu reaksiyon hızı düşürür ve istenilen kalınlıkta kaplama elde etmek daha uzun sürelerde gerçekleşir.

En etkili otokatalistler hipofosfitler gibi güçlü indirgeyiciler kullanıldığından elde edilir. Katalistler olmadığında, indirgeyici inerttir ve güçlü oksidantlarla bile reaksiyon oluşmaz. Sadece birkaç katalist bu duruma (örn. Ni, Co ve Pd) uygundur, ancak çözeltilerde oluşan indirgenmeden dolayı yüksek oranda katalitik bir işlem sağlarlar. Borhidrür gibi kullanılan bazı indirgeyiciler çok yönlüdür. Hidrojen bileşenlerinin indirgeyici kapasitesi çözeltinin pH'nın artmasıyla artmaktadır. Bundan dolayı, akımsız kaplama çözeltileri genellikle alkalidir [24].

Çeşitli valans değerliklerine sahip Fe^{2+} , Cr^{2+} ve Ti^{3+} gibi metal iyonlarını gibi basit indirgeyici ajanlar, katalik olmayan reaksiyonların daha kolay gerçekleştiğinden genellikle kaplamaların oluşması için uygun değildir [25]. Son zamanlarda, $Sn(OH)_4^{2-}$ ve $Co(NH_3)_6^{2-}$ gibi metal kompleksleri kalay ve gümüş kaplamaların otokatalitik olarak birikmesi için indirgeyici ajan olarak kullanıldığı birkaç çalışma bulunmaktadır [5].

Tablo 3.1. Akımsız kaplama metoduyla elde edilmiş kaplamalar [5].

İndirgeyici Ajanlar							
Metal	H ₂ PO ₂ ⁻	N ₂ H ₄	CH ₂ O	BH ₄ ⁻	RBH ₃	Me iyonları	Diğerleri
Ni	Ni-P	Ni		Ni-B	Ni-B		
Co	Co-P	Co	Co	Co-B	Co-B		
Fe				Fe-B			
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu-	Cu	Cu	
Ag		Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Au		Au	Au	Au	Au		Au
Pd	Pd-P	PD	Pd	Pd-B	Pd-B		
Rh		Rh					Rh
Ru				Ru			
Pt		Pt		Pt			Pt
Sn						Sn	
Pb			Pb				

Bazı metallerin (Au, Ag, Cu) kimyasal indirgeme teknikleriyle kaplanması 19. yüzyıla dayanmaktadır, ancak en bilineni Brenner'in 1945'te keşfettiği hipofosfit kullanılan akımsız nikel kaplamalarıdır [26].

3.2. Akımsız Kaplama Çözeltileri

Pratikte kullanılan akımsız kaplama çözeltileri biriktirmek istenen metallerin tuzları ve indirgeyici gibi temel bileşenlere ek olarak bazı diğer bileşenler de içermektedir. Bunlar şu şekildedir:

Ligandlar: Özellikle alkali çözeltiler için gerekli olan metal iyonlarıyla çözülebilir kompleksler oluştururlar. Ayrıca, kararlı komplekslerin yapılması otokatalitik etkiyi artırmaktadırlar.

Tampon maddeler: Maddelerin kontrolü ve çözeltilerim kesin bir pH değerinde sürdürülebilmesi: metal indirgeme sürecinde hidrojen iyonları olduğundan tampon eklentiler özellikle önemlidir.

Stabilizörler: Çözeltinin bütünündeki indirgeme reaksiyonları yavaşlatır ve böylece otokataliz özelliğini iyileştirirler.

Ayrıca kaplama çözeltilerine parlaklaştırıcı gibi bazı ilaveler eklenmektedir.

3.3. Kaplama Hızı

Kaplama hızı genellikle saatte mikrometre ($\mu\text{m}/\text{sa}$ ya da mil/sa , $\mu\text{inç}/\text{sa}$, $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{sa}$) birimiyle ifade edilmektedir. Kaplama sırasında, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları sabit bir seviyede tutulmazsa, kaplama hızı azalır. Literatürde verilen değerler, sadece başlangıç periyodunu yansıtan, genellikle ortalamalardır. Bu ortalama kaplama hızları, kaplanacak yüzeyin çözelti hacmine oranına (dm^2/L) bağlıdır. Kaplama hızı (v) reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlılığı oldukça karmaşıktır. Bunu açıklamak için ampirik denklemler kullanılır. Örneğin;

$$v = k[\text{Me}^{n+}]^a[\text{İnd.}]^b[\text{H}^+]^c[\text{L}]^d \quad (3.1)$$

Burada k hız sabiti (verilmiş tipteki sistemler için sabit bir değer) ve L ise serbest ligandların (metal iyonlarıyla bağ yapmayıp kompleks oluşturmayan) konsantrasyonudur. a ve b üsleri genellikle birimden daha küçüktür, c ise negatif değerdedir (alkali çözeltilerde OH^- iyonları kullanılır ve bu durumda sembol çoğu zaman pozitiftir, $0 < c < 1$). Ligand ikame edildiğinde kaplama hızı önemli ölçüde değişebilir ve bundan dolayı d sembolü ise sıfıra çok yakındır. Diğer çözelti bileşenlerinin sabit konsantrasyonları ile bir metal kompleksinin kararlılığı arttığında (serbest metal iyonlarının konsantrasyonu düştüğünde) birikme hızı azalır; ancak, bu durumun istisnai halleri de bulunmaktadır [5].

Uygun koşullar altında çoğu metalin akımsız kaplama hızı saatte 2 ile 5 mikrometre arasında değişmektedir, ancak akımsız nikel kaplamaların hızı saatte 20 mikrometre mertebelerine (elektrolitik nikel kaplamalarda bu kalınlık 200 A/m² akım yoğunluğu kullanıldığında oluşmaktadır) ulaşmaktadır [27].

3.4. Çözelti Ömrü

Çözelti ömrü bir çözeltinin en fazla tekrarlı bir şekilde kullanabilmesidir. Çoğu modern akımsız kaplama çözeltilerinde, normal çalışma koşulları altında indirgenme gerçekleşmemesine rağmen, çözelti ömrü, reaksiyon ürünleri veya kirliliklerin birikmesiyle sınırlanmaktadır. Böylece, bir çözeltinin ömrünü kullanımına bağlı olan zamana göre değil, çözeltinin hacim biriminden (g/L veya µm/L) ya da çözelti içindeki ilk metal miktarının kaç kez bir kaplama şeklinde biriktirilebileceğini gösteren sayı olan işi hacmi yoluyla depolanan maksimum metal miktarı ile karakterize etmek daha iyidir. Bu sayı 10 ila 20 arasında olabilir. Çözeltide biriken istenmeyen maddelerin giderilmesinden sonra, elektrolitik kaplama için kullanılan çözeltiler gibi daha uzun süre kullanılabilir [27].

Çözeltinin uzayan kullanımdan sonra, reaksiyon tamamen kararlı bir çözelti içinde bile sınırlı bir ölçekte ilerleyebileceğinden, belirli miktarda tortu ortaya çıkabilir.

3.5. İndirgeyici Ajan Verimliliği

Bir mol ya da gram kaplama için tüketilen indirgeyici madde miktarı (mol ya da gram), indirgeyici madde verimliliği faktörleri ile belirtilmektedir. Nikelin hipofosfitle ve bakırın formaldehitte indirgenmesinde olduğu gibi bir mol metali indirmek için iki mol ihtiyaç duyulan bir indirgeyici ajanın indirgenme reaksiyonuna göre gerekli miktarı meydana gelen yan reaksiyonların bir sonucu olarak gerçek akımsız kaplama proseslerinde aşılır. Yani indirgenme reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli olan indirgeyiciden bir miktar fazla kullanılmaktadır [28].

3.6. Akımsız Metal Kaplamaların Pratik Uygulamaları

Kimyasal biriktirme metoduyla elde edilen kaplamalar iki gruba ayrılabilir. Plastiklerin metalik dekorasyonu için, ince bir metal katman (0,3-1 μm) dielektrik bir yüzeye kimyasal olarak biriktirilir ve kaplama kalınlığı elektrolit kaplama ile arttırılabilir [5]. Bu durumda, kimyasal olarak biriktirilmiş kaplamaların özellikleri ve metalin doğası çok önemli değildir, burada mühim olan nokta kompaktlığı ve metal katmanın yapışabilmesini sağlamak ve elektriksel iletkenliği oluşturmaktır. Alt katman olarak kimyasal yöntemle oluşturulan kaplamanın seçiminde prosesin kolaylığı ve maliyeti en önemli hususlardır. Bu amaç için, nikel ve bakır kaplamalar kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplama banyoları daha kararlı ve akımsız bakır kaplama banyoları kompozisyonları daha kolay olduğundan nikel daha çok tercih edilmektedir [5].

Bir kaplamanın iletken olmayan yüzeye yapışması esasen yüzeyin durumu ile belirlenirken, metalin (en azından nikel ve bakır için) yapısının genellikle yapışma üzerinde sadece hafif bir etkisi vardır. Bakır kaplamalar yüksek iletkenliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bakır bir alt katman baskılı devre kartlarından kullanılmaktadır [29].

Kimyasal olarak başlatılıp, bitirilen kaplamalar ise daha kalın kaplamalardır ve mekaniksel, elektriksel ve manyetik özellikleri için kullanılırlar. Metal ürünler üzerine en yaygın uygulanan kaplamalar Ni – P ve Ni – B kaplamalardır. Bakır kaplamalar 20-30 μm kalınlıkta çok iyi süneklik ve elektriksel iletkenlik gösterdiklerinden dolayı plastikler üzerine kaplanırlar [29].

Kobalt kaplamalar ve alaşımları spesifik manyetik özelliklerinden dolayı kaplanırken, gümüş ve altın kaplamalar ise inertliklerinden, elektriksel iletkenlikler ve optik özelliklerinden dolayı uygulanırlar [30].

Akımsız kaplamalarda kullanılan çözeltiler bir kere (çözeltideki herhangi bir bileşenin büyük bir kısmı tükenene ve kaplama hızı sert bir şekilde düşene kadar) ya da tükenen

bileşenleri ekleyerek uzun süreli bir şekilde kullanılabilir. Uzun süre çözeltinin kullanılması kaplama atıkların miktarını azaltır ve daha yüksek bir iş gücü verimliliği sağlar; ancak aynı zamanda kaplama çözeltilerinde daha zor şartlar getirir: kaplama çözeltileri kararlı olmalıdır ve parametreleri zamanla değişkenlik göstermemelidir. Ayrıca, özel ekipmanlar çözeltinin kompozisyonun kontrol etme ve belirlemek için gereklidir. Bundan dolayı çözeltilerin uzun süre kullanılması sadece büyük hacimde gerçekleştirilen üretim proseslerinde uygulanmaktadır.

Kullan at çözeltiler daha yönlüdür ancak daha maliyetli ve düşük verimlidir. Kullan at metod kaplama çözeltilerinde temel bileşenlerin tamamının (öncelikle metal iyonunun) tüketilmesi ve basit kompozisyonlarda elde edilmesi durumunda verimi biraz daha artırabilir.

Akımsız kaplama çözeltisinin bileşenleri öncelikle metal iyonları olmak üzere toksittir ve çevreyi kirletici özellikler taşıdıklarından dolayı harcanmış kaplama çözeltilerinden metallerin geri kazanımı için birçok teknik geliştirilmiştir. Diğer değerli çözelti bileşenler de (ligandlar gibi) geri kazanılabilir [31].

Akımsız kaplamalar özel bir ekipmana ihtiyaç duymamaktadırlar. Kaplama çözeltilerinde kullanılan tank kimyasal olarak çözeltiye karşı inert olmalı ve astarı metalin kaplanmasını katalize etmemelidir. Bazı tanklar kimyasal olarak kararlı olan plastiklerden yapılırken, bazıları ise paslanmaz çelik ve titanyum gibi metallere yapılmaktadır. Tankın duvarlarına olası bir kaplamanın önüne geçebilmek için, tankların yüzeylerine özel bir akım kaynağı kullanılarak pozitif potansiyel uygulanmaktadır (anodik koruma) [32].

3.7. Otokatalitik Metal İyon İndirgenmesi Mekanizması

Otokatalitik metal iyon indirgeme prosesi birçok aşamayı içeren oldukça karmaşık bir yapıdadır ve mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır. Günümüzde, katalitik sürecin sadece temel aşamaları hakkında doğru bir tanımlama yapmak mümkündür. İndirgeme reaksiyonunun metal-katalizör yüzeyi üzerindeki lokalizasyonu

(katalizörün sebebi) genellikle işlemin bir veya daha fazla aşaması için bir katalitik yüzeyin gerekliliğine atfedilir [33]. Daha önceki açıklamalara göre, katalizör katalitik bir yüzey üzerinde elde edilen ve metal iyonlarının indirgendiği ara bir üründür. Birincisi, atomik hidrojen ve daha sonra, negatif bir hidrojen iyon hidrürün böyle ürünler olduğu düşünülmüştür. Ara hidrür ürünü ile oluşturulan bir reaksiyon şeması nikel ve bakır kaplama işlemlerinde gözlemlenen ilişkilerin iyi bir açıklamasını verir. Ancak, hidrür iyonlarının proses süresince gerçekleştiğine dair doğrudan bir kanıt yoktur. Ayrıca, hidrojen içeren güçlü indirgeyicilerin reaksiyonları sadece hidrür teorisi ile açıklanabilmektedir.

Bu süreçlerde kataliz nedenlerinin daha çok yönlü bir açıklaması, elektrokimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. İndirgeme ajanlarının katalizör yüzeyi üzerinde anodik olarak oksitlendiği ve elde edilen elektronların katodik olarak indirgenmiş metal iyonlarına aktarıldığı ileri sürülmektedir. Katalitik süreç iki eşzamanlı ve karşılıklı denkleşen elektrokimyasal reaksiyonları içerir. Katalitik proseslerin bu açıklamasında, elektronlar aktif ara ürünlerdir. Ancak, elektronlar temel olarak geleneksel reaksiyonların ara ürünlerinden farklıdır. Kütle taşınımı olmadan katalistler kolayca transfer olurlar ve bunun sebebi diğer tüm mekanizmaların tersine kimyasal mekanizma olarak adlandırılan katalist reaksiyon ürünler arasında doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir.

Metal yüzeyinde, indirgeyicinin anodik oksidasyonu:



Metal iyonlarının katodik reaksiyonlar



Bu reaksiyonlar aynı anda gerçekleşir, her iki elektrokimyasal reaksiyonun oranlarının eşit olduğu, metal katalizörün bir karışık potansiyel E_m 'e sahip olduğu, elektrokimyasal kaplama katalitik sisteminde bir kararlı durum elde edilir. Bu potansiyelin büyüklüğü, indirgeyicinin ve metalin denge potansiyelleri E_c arasındadır.

Katalitik metal biriktirme reaksiyonlarının elektrokimyasal çalışmaları, elektrokimyasal mekanizmanın, tüm elektrokimyasal kaplama sistemlerinde pratik olarak gerçekleştirildiğini göstermiştir.

Aynı zamanda, sürecin genellikle çok basit olmadığı ortaya çıktı. Aynı anda meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonların genellikle kinetik olarak bağımsız kalmayarak birbirlerini etkiledikleri anlaşılmaktadır. Örneğin, bakır iyon indirgenmesi formaldehitin anodik oksidasyonu ile birlikte artar [34]. Nikel iyonlarının katodik indirgenmesi ve akımsız nikel kaplama çözeltilerindeki hipofosfitin anodik oksidasyonu, bu elektrokimyasal reaksiyonların ayrı ayrı meydana geldiği durumdan daha hızlıdır [16]. Elektrokimyasal reaksiyonların bu etkileşimi, muhtemelen metal-katalizör yüzeyindeki değişikliklerle ilgilidir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar birbirini engelleyebilir: örneğin, siyanür çözeltilerinden hidrazin ile gümüş iyonlarını indirgemede, bunların oranı Ag-Ag (1) ve redoks sistemlerinden daha düşüktür.

Ele alınan otokatalitik süreçlerin çoğunun elektrokimyasal doğası, araştırmalarında elektrokimyasal yöntemler uygulamamıza olanak sağlamaktadır. Ancak, anodik ve katodik süreçleri ayırmadan, tüm akımsız kaplama sistemine uygulanmalıdır. Uygun bir yöntem polarizasyon direncinin ölçümüne dayanmaktadır. Polarizasyon direnci prosesin mekanizması hakkında bilgi sağlayabilir ve metal biriktirme oranını ölçmek için kullanılabilir (hem laboratuvar da hem de endüstride). Polarizasyon direnci R_p , i proses hızı ile ters orantılıdır [35]:

$$i = \frac{b_a b_c}{R_p (b_a + b_c)} \quad (3.4)$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{t=0} \quad (3.5)$$

b_a ve b_c Tafel denklem katsayıları ($b \approx 1/\alpha n f$), α transfer katsayısı, n bir molekül reaktantta reaksiyonda yer alan elektron sayısı ve $f = F/RT$ ($F = \text{Faraday sayısı}$)'dır.

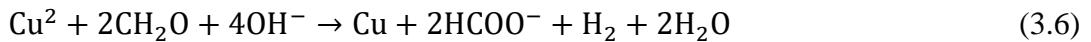
Otokatalitik metal indirgeme reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyon olarak ilerlemeyebilir. Bunlar: (a) metal ve hidrojenin dekompozisyonuyla oluşan metal hidrür ara ürünler (bor hidür tarafından bakırın indirgenmesi) ve (b) yüzeyde metal oksitlerin birikmesine sebep olan metal kompleksinin hidrolizi (tartarat tarafından gümüşün indirgenmesi) [36].

3.8. Akımsız Metal Kaplama Uygulamaları

3.8.1. Bakır kaplamalar

Bakır kaplamalar çeşitli indirgeyiciler kullanılarak biriktirilebilmesine rağmen sadece formaldehit bakır kaplama çözeltileri pratik öneme sahiptir. Formaldehit ile bakır iyonlarının otokatalitik indirgenmesi alkali çözeltilerde (pH = 11-14) oda sıcaklığında meydana gelir, burada bakır iyonları bir bileşiğe (kompleks) bağlı olmalıdır. Akımsız bakır kaplama çözeltileri için uygun Cu^{+2} ligandları polihidroksi bileşikler ve tersiyer amin grubu ve hidroksi gruplarına (hidroksiaminler, EDTA ve diğerleri) sahip bileşiklerdir. Pratikte, tartarat, EDTA ve tetraoksipropiletil etilendiamin en sık kullanılır.

Bakır kaplama sırasında, ana indirgenme reaksiyonu ile birlikte, Cannizzaro reaksiyonunda formaldehit tüketilir ve 1 mol bakırın biriktirilmesi için toplamda 3 ila 6 mol CH_2O tüketilir [37].



Bakır kaplama sırasında, Cannizzaro reaksiyonu dahil olmak üzere çok alkali kullanılır. OH^- tüketimi aşağıdaki denkleme göre belirlenebilir (madde miktarları mol cinsinden):



Tablo 3.2. Akımsız bakır kaplama çözeltilerine örnekler [5].

Bileşen (g/l) ve Parametreler	Çözeltiler		
	A	B	C
CuSO ₄ ·H ₂ O	7	15	15
K-Na tartarat	25		
Na ₂ EDTA		30	45
NaOH	4.5	10	10
Formaldehit (%40) ml/l	25	20	10
Katkılar*	2	1-0.005 2-0.03	1-0.03 2-0.05
pH	12.2-12.5	12.7	12.6
Sıcaklık, °C	20	20	70
Biriktirme hızı µm/h	0.4-0.5	2	3

* Çözelti A: NiCl₂·6H₂O; Çözelti B: soydum diethyldithiocarbamate, K₄Fe(CN)₆; Çözelti C: 2.2'-dipyridyl, polyethylene glycol (MW=600).

Tamamen kararlı ve uzun kullanım (işletme) için uygun olan çeşitli bakır kaplama çözeltileri (örn. Tablo 3.2'de B çözeltisi) geliştirilmiştir. Üç tür akımsız bakır kaplama çözeltisi literatürde ayırt edilmiştir: (a) düşük biriktirme hız çözeltileri (0.5 – 1.0 µm/sa), alt katman bakır biriktirme için uygun; (b) 4 ila 5 µm/sa biriktirme hızına sahip çözeltiler (yani daha yüksek otokatalitik etki sergileyen); ve (c) yüksek derecede sünek ve dayanıklı bakır kaplamaların biriktirilmesi için çözeltiler (örn. Tablo 3.2'deki C çözeltisi). Tüm bu çözeltiler, aslında aynı bileşime sahiptir ve çoğunlukla katkı maddeleri ile farklılık gösterirler. Ayrıca, baskı devre kartlarının üretiminde kullanılan yüksek sünek kaplamalar daha yüksek sıcaklıklarda (>40°C) ve nispeten düşük bakır biriktirme hızlarında elde edilir [5].

3.8.2. Kobalt, demir ve kalay kaplama

Kobaltın biriktirilmesi nikelinkine benzer, aynı indirgeyiciler (hipofosfit, bor hidrür ve türevleri) kullanılır ve indirgeme ilişkileri benzerdir [5]. Kobaltın indirgenmesi daha zordur ve kobalt biriktirme hızı nikelinkinden daha düşüktür; kobaltın asit çözeltilerinden biriktirilmesinin çok zor olduğu dikkate alınmalıdır. Elde edilen Co – P ve Co – B kaplamalar manyetik özelliklerinden dolayı özellikle ilgi çekicidir.

Akımsız demir kaplama daha zordur ve Fe iyonlarının tartarat ile kompleks oluşturduğu ve NaBH₄'ün indirgeyici olarak kullanıldığı sadece bir tane yeterince etkili demir kaplama çözeltisi bilinmektedir. Fe – B kaplamalar (yaklaşık %6 B), 40°C

sıcaklıkta bir alkali çözeltide (pH 12) ve 2 µm/sa biriktirme hızında elde edilmiştir [38].

Otokatalitik kalay biriktirme işlemini gerçekleştirmek oldukça zordur. Yeterince etkili kalay biriktirme yöntemi, bir alkali ortamda kalay (II) disproporsiyonlaşma reaksiyonuna dayanmaktadır. 80 ila 90 °C'de 1 ila 5M NaOH çözeltisinde saatte birkaç mikrometre biriktirme hızı elde etmek mümkündür.

3.8.3. Değerli metallerin kaplanması

Akımsız gümüş kaplama en eski akımsız metal kaplama işlemidir; ancak günümüzde performansı bakır ve nikel kaplamanın gerisinde kalmaktadır [27]. Kararsız tek kullanımlık amonyak gümüş kaplama çözeltileri (indirgeyici olarak glikoz, tartarat, formaldehit vs. ile) genellikle kullanılır. Bu çözeltilerden elde edilen kaplamaların kalınlığı büyük değildir (<1 µm). Bu kararsız çözümler aerosol sprey için daha uygundur.

40 ila 50 °C sıcaklıkta, 3 ila 4 µm/sa biriktirme hızına sahip, indirgeyici olarak siyanür Ag(I) kompleksi ve aminoboranlar ya da hidrazin kullanılarak daha etkili akımsız gümüş kaplama çözeltileri geliştirilmiştir ve stabilizör kullanıldığında bu çözeltiler oldukça kararlıdır. Yeterince kararlı akımsız gümüş kaplama çözeltileri, indirgeyici olarak Co(II) bileşikleri gibi metal iyonları kullanılarak elde edilebilir.

Altın kaplamalar çeşitli indirgeyiciler kullanılarak biriktirilebilir, ancak çözeltiler genellikle kararsızdır. Yeterince kararlı çözeltiler indirgeyici olarak borohidrit ya da DMAB ile kararlı altın siyanür kompleksi kullanılarak geliştirilmiştir [39]. 70 ila 78°C sıcaklıklarda, katman biriktirme hızı 5 A/sa'a ulaşır ve yeterli saflıkta altın kaplamalar elde edilir.

İnce altın kaplamalar aerosol sprey yöntemiyle plastikler üzerinde biriktirilebilir: aminler içeren altın kompleksleri ve indirgeyici olarak hidrazin kullanılarak nispeten kalın kaplama (0.4µm/dk kadar yüksek biriktirme hızı) elde edilebilir [40].

Paladyum kaplamaları alkali çözeltilerde indirgeyici olarak hipofosfit kullanılarak kolaylıkla biriktirilebilir, burada Pd^{+2} iyonları amonyak, EDTA ya da etilendiamin ile kompleks oluşturur. Paladyum kaplama 40 ila 50 °C'de gerçekleştirilir, Pd – P (ağ. %4 ila 8 P) kaplamanın biriktirme hızı 2 ila 5 $\mu\text{m}/\text{sa}$ aralığındadır [41].

Platin, rutenyum ve rodyum kaplamalar indirgeyici olarak borohidrit ya da hidrazin kullanılarak biriktirilebilir. Kararlı bir çözelti içerisindeki proses hızı düşüktür (0.5 ila 2 $\mu\text{m}/\text{sa}$) [41].

3.8.4. Metal alaşımlarının kaplanması

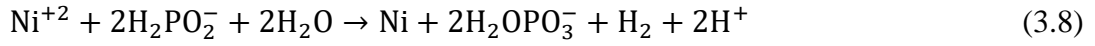
İki veya daha çok metal içeren farklı niteliksel kompozisyonda yaklaşık elli kaplama biriktirilebilir. Nikel ve kobalt kaplamalara bakır, demir, çinko, kalay, renyum, tungsten, molibden, mangan, talyum ve platin grubu metaller ve bakır kaplamalara nikel, kobalt, kalay, çinko, kadmiyum, antimon, bismut, kurşun ve altın katkılanabilir.

Metal alaşımlarının akımsız olarak biriktirilmesinde, elektrolitik kaplama yöntemiyle alaşım biriktirmedeki termodinamik ilişkiler geçerlidir. Krom ve mangan gibi indirgemesi zor metallerin kaplama içerisine sokulmasının zor olduğu açıktır. Ayrıca, kimyasal indirgeme durumunda metallerin katalitik özellikleri belirgin hale gelir. Metal katalitik veya en azından indirgeyicinin oksidasyonuna göre inert olduğunda nikel, bakır ve benzeri kaplamalar içerisine büyük miktarda ek metal katkılanabilir. Alaşım içerisindeki metal-katalizör miktarı %100'e kadar yüksek olabilir, katalitik olarak inert metallerin oranı %50'ye kadar çıkabilir ve metal-inhibitör oranı sadece %10 ila %20 olabilir. Daha düşük katalitik olarak aktif metal katkılı olduğunda biriktirme hızı azalır [5].

3.8.5. Nikel kaplamalar

İndirgeyici olarak hipofosfitin kullanıldığı akımsız nikel kaplama en popüler işlemdir [5]. Hipofosfit ile otokatalitik nikel iyon indirgenmesi hem asidik hem de alkali çözeltilerde meydana gelir. Yüksek kaplama kalitesine sahip kararlı bir çözelti

içerisinde biriktirme oranı 20 ila 25 $\mu\text{m/sa}$ kadar yüksek olabilir. Bu işlem yaklaşık 90°C gibi nispeten yüksek bir sıcaklık gerektirir. Çünkü, indirgenme reaksiyonunda hidrojen iyonları oluştuğundan, kararlı hal işlemi sağlamak için çözeltinin yüksek bir tamponlama kapasitesi gereklidir.



Bu nedenle, çözeltilere asetat, sitrat, propiyonat, glikolat, laktat veya aminoasetat eklenir; bu maddeler tamponlama ile birlikte nikel iyonları ile kompleksler oluşturabilir. Ni^{+2} iyonlarının bir komplekse bağlanması alkali çözeltilerde gereklidir (burada, sitrat ve aminoasetatın yanı sıra amonyak ve pirofosfat ilave edilebilir). Üstelik bu tür bir bağlanma asidik çözeltilerde arzu edilir, çünkü serbest nikel iyonları reaksiyon ürünleriyle (yani fosfat) bileşik oluşturarak çökebilir ve çözeltinin kullanımını engeller.

BÖLÜM 4. AKIMSIZ NİKEL FOSFOR KAPLAMALAR

Akımsız nikel fosfor (Ni – P) kaplamalar bir kaplama çözeltisinde otokatalitik kaplama prosesi yardımıyla nikel iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle elde edilirler[26]. Akımsız kaplama prosesleri ilk kez Brenner ve Riddell tarafından geliştirilmiş ve 1950’de patentlenmiştir [42]. Akımsız Ni – P kaplamaların keşfini takip eden yıllarda, konsantre korozyif çözeltiler taşıyan tankerlerin iç kısımlarında tankerlerin servis ömürlerini artırmak için başarılı bir şekilde kullanılmışlardır.

Akımsız Ni – P kaplamaların eşsiz malzeme özelliklerinin anlaşılması ve geliştirilmesi için uzun yıllar boyunca çeşitli araştırmalar yapılmakta ve özellikle koruyucu ve fonksiyonel kaplamalar olmak üzere endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Lehimlenebilirlik, aşınma, korozyon ve manyetik özellikler gibi malzeme özelliklerinin geliştirilmesi adına kaplama ve ısıl işlem uygulamalara ön plana çıkmaktadır [16]. Akımsız Ni – P kaplamalardan yararlanan başlıca endüstriler arasında kimya, petrol ve gaz, otomotiv, elektronik ve havacılık endüstrileri bulunmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan Ni – P kaplamalar uygulama alanındaki görevine göre ağ. %3-14 P içerebilen farklı fosfor oranlarında üretilmektedir. Fosfor ve nikelin başlıca temel özellikleri Tablo 4.1.’de verilmiştir.

Akımsız Ni – P kaplamaların mikroyapısal karakteristikleri arasındaki fark malzeme özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir ve termal işlem (ısıl işlem) sırasındaki kaplamaların kristalizasyon ve faz dönüşüm davranışına bağlıdır. Ayrıca, kristalizasyon ve faz dönüşümü davranışını fosfor miktarı, ısıtma rejimi ve ısıl işlem sıcaklığı gibi alaşım kompozisyonuna ve ısıl işlem koşulları belirlemektedir. Sonuç olarak akımsız Ni – P kaplamaların kristalizasyon ve faz dönüşümü davranışları ve bu davranışları etkileyen faktörler arasındaki ilişki hedeflenen uygulama için spesifik malzeme özelliklerinin dizaynını optimize etmek için büyük bir önem arz etmektedir. Ancak, daha önceki birçok araştırmanın konusu olmasına rağmen, akımsız Ni – P

kaplamaların mikroyapı ve malzeme özelliklerini etkileyen faktörler, kristalleşme ve faz dönüşüm davranışları ile ilgili çelişkili sonuçlar olduğu görülmektedir. Bu farklılıklara büyük olasılıkla kaplama koşulları, altlık malzemesinin özellikleri, test ve ölçüm teknikleri gibi birçok ilgili faktör neden olmaktadır.

Tablo 4.1. Fosfor ve nikelin temel özellikleri [43].

Özellik	Fosfor	Nikel
Kimyasal sembolü	P	Ni
Atom numarası	15	28
Atom ağırlığı	30,9738	58,6934
Atom yarıçapı (pm)	93	24,6
Orbitalleri*	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ⁸ 4s ²
En yaygın hali	P ₄	Ni
Malzeme türü	Metalik olmayan	Metalik
Kristal yapısı	Basit Kübik	Yüzey merkezli kübik
25 °C'deki yoğunluğu (kg.m ⁻³)	1820	8902
Ergime ve kaynama noktaları (°C)	44 ve 280	1453 ve 2732
25 °C'deki elektriksel iletkenliği (Ohm ⁻¹ .m ⁻¹)	1,00x10 ⁻⁹	1,43x10 ⁷
25 °C'deki termal iletkenliği ((W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,235	90,7

*[Ne] = 1s²2s²2p⁶, [Ar] = [Ne]3s²3p⁶.

4.1. Akımsız Nikel-Fosfor Kaplamaların Genel Özellikleri

Akımsız nikel kaplamalar sodyum hipofosfitin nikel iyonları indirgemesiyle gerçekleşen katalitik bir reaksiyon ile elde edilirler. Akımsız Ni – P kaplamalar genellikle 4,5-5 pH'a sahip asidik banyolardan elde edilir ve kaplamaların gerçekleştirildiği sıcaklık ise 85-95°C'dir. Kaplama banyolarının parametrelerine bağlı olarak ağırlıkça %3-14 arasında değişkenlik gösteren bir fosfor içeriğine

sahiptirler. Kaplama bünyesindeki fosfor miktarı, kaplamaların hem ısıl işlem öncesi hem de ısıl işlem sonrası kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Akımsız Ni – P kaplamalar nikel ve fosfor elementlerinin yanı sıra eser miktarlarda karbon (%0,04), oksijen (%0,0023) azot (%0,0005) ve hidrojen (%0,0016) de içermektedirler [43].

Akımlı nikel kaplamaların kristal yapısına karşı akımsız Ni – P kaplamalar mikrokristalin ya da amorf bir yapıya sahiplerdir. Kaplamaların yoğunlukları fosfor içeriğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yoğunluktaki genel eğilim fosfor içeriğinin artmasıyla azalma yönündedir. Örneğin, ağı. %3 P içeren bir Ni – P kaplamanın yoğunluğu $8,25 \text{ g/cm}^3$ iken; fosfor içeriği ağı. %8,5 olduğunda $7,92 \text{ g/cm}^3$ 'lük bir yoğunluğa düşmektedir [44]. Kaplamaların ergime sıcaklıkları da kaplama bünyesindeki fosfor oranından etkilenmektedir. Saf nikelin ergime sıcaklığı $1453 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerdeyken fosfor oranının artmasıyla bu sıcaklık düşmekte ve ağı. %7-9 P içeren kaplamaların ergime sıcaklıkları $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [43].

Akımsız nikel kaplamaların altlığa yapışmaları ısıl işlem sayesinde mükemmel yakındır. Bu durum genellikle ısıl işlem sırasında altlık ile kaplama arasında difüzyon ile oluşmakta olan kimyasal olarak bağlanmalarından dolayıdır. Kaplama sonrası ısıl işlem veya $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde kurutma işlemi yapmak yapışma mukavemetinin artırmasının yanı sıra, kaplama öncesinde çeşitli altlıklara uygun ve optimum şartlarda ön işlem uygulanması da optimum yapışmayı sağlamak için önemlidir [45].

Akımsız nikel kaplamalar $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kaplama banyolarından oda sıcaklığına soğutulduklarında yaklaşık %0,1'lik bir büzölmeye maruz kalırlar. Kaplamadaki kalıntı gerilim yoğunluğu, kaplama prosesi değişkenlerine, kaplama kalınlığına ve yapısında ve altlığın özelliğine (örneğin altlığın termal genleşme katsayısı) bağlıdır. Kaplamada meydana gelen gerilim çekme veya basma şeklinde görülebilir. Akımsız nikel kaplamalar için yayınlanmış gerilim verileri bir rehber olarak ele alınabilir. Alüminyum ve bronz altlıklar üzerine kaplanmış akımsız nikel kaplamaları ele almıştır ve yüksek genleşme katsayılarından dolayı gerilim basma eğilimindedir. Buna karşılık

düşük genleşme katsayısına sahip olan titanyum ve berilyum gibi altlıklardaki akımsız nikel kaplamalarda görülen gerilim türü çekme şeklindedir [43].

Akımsız nikel kaplamalardaki fosfor oranı, kaplamanın diğer birçok özelliğini etkilediği gibi iç gerilimde de büyük rol oynamaktadır. Fosfor oranı arttıkça kaplamalardaki çekme gerilimi azalmakta ve basma gerilimi artmaktadır. Ayrıca, ısı işlem prosesi akımsız nikel kaplamaların iç gerilimi etkileyen bir başka faktördür. Örneğin; çelik altlık üzerine ağ. %8 P içeren Ni – P kaplama kaplandığında çekme gerilimi 24 MPa'dan ısı işlem ile birlikte 29 MPa'ya yükselirken, alüminyum altlığa kaplandığında basma gerilimi 84 MPa'da 131 MPa metrebesine ulaşmaktadır. Yüksek çekme gerilimi soyulma, çatlama, kabarma, yüksek mukavemetli çeliklerin yorulma ömrünün kısılmasına ve muhtemelen gözeneklilik ve gerilim korozyonunun artmasına neden olabilir. Basma gerilimi ise kaplamanın yapışma mukavemetini artırarak geliştirilebilir. Akımsız nikel kaplamalar nispeten düşük sünekliğe sahiptir. Bundan dolayı kaplamanın yapışmasını ve bütünlüğünü arttırmak için hafif bir basma gerilimine sahip olması istenir [46].

Akımsız nikel kaplamaların sünekliği düşüktür ve uzaması %10-15'lik uzama gösterebilen akımlı nikel kaplamalar ile karşılaştırıldıklarında çok düşüktür ve ortalama %0,5-1,5'lük bir uzaman göstermektedirler. Genellikle sünekliğin düşmesi sertliğin artmasıyla ilişkilidir. Kaplamalara uygulanan ısı işlem prosesi en yüksek sertliği yakalamak adına yapıldığından süneklikleri minimum olmaktadır. Isıl işlem uygulanmamış kaplamalarda fosfor oranı arttıkça süneklikleri artmaktadır. Ancak yüksek fosfor içeren Ni – P kaplamalar 750 °C'de ısı işlem uygulandıklarında süneklikleri önemli derece azalmaktadır [43].

Isıl işlem uygulanmış akımsız Ni – P kaplamalar özellikle yağlayıcı kullanıldığında ve yüzey sıcaklığı 300 °C'nin altında olduğu durumlarda iyi bir aşınma direnci göstermektedirler [47]. Aşınma direnci kaplamalara uygulanan ısı işlem sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış akımsız Ni – P kaplamaların sürtünme katsayıları birbirine çok yakındır. Klorlu parafinin kullanıldığı

bir yağlayıcı ortamda iki metalin olduğu bir sistem elde edilen sürtünme katsayıları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Klorlu parafinin yağlayıcı olarak kullanıldığı metal-metal aşınma sistemlerinde sürtünme katsayıları [43].

Metal – Metal	Sürtünme Katsayısı (μ)
Krom – Çelik	0,20
Nikel – Çelik	0,20
Akımsız nikel – Çelik	0,26
Nikel – Nikel	Sürtünme yapışması
Akımsız nikel – Nikel	0,25

Akımsız nikel kaplamalar bir bariyer tabaka olarak görevi görerek altlık malzemesinin korozyon direncini artırır ve bundan dolayı kaplamanın homojenliği malzemenin korozyon direnci üzerinde büyük bir etkisi vardır. Akımsız kaplamanın korozyon direnci fosfor oranına ve altlık malzemeye uygulanan ön işlemin kalitesi, kaplama banyosunun çalışma koşullarıyla kompozisyonundan etkilenen kaplamanın bütünlüğüne bağlıdır. Genel olarak 400 °C'de uygulanan ısıtma işlemi kaplamalarda mikroçatlaklar oluşturduğundan dolayı kaplamaların ısıtma işlemi direnci düşüktür. Ancak 700 °C'de çelik altlıklar üzerine yapılan akımsız Ni – P kaplamaların oluşturdukları geniş intermetalik difüzyon katmanı sayesinde korozyon dirençlerinin geliştiği görülmüştür [43].

Akımsız nikel ile kaplanmış yüksek mukavemetli çeliklerin kırılma mukavemeti düşmektedir. Örneğin yüksek mukavemetli H-11 çeliği (1790 – 1930 MPa) akımsız nikel ile kaplandığından kırılma sınırı %34 düşmektedir. Isıtma işlemi görmüş kaplamalarda kırılma mukavemeti ısıtma işlemi görmemiş kaplamalara göre yüksektir. 1 saatlik bir sürede 400 °C'de ısıtma işlemi görmüş H-11 çeliğinin kırılma sınırı %40'tır [43].

Akımsız Ni – P kaplamaların elektriksel dirençleri bünyelerindeki fosfor miktarı arttıkça artmaktadır. Isıl işlem ile birlikte bu direnç azalmaktadır. Ancak; ısıl işlem ile birlikte amorf yapının kristalin yapıya dönüşmesiyle elektriksel dirençte meydana gelen artış oluşan intermetalik fazlardan dolayı sınırlanmakta ve akımlı nikel kaplamalar gibi çok iyi bir iletkenlik gösterememektedirler. Ni – P kaplamaların manyetik özellikleri de fosfor içeriği ile farklılıklar göstermektedir. Bünyesinde ağ. %8'den fazla P içeren akımsız nikel kaplamalar manyetik özellik göstermemektedirler. Isıl işlem prosesi kaplamaların manyetik özelliklerini artırmaktadır [48].

Isıl işlem prosesi ile birlikte akımsız Ni-P kaplamaların sertlikleri içerdikleri fosfor oranına değişmekle beraber bir artış göstermektedir. 200 °C ve üstünde Ni-P kaplamalarda Ni₃P intermetalik fazı ortaya çıkmaktadır. Katmanlı yapıya sahip olan kaplamalar ısıl işlem ısısında yükselme ile artan şekilde aglomere olan çökelti (Ni₃P) tarafından kademeli olarak yer değiştirir. Çökeltinin sertlik üzerindeki birincil etkisi, kaplamanın hacminde bir miktar daralma ile birleşen sertleştirmedir (maksimum 400 °C'de) [49].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Yüzey Hazırlama

Akımsız nikel kaplama prosesinde, altlık malzemenin yüzey özelliği, kaplama ile altlık arasındaki yapışma mukavemetini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Bu yüzden kaplanacak numuneler kaplama banyosuna daldırılmadan önce yüzey temizliği yapılması kaplama işleminden maksimum verim elde etme açısından çok önemlidir. Yüzey temizleme uygulamaları sırasında kullanılan alkali temizleme aşamalarının hedefi yağların giderilmesi, asidik temizleme aşamalarının hedefi ise oksitlerin giderilmesi ve yüzeyin aktifleştirilmesidir. Her temizleme adımının gerçekleştirilmesinin ardından numuneler bol suyla durulanmalıdır. Akımsız nikel kaplama uygulamalarında yüzey hazırlama işleminin çok önemli olmasının bir nedeni ise, kaplamanın gözenekliliğini üzerine olan etkisidir. İyi hazırlanmamış bir altlığın yüzeyinde bulunan kalıntılar akımsız nikelin gözenekliliğini artırarak birikmeye engel olacak pasif noktalar oluşturabilmektedir. Akımsız nikel, birbirinden farklı metalik ve metalik olmayan altlıkların üzerine kaplanabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, yüzey temizleme ve kaplama öncesi yapılacak işlemler için tek bir genel yaklaşım seçmek çok zordur. Altlık malzemesinin yüzey özelliklerine özel prosedürler gerekebilmektedir.

Alüminyum altlık malzemesi açık atmosfere veya sulu bir çözeltiliye temas ettiğinde, yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşmaktadır. Akımsız nikel kaplamalarda altlık ile kaplama arasındaki yapışma mukavemetini iyileştirmek için, akımsız kaplama öncesi alüminyum altlıkların yüzeyinde oluşan alüminyum oksit tabakasının kaldırılması ve oldukça aktif olan alüminyum yüzeyinin yeniden oksitlenmesi önlenmelidir. Bu sebepten dolayı kaplama öncesi alüminyum alaşımların yüzeyine zinkatlama yapılmaktadır. Akımsız nikelin altlığa yapışmasını arttırmak için

alüminyum yüzeyinde oluşturulan çinko tabakası olabildiği kadar ince olmalıdır. Zinkatlama işleminde, alüminyum altlığın yüzeyinde alkalın zinkat çözeltisinde bulunan çinkonun alüminyum ile yer değiştirerek yüzeyde çinko tabakası oluşturmasıdır. Zinkatlama işlemi, hem akımsız nikel kaplamanın yapışkanlığı açısından hem de çinko kaplı alüminyum yüzeylerde akımsız kaplamanın başlama mekanizması açısından çok büyük önem taşımaktadır. Çinko tabakası asidik kaplama çözeltisi içerisinde çözünerek, alüminyum yüzeyi Ni ile kaplayarak otokatalitik kaplama prosesini başlatır.

Akımsız nikel kaplama çalışmalarında altlık malzemesi olarak 6XXX serisi alüminyum kullanılmıştır. 50 mm× 30 mm× 2 mm boyutlarında kesilen altlıklar, 1200 SiC seviyesine kadar zımparalandıktan sonra 3 mikronluk elmas pasta ile yüzeyleri parlatılmıştır. Kaplama öncesi altlıklar alkali ve asidik temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Alkali temizleme için NaOH-H₂O bileşimden oluşan bir çözelti kullanılırken, asidik temizleme için ise hacimce %40 HCl-%60 H₂O konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır. Her temizleme kademesinde numuneler saf su ile bolca yıkanmıştır. Yüzey temizliği yapılmış alüminyum altlıklar bekletilmeksizin hızla bir zinkat banyosuna daldırılmıştır. Tüm altlıklar kaplama öncesi ticari zinkat çözeltisine (Eser Kimya'dan tedarik edilmiştir) daldırma yöntemi ile iki adımlı zinkatlama işlemine tabi tutulmuştur.

5.2. Akımsız Nikel Kaplama

Akımsız Ni-P kaplamalarda morfoloji, sertlik, triboloji ve korozyon özellikleri üzerine NaPO₂H₂ (sodyum hipofosfit) oranı, sıcaklık ve kaplama süresinin etkisi incelenmiş olup akımsız kaplama bileşimi ve kaplama parametreleri Tablo 5.1., 5.2. ve 5.3.'de verilmiştir. Daha önceki çalışmalardan elde edilen datalardan hareketle optimum koşullar olarak kaplama süresi, banyo sıcaklığı ve pH değeri sırasıyla 60 dakika, 85 °C ± 0,5 °C ve 5,5 şeklinde tüm kaplamalarda aynı tutulmuştur. Kompozit kaplama çalışmalarında saflığı yüksek kimyasallar kullanılmıştır. Akımsız kaplama banyolarında pH ve sıcaklık çok önem arz ettiğinden, kaplama esnasında sürekli olarak sıcaklık ve pH ölçümü yapılmış olup, pH'ın hızla değişimini engellemek için tampon

çözeltiler kullanılmıştır. Banyo bileşiminde nikel sülfat nikel kaynağı olarak, sodyum asetat ve laktik asit kompleks yapıcı, fosfor kaynağı özelliği yanında indirgeyici olarak da sodyum hipofosfit kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranına etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri	A1	A2	A3	A4	A5
NiSO ₄ .6H ₂ O	28 g/L	28 g/L	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO ₂ H ₂	10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L	50 g/L
C ₂ H ₃ NaO ₂	35 g/L	35 g/L	35 g/L	35 g/L	35 g/L
C ₃ H ₆ O ₃	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	30	30	30	30	30
Sıcaklık (°C)	90	90	90	90	90

Tablo 5.2. Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolarına ait banyo bileşimleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri	B1	B2	B3
NiSO₄.6H₂O	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO₂H₂	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C₂H₃NaO₂	35 g/L	35 g/L	35 g/L
C₃H₆O₃	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (°C)	70	80	90

Tablo 5.3. Ni-P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo bileşenleri	C1	C2	C3
NiSO₄.6H₂O	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO₂H₂	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C₂H₃NaO₂	35 g/L	35 g/L	35 g/L
C₃H₆O₃	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	30	60	90
Sıcaklık (°C)	90	90	90

5.3. Isıl İşlem Çalışmaları

Elde edilen akımsız Ni-P kaplamaların sertlik ve aşınma özelliklerinin daha da geliştirmek için tav fırınında 400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle Ar-%5 H₂ gazı içeren bir tüp fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur.

5.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen akımsız Ni-P kaplamaların morfolojilerinin incelenmesinde JOEL JSM-6600 marka taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılmıştır. Farklı morfolojide gözlenen fazlardan noktasal EDS analizleri alınarak elementel değişimler tespit edilmiştir. Kaplama tabakasının bileşimini ve ısıl işlem sonucu kaplama tabakasında meydana gelen faz değişimlerini tespit etmek için X-ışını kırınım örgüsü analizleri yapılmıştır. X-ışını kırınım örgüleri Rikagu marka D/MAX/2200/PC model cihaz ile elde edilmiştir. X-ışını kırınım örgüleri 1°/dk'lık hızda ve 10-90° aralığında ölçülmüştür.

5.5. Mikrosertlik Çalışmaları

Farklı parametrelerde (NaPO₂H₂ (sodyum hipofosfit) oranı, sıcaklık ve kaplama süresi) üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, metalografik olarak hazırlandıktan sonra LEICA VMHT MOT marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 50 gr yük 15 saniye süreyle uygulanmıştır. Sertlik değerleri 5 ayrı

ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

5.6. Korozyon Çalışmaları

Farklı parametrelerde (NaPO_2H_2 (sodyum hipofosfit) oranı, sıcaklık ve kaplama süresi) üretilen numunelerin korozyon çalışmaları, potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile potansiyostat/galvanostat GAMRY test cihazında yapılmıştır. Korozyon ölçümleri klasik üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücresi içerisinde yapılmış olup, SCE referans elektrot ve bir platin levha (Pt) karşıt elektrot (CE) kullanılarak yapılmıştır. Potansiyodinamik ölçümleri oda sıcaklığında NaCl çözeltisi kullanılarak potansiyelin 1 mV s^{-1} tarama hızında, açık gerilim potansiyeli değerinin $+0,250 \text{ V}$ altı ve üstü aralığında taranmasıyla gerçekleştirilmiştir.

5.7. Tribolojik Çalışmalar

Akımsız kaplama yöntemi ile elde edilen Ni-P kaplamaların aşınma testleri, ball-on-disk yöntemine göre çalışan “gitme-gelme” (reciprocating), “CSM Enstrümanı” aşınma test cihazında kuru sürtünme şartlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yüzeyi aşınma testi öncesi aseton ve saf suyla iyice temizlenip kurutulmuştur. Aşınma deneylerinde karşı aşındırıcı malzeme olarak 10 mm çapında M50 paslanmaz çelik bilye kullanılmıştır. Kuru ortam aşınma deneyleri 1 N yük altında, 0,1 m/s kayma hızında 100 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Akımsız Ni – P Kaplamalar

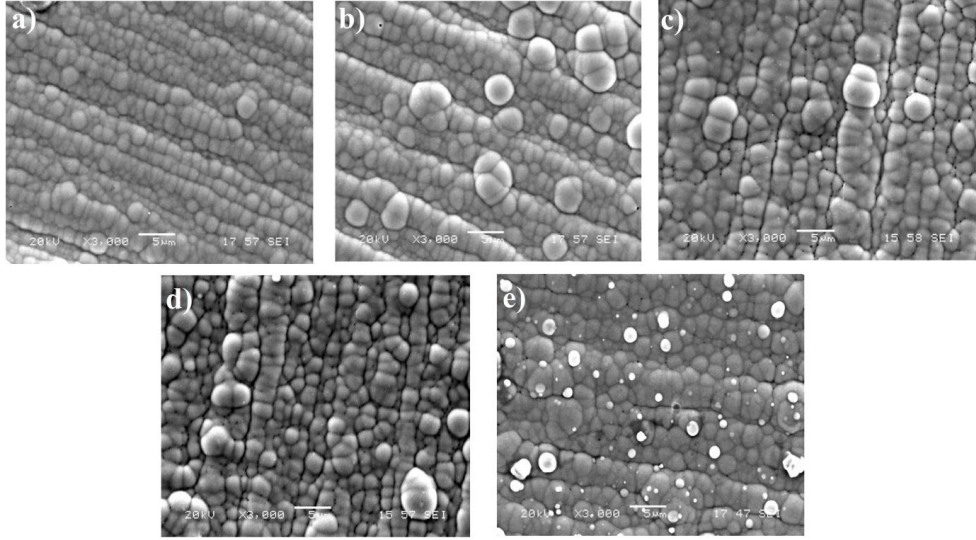
6.1.1. Akımsız Ni – P kaplamaların sodyum hipofosfit oranı etkisi

Akımsız Ni – P kaplamaların NaPO_2H_2 (sodyum hipofosfit) oranına etkisi incelenmiş olup Tablo 6.1.'de banyo bileşimi verilmektedir. NaPO_2H_2 oranının artışıyla birlikte kaplamalarda meydana gelen morfoloji değişimleri ve kaplama kalınlıklarını incelemek için SEM, faz yapısındaki değişimler için XRD, sertlik, korozyon ve aşınma özelliklerine bakılmış olup bu deneyler sonucunda en iyi NaPO_2H_2 oranı seçilmiştir.

Tablo 6.1. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranına etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.

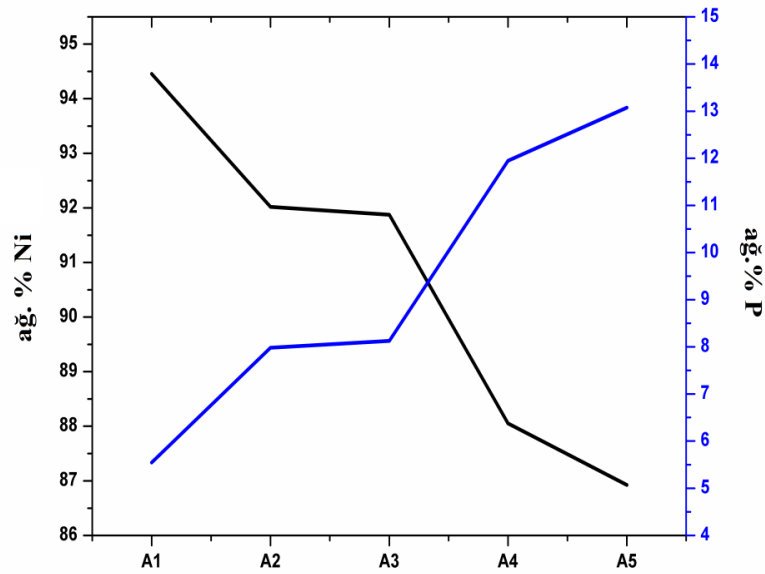
Banyo Bileşenleri	A1	A2	A3	A4	A5
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28 g/L	28 g/L	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO_2H_2	10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L	50 g/L
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	35 g/L	35 g/L	35 g/L	35 g/L	35 g/L
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	30	30	30	30	30
Sıcaklık (°C)	90	90	90	90	90

Tablo 6.1.'de akımsız Ni – P banyosunun bileşenleri verilmiştir. Tüm bileşenler sabit bırakılıp indirgeyici ve P kaynağı olarak banyo içinde görev yapan NaPO_2H_2 'nin kaplamalar üzerindeki etkisini incelemek adına farklı miktarlarda (10, 20, 30, 40 ve 50 g/L konsantrasyonlarında) banyo içine dahil edilmiştir.



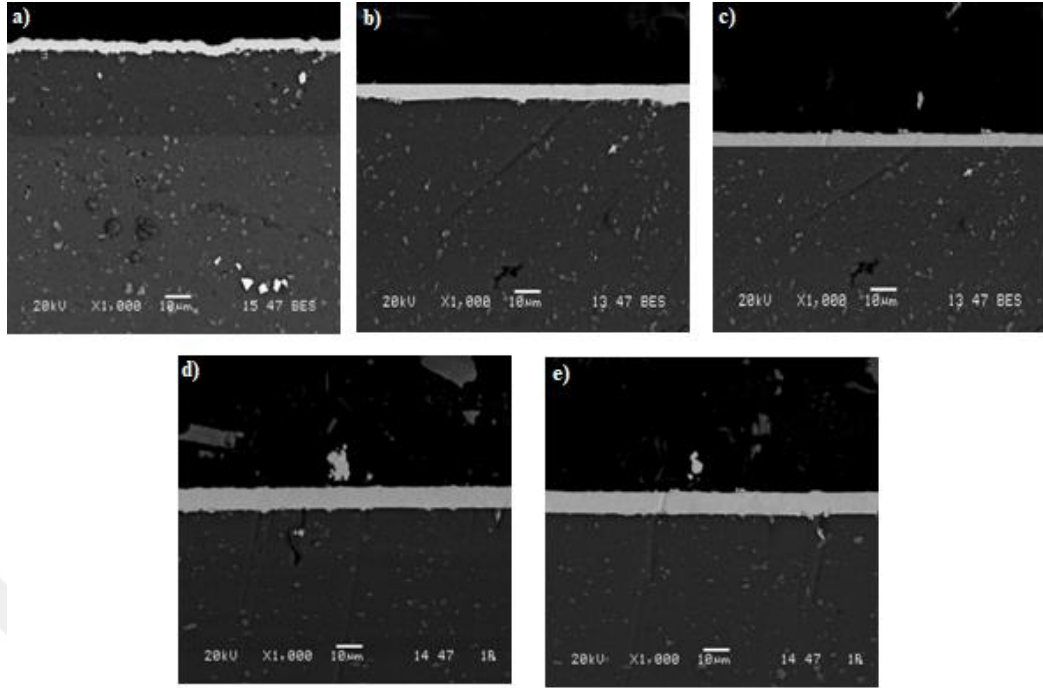
Şekil 6.1. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının etkisi a) A1 (10 g/L NaPO₂H₂) b) A2 (20 g/L Na PO₂H₂) c) A3 (30 g/L Na PO₂H₂) d) A4 (40 g/L Na PO₂H₂) ve e) A5 (50 g/L Na PO₂H₂) ve e) A5 (50 g/L Na PO₂H₂).

Şekil 6.1.'de akımsız Ni-P kaplamaların NaPO₂H₂ (sodyum hipofosfit) oranına bağlı olarak SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 6.1.'den de görüldüğü gibi sodyum hipofosfit oranı arttıkça tane sınırları iyice azalmıştır ve daha düz bir yüzey elde edilmiştir. 10 g/L NaPO₂H₂ oranına sahip kaplamada (A1) ince taneler ve tane sınırları açıkça görülmektedir. 30 g/L NaPO₂H₂ (A3) oranında ise taneler giderek kabalaşmaya ve tane sınırları azalmaya başlamıştır. 50 g/L NaPO₂H₂ oranına sahip kaplamada (A5) ise tane sınırları iyice azalmıştır.



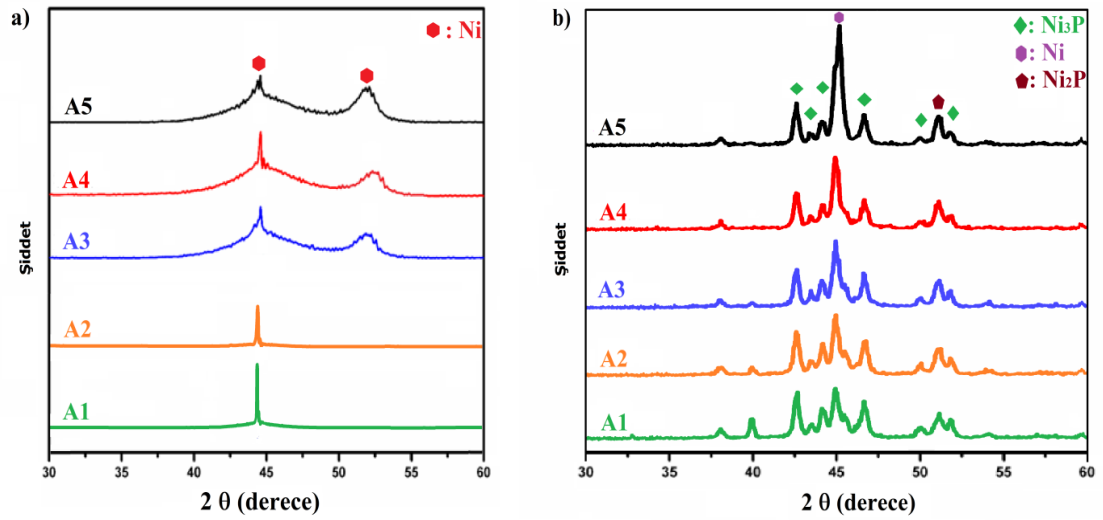
Şekil 6.2. Kaplama banyosunda farklı oranlarda sodyum hipofosfit kullanılan kaplamalara ait EDS analizi A1 (10 g/L Na PO₂H₂), A2 (20 g/L Na PO₂H₂), A3 (30 g/L Na PO₂H₂), A4 (40 g/L Na PO₂H₂) ve A5 (50 g/L Na PO₂H₂).

Şekil 6.2.'de numunelerin EDS sonucunda elde edilmiş elementlere ait grafik sunulmuştur. Şekil 6.2.'ye göre kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranı arttıkça kaplama içindeki elementel P oranı artmaktadır. Elde edilen sonuçları literatür ile karşılaştırdığımız zaman, ağırlıkça %1 – 5 fosfor içeren (düşük fosforlu) akımsız nikel kaplamalarının kaplamaların mikro yapıları kristal haldedir. Ağırlıkça %6-9'u fosfor içeren (orta fosfor) kaplamalar karışık kristalimsi ve amorf yapıdadır. Buna karşın ağırlıkça %10 – 13 fosfor (yüksek fosfor) içeren kaplamalar amorf yapıda oluşurlar [44] M.Czagány ve arkadaşları sodyum hipofosfit içeriğinin artmasıyla kaplamanın amorf yapıda oluşacağını savunmuşlardır [50]. Kaplama banyosun içinde bulunan sodyum hipofosfit miktarı arttıkça kaplama bünyesi içinde bulunan elementel fosfor oranında da bir artış gözlemlenmektedir. Sodyum hipofosfit miktarı 50 g/L kullanıldığında ağırlıkça yaklaşık %13,075 elementel P oranına ulaşılmıştır.



Şekil 6.3. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranında elde edilen numelere ait kesit görüntüsü a) A1 (10 g/L Na PO₂H₂), b) A2 (20 g/L Na PO₂H₂), c) A3 (30 g/L Na PO₂H₂), d) A4 (40 g/L Na PO₂H₂) ve e) A5 (50 g/L Na PO₂H₂).

Şekil 6.3.'de akımsız Ni – P kaplamaların kesit görüntüleri verilmektedir. Ramamoorthy ve arkadaşları ise Ni – P kaplamalarda sodyum hipofosfit oranı arttıkça kaplama kalınlığının arttığını söylemişlerdir[51]. (A1) numunesinde yaklaşık olarak 5 µm'lik bir kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Fakat kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının artmasıyla kaplama kalınlığı önemli bir ölçüde artış göstermektedir ve en homojen kaplama (A4) ve (A5) numunesinde elde edilmektedir.



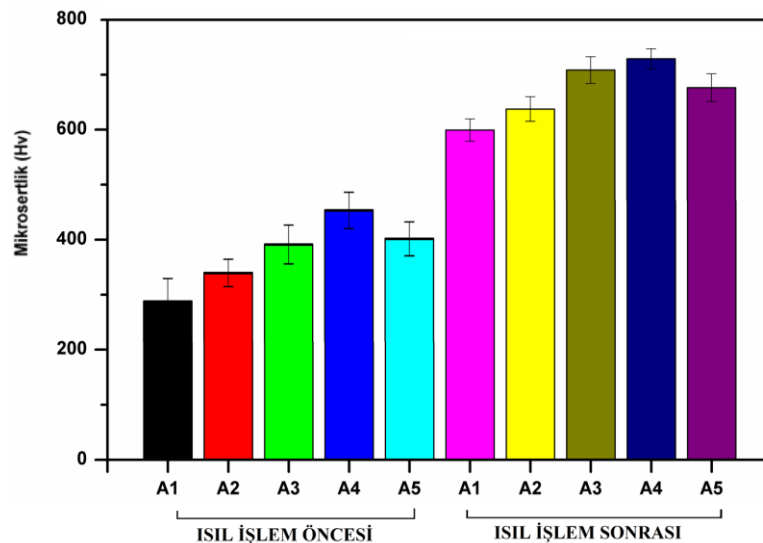
Şekil 6.4. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit oranının incelendiği numunelere ait XRD verileri a) ısıtılma öncesi ve b) ısıtılma sonrası.

Şekil 6.4.'de akımsız Ni – P kaplanmış numunelere ait XRD verileri verilmiştir. Kaplamada fosfor oranının artmasından dolayı latiste oluşan düzensizlik kristalin fazdan daha amorf faza doğru değişime sebep olmaktadır. M.Czagány ve arkadaşları sodyum hipofosfit içeriğinin artmasıyla kaplamanın amorf yapıda oluşacağını savunmuşlardır [50]. Fosfor oranıyla birlikte piklerin daha yayvanlaştığı görülmektedir. XRD piklerinde sodyum hipofosfit oranı azaldıkça piklerin şiddeti artmakta ve FWHM daralmaktadır. Bu durum genel olarak tane boyutunun azaldığı ve kristalinitinin arttığına yorumlanmaktadır. Şekil 6.4.(a)'ya baktığımız zaman nikel için (111) yönünde ve (200) yönünde olduğu görülmektedir. Isıtılma uygulanmamış yapılar incelendiğinde, amorf yapının varlığı ve bu yapıdaki yüksek şiddetli olarak yer alan (111) yönündeki Ni piki, kaplamadaki baskın yönelimin [111] doğrultusunda olduğunu göstermektedir. Bu da sıkı paket (111) düzlemlerinin numune yüzeyine paralel şekilde yer aldığı anlamı taşımaktadır. Kaplama banyosunda sodyum hipofosfit miktarının artmasıyla; kaplama bünyesindeki fosfor içeriği artması büyümenin (111) yönünde oluşmasını tetiklediği ve (111) yönündeki büyümenin diğer yönlere göre daha düşük bir gerilme olduğunu söylemiştir. Yani (A3) numunesinden sonra (200) yönünde bir izlenim gerçekleşmiştir.

En düşük fosfor oranına sahip olan numune de (A1) 44° 'de Ni (111) düzlemine ait pik gözükmemektedir. 30 g/L NaPO_2H_2 (sodyum hipofosfit) içeren numunede (A3), kaplamanın kristalin veya mikro kristalin ve amorf fazların karışımı içerdiğini

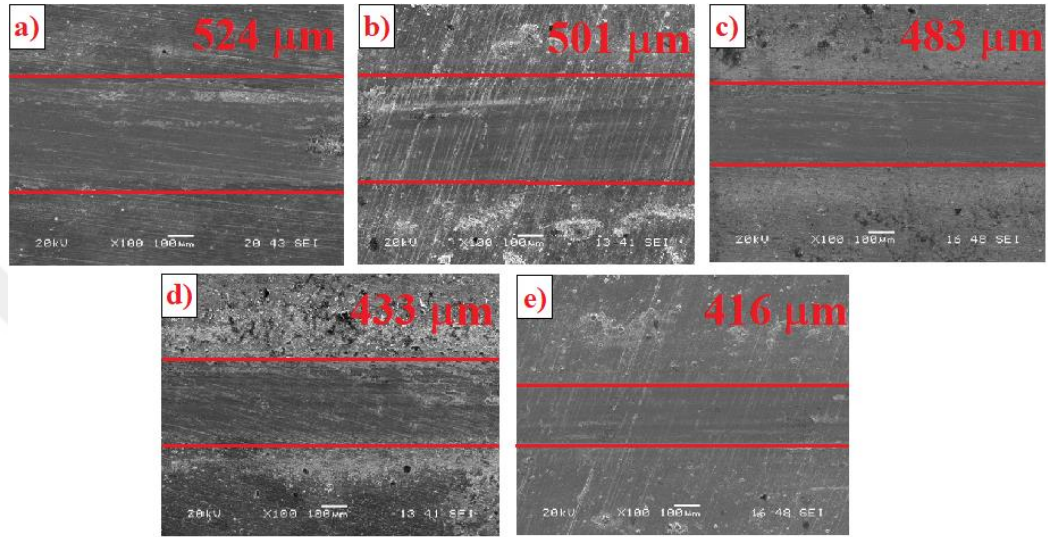
gösteren pikler içermektedir. 50 g/L NaPO_2H_2 (sodyum hipofosfit) oranına sahip numunede (A5) ise kaplamada diğer iki numuneye nazaran daha yüksek fosfor oranı bulunmaktadır ve herhangi bir pik bulunmamaktadır. Bu da yapının tamamen amorf olduğunu göstermektedir [50]. Isıl işlem sonrasında ise kaplamalarda bulunun amorflik tamamen ortadan kalkmakta ve tamamıyla kristalin fazlar elde edilmektedir. Isıl işlem sonrasında ana matris nikel (44° , 54°) haricinde Ni_2P (51°), Ni_3P (36° , 38° , 42° , 43° , 46° , 49° , 52°) gibi ikincil fazlar oluşmaktadır [50].

Sertlik testleri daha önceden kesitten bakalit yardımıyla hazırlanan numunelerde akımsız Ni – P kaplamalarda fosfor oranının ve ısıl işlemin etkisini incelemek adına uygulanmıştır. Şekil 6.5.'de 400°C 'de argon-hidrojen koruyucu atmosferinde 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuş farklı fosfor oranına sahip kaplamaların sertlik değerleri Vickers cinsinden verilmiştir. Şekil 6.5.'de de gözüktüğü gibi ısıl işleme tabi tutulmuş kaplamaların sertlikleri ısıl işlem görmemiş numunelere göre oldukça yüksektir. Czaga'ya ve arkadaşları çalışmalarında artan sodyum hipofosfit oranıyla birlikte ısıl işlem sonrası kaplamaların sertliğinin artacağı bulmuştur. Isıl işlemden sonra, sertliğin, sert Ni_3P fazının artmasıyla birlikte oluştuğunu söylemektedir [50]. Sertlikteki bu artış, ısıl işlem ile birlikte düşük sodyum hipofosfit oranına sahip kaplamalarda oluşan kristalin Ni_3P , Ni_2P vb. bileşiklerin oranı az olduğundan sertlikler daha düşük çıkmıştır.



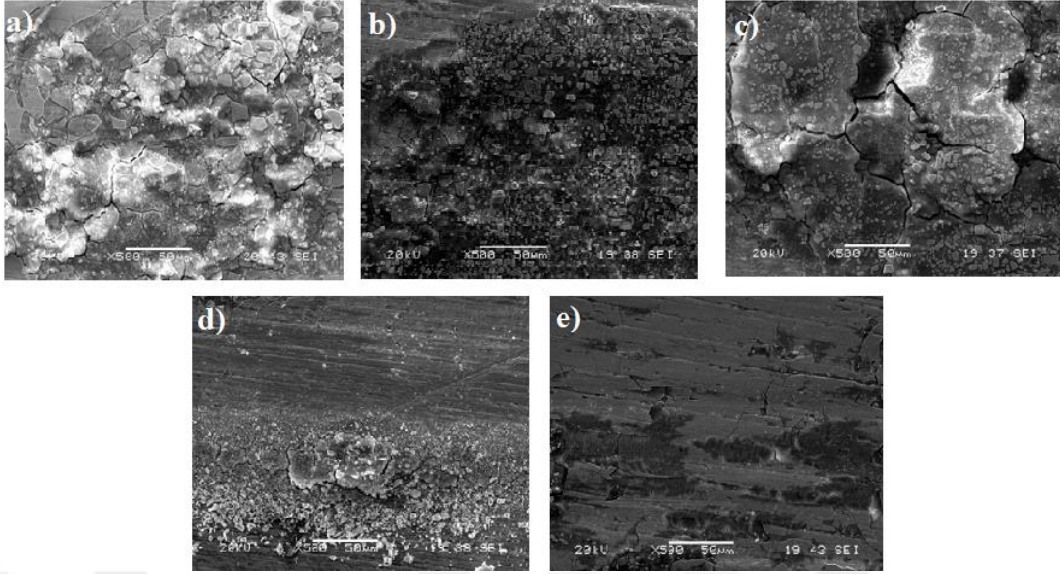
Şekil 6.5. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait ısıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

Yüksek elementel fosfor oranına sahip kaplamalarda yapılan ısıl işlem ile yapıda oluşan seramik özellikli Ni_2P , Ni_3P gibi intermetalik fazlarının daha fazla oluşmasından dolayı bu kaplamalarda sertlik değerleri daha yüksek olarak elde edilmiştir. Fakat belli bir elementel fosfor oranından sonra sertlikte bir miktar düşüş yaşanmaktadır [51].



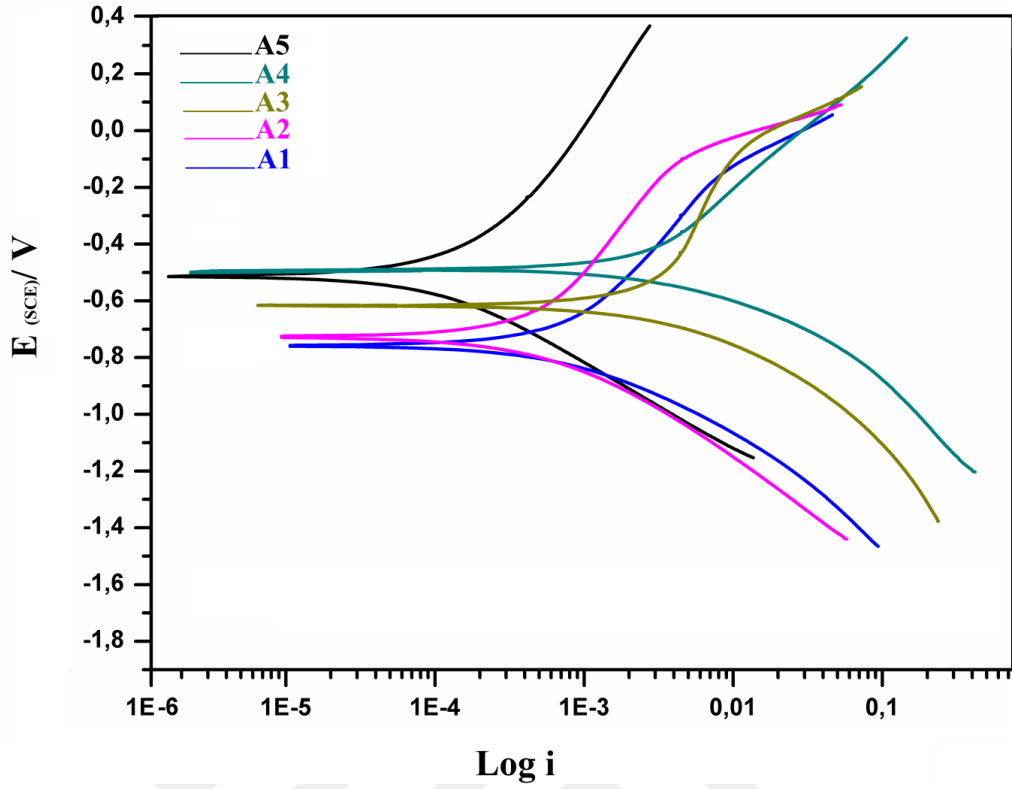
Şekil 6.6. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait aşınma iz genişliği a) A1, b) A2, c) A3, d) A4 ve e) A5.

Ni – P kaplamalara ait deneysel çalışmalar levha üzerinde bilye yöntemi (ball-on-disk) kullanılmıştır. 1 cm/sn hız ile 100 m yol ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Karşıt malzeme olarak yaklaşık olarak 69 Rockwell sertlik değerine sahip M50 paslanmaz çelik (bilye) kullanılmıştır. Şekil 6.6.'da akımsız kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen Ni – P kaplamalara ait aşınma iz genişliği gözükmektedir. Burada kaplama banyosunda sodyum hipofosfit oranı arttıkça elde edilen numunelerin aşınmaların iz genişliği azaldığı görülmektedir. En yüksek iz genişliği en düşük miktarda elementel P içeren numunede (A1) yaklaşık olarak 524 μm olurken, en düşük iz genişliğine sahip olan en yüksek elementel fosfor (A5) içeriğine sahip numunede yaklaşık olarak 416 μm elde edilmektedir. Literatürde de ağırlıkça %13 P'a kadar fosfor oranı arttıkça aşınma özelliklerinin iyileşeceğini ve iz genişliğinin düşeceğini belirtilmiştir [52]. Şekil 6.7.'de ise yüksek büyütmelerde aşınma resimleri görülmektedir. Fosfor oranı arttıkça mikroçatlakların ve delemasyonları azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.7. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait yüksek büyütme aşınma resimleri a) A1 b) A2 c) A3 d) A4 e) A5.

Şekil 6.8.'de akımsız Ni – P kaplamaların pH 7 değerinde, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren 0,1 M K_2SO_4 – 0,1 M K_2HPO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir [53]. Şekilden görüldüğü üzere, korozyona uğrayan çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde, katodik reaksiyonun potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre sonra bu iki elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (Ekor) (korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (ikor) denir.



Şekil 6.8. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosunda farklı miktarlarda sodyum hipofosfit miktarı kullanılarak elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri.

Tablo 6.2. Farklı konsantrasyonlarda sodyum hipofosfit kullanılarak elde edilen numunelere ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı.

Numune Kodu	$E_{kor}(mV)$	$I_{kor}(\mu A)$
A1 (10 g/L NaPO ₂ H ₂)	-812,0	43,50
A2 (20 g/L NaPO ₂ H ₂)	-780,0	96,0
A3 (30 g/L NaPO ₂ H ₂)	-650,0	85,0
A4 (40 g/L NaPO ₂ H ₂)	-563,0	61,0
A5 (50 g/L NaPO ₂ H ₂)	-527,0	72,0

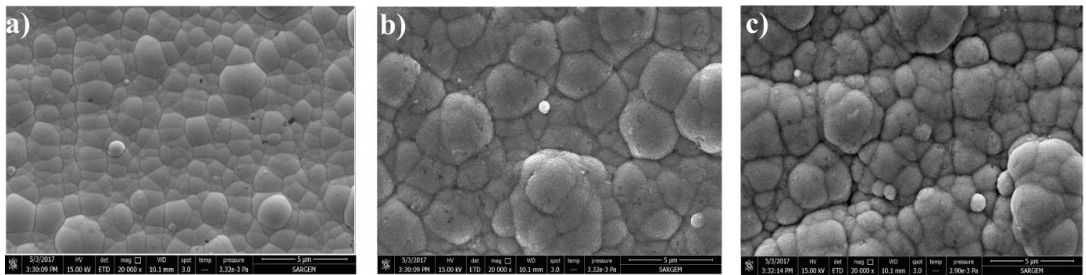
Tablo 6.2.'de korozyon potansiyelleri ve akımları görülmektedir. Burada kaplama içindeki ağırlıkça elementel fosfor oranı arttıkça NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere doğru artmaktadır. Çünkü, kaplamadaki elementel P oranı arttıkça kristalin bir yapıdan daha amorf bir yapıya doğru bir oluşum söz konusudur. Bu amorf yapının getirisi olarak yüksek korozyon direnci göstermektedir [53].

6.1.2. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisi

Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının kaplamalar üzerine etkisi incelenmiş olup Tablo 6.3.'de banyo bileşimi verilmektedir. Kaplama banyosu sıcaklığının artışıyla birlikte kaplamalarda meydana gelen morfolojik değişimler, kaplama kalınlığının değişim ve elementel Ni ve P oranındaki değişimler SEM yardımıyla, ısıtılma önce kristalinite ve amorflik ve ısıtılma sonrasında meydana gelen değişimler ise XRD yardımıyla incelenmiştir. Kaplamaların sertlik, korozyon ve aşınma özelliklerine bakılmış olup bu deneyler sonucunda optimum kaplama banyosu sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmıştır.

Tablo 6.3. Akımsız Ni-P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolara ait banyo bileşimleri ve çalışma koşulları.

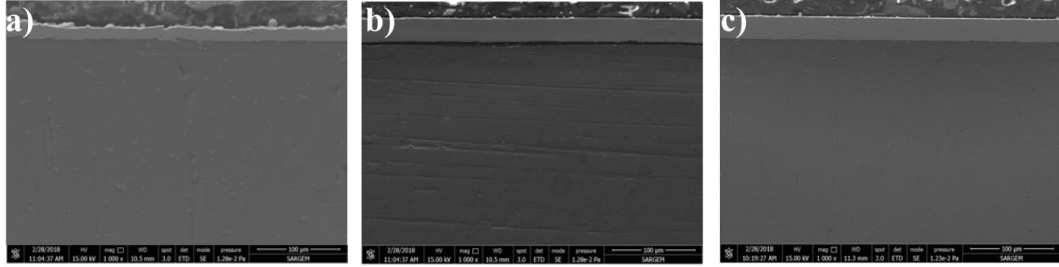
Banyo Bileşenleri	B1	B2	B3
NiSO ₄ .6H ₂ O	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO ₂ H ₂	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C ₂ H ₃ NaO ₂	35 g/L	35 g/L	35 g/L
C ₃ H ₆ O ₃	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	60	60	60
Sıcaklık (°C)	70	80	90



Şekil 6.9. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri a) B1 (70 °C), b) B2 (80 °C) ve c) B3 (90 °C).

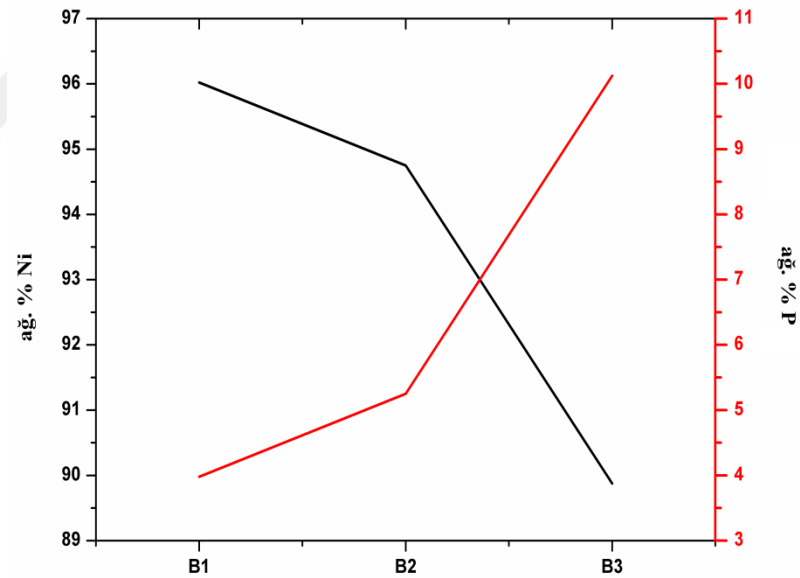
Şekil 6.9.'da akımsız Ni – P kaplamaların kaplama banyosu sıcaklığına bağlı olarak SEM görüntüleri verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça tane

sınırları iyice azalmıştır. (B1) numunesinde kaba nikel taneler gözükürken (B3) numunesine doğru amorflaşma görülmektedir.



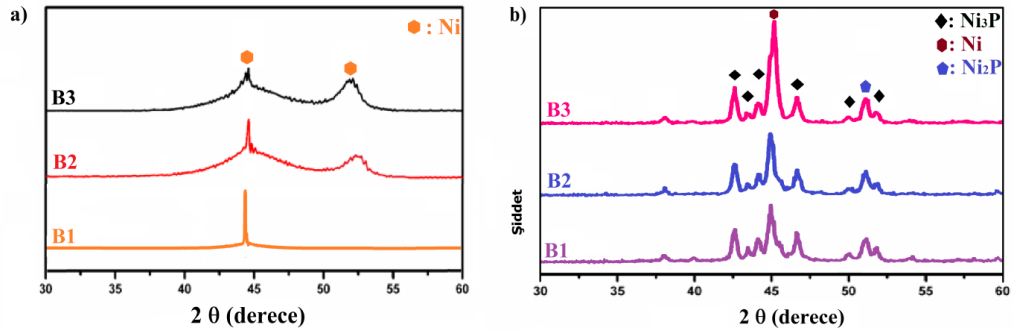
Şekil 6.10. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait kesit görüntüleri a) B1 (70 °C), b) B2 (80 °C) ve c) B3 (90 °C).

Şekil 6.10.'da kaplama banyosu sıcaklığı etkisinin incelendiği numunelere ait kesit görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.11.'de ise farklı kaplama banyosu sıcaklıklarında üretilen Ni – P kaplamalara ait EDS sonuçları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 6.11. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama banyosu sıcaklıklarında elde edilen numune ait EDS analizi.

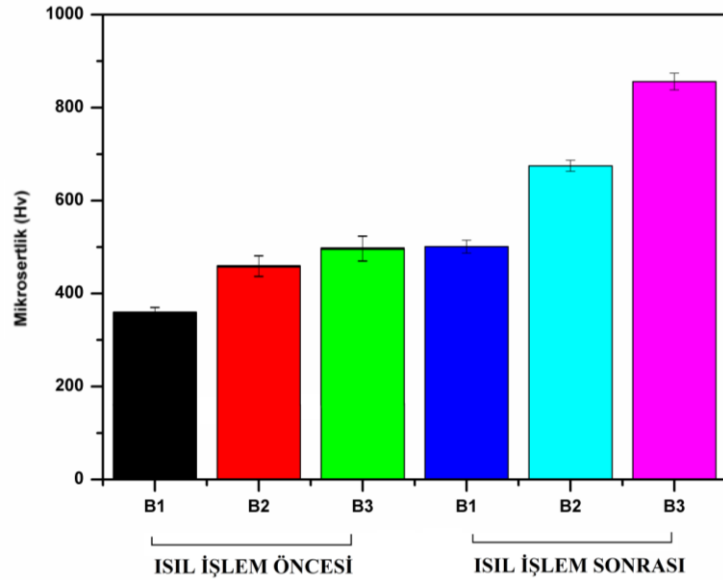
Kaplama banyosunun sıcaklığının artmasıyla beraber kaplama içinde biriken ağırlıkça elementel %P oranı artmaktadır. Kaplama banyosundaki sıcaklık arttıkça kaplama içindeki P oranı artmaktadır. Bununla birlikte, ısıyla işlemen geçirilmiş numunelerde, aynı fosfor içerikli (çeşitli kaplama sıcaklıklarında), nikel kaplamanın kristalleştirilmesi, sıvı alaşımlarının katılaşmasına benzer bir mekanizma ile meydana gelir. Bu da fosfor içeriğinin artmasına neden olmaktadır [54]. Kaplama içindeki ağırlıkça elementel %P oranı arttıkça Şekil 6.11.'de de açıkça görüldüğü üzere kaplama kalınlığı artmaktadır [51]. 90 °C'lik kaplama banyosunda bir saatlik kaplama sonucunda elde edilen numunede (B3 numunesi) yaklaşık olarak 17 µm'lik bir kalınlık elde edilmiştir.



Şekil 6.12. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait XRD verileri a) ısı işlem öncesi ve b) ısı işlem sonrası.

Şekil 6.12.'de numunelerin ısı işlem öncesi ve sonrası XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 6.12.(a)'ya bakıldığında kaplama banyosu sıcaklığı 70 °C'de elde edilen B1 numunesinin yapısı yarı amorf ve yarı kristalin olmak üzere karma bir yapıdadır. Kaplama banyosunun sıcaklığının 90 °C'ye çıkarılmasıyla elde edilen B3 numunesinin ısı işlem öncesi X-ışını kırınım örgüsünde 44° ortaya çıkan pikin giderek daha amorf bir yapıya doğru gittiği görülmektedir. Bu da kaplama banyosunun sıcaklığının değişmesiyle kaplama içine giren ağırlıkça elementel %P oranının arttığını ve yapının bundan dolayı daha amorf bir hal aldığı söyleyenebilir [51]. Şekil 6.12.(b) ise farklı kaplama banyosu sıcaklıklarında elde edilen numunelerin ısı işlem sonrası XRD verileri verilmiştir. Şekil 6.12.(b)'de de açıkça görüldüğü üzere, ısı işlem uygulanmasıyla Ni matrisin içinde nikelin yanı sıra Ni₂P ve Ni₃P çökelti fazlarının oluştuğu görülmektedir. Özellikle 43°'deki Ni₃P'ye ait pike baktığımızda banyo

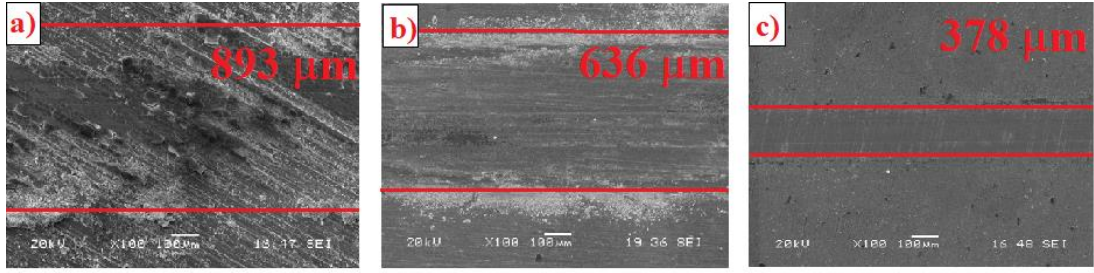
sıcaklığının artmasıyla beraber şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Kaplama banyosu sıcaklığının artmasıyla beraber kaplama içindeki ağırlıkça elementel %P miktarının artması ve bu durumun daha fazla Ni₃P fazının çökmesine neden olması bu durumun sebebi olarak gösterilebilir.



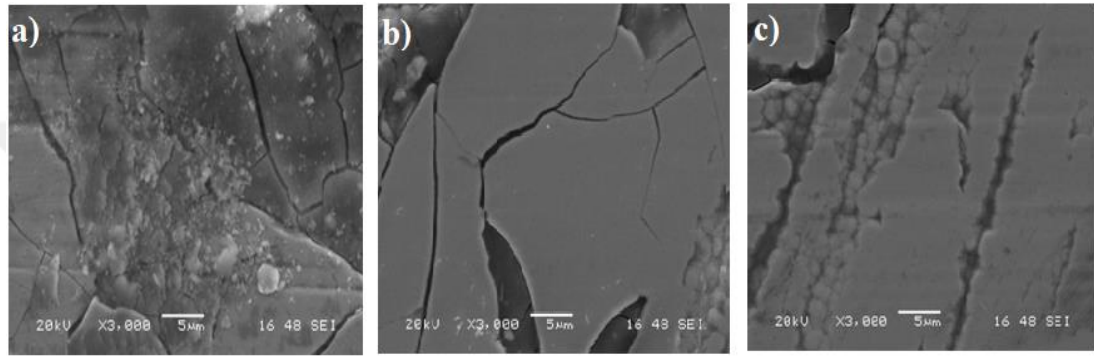
Şekil 6.13. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait ısıtma işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

Şekil 6.13.'de akımsız Ni – P kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası sertlikleri görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak kaplamanın kesit olarak diğerlerine göre daha kalın olması ve ayrıca Ni₂P, Ni₃P gibi sert fazların oluşumundan dolayı sertlik artmaktadır.

Şekil 6.14.'de Ni-P kaplamaların aşınma iz genişliği görülmektedir. 70 °C'de 893µm iz genişliği var iken, 90 °C'de 378 µm iz genişliği olmaktadır. Sıcaklık arttıkça, %P içeriğinin artmasından dolayı, iz genişliği azalmaktadır. Artan aşınma izi ile kaplamanın yüzeyi pürüzsüz hale gelir ve bu da kaplamadaki yıpranma kaybını azaltır [51]. Ayrıca Şekil 6.11.'de görüldüğü gibi ağırlıkça P oranı da arttıkça iz genişliği azalmaktadır.

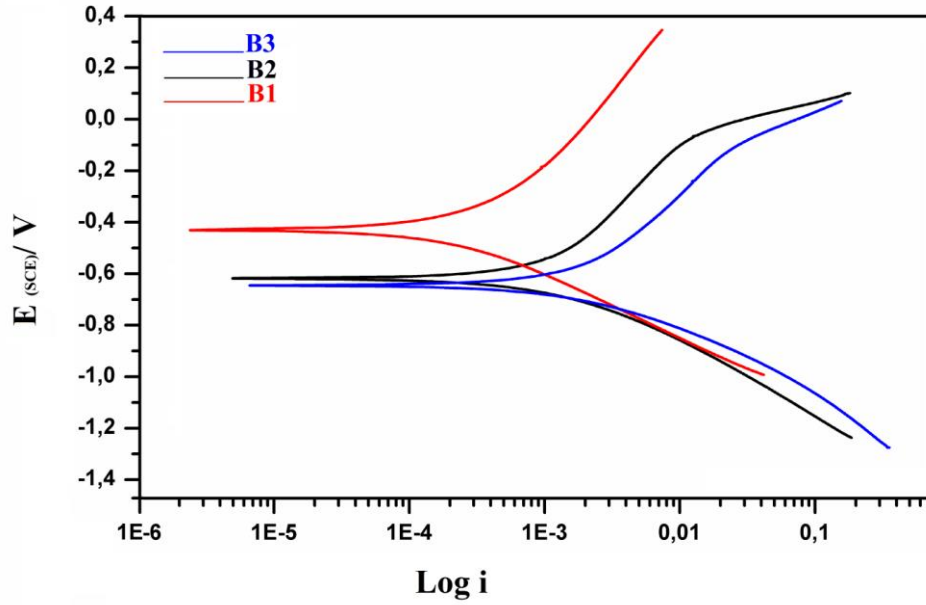


Şekil 6.14. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait aşınma iz genişliği üzerine etkisi a) B1 (70 °C) b) B2 (80 °C) c) B3 (90 °C).



Şekil 6.15. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait yüksek büyütme aşınma resmi a) B1, b) B2 ve c) B3.

Şekil 6.15.'de ise (B1) numunesinin sıcaklığı en düşük olduğundan dolayı mikroçatlaklar fazladır. Fakat (B3) numunesine doğru mikroçatlak miktarı azalmakla birlikte ve kaplamada sert fazların varlığı aşınmanın bir hat boyunca ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 6.16. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı sıcaklıklardaki kaplama banyolarından elde edilen numunelere ait Tafel eğrileri.

Şekil 6.16.'da akımsız Ni – P kaplamaların pH 7 değerinde, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren 0.1 M K_2SO_4 – 0,1 M K_2HPO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, korozyona uğrayan çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde, katodik reaksiyonun potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre sonra bu iki elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor}) (korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir. Tablo 6.4.'de (E_{kor}) ve (i_{kor}) değerleri görülmektedir. Ayrıca tane sınırlarında olan etkileşimler ve mikro düzensizlik kaplamanın korozyon karakteristiğini de olumsuz yönde etkiler. Bu yüzden sıcaklık olarak düşük sıcaklıklarda korozyon potansiyeli düşüktür.

Tablo 6.4. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama banyosu sıcaklığının etkisinin incelendiği kaplama banyolarına ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı.

Numune Kodu	E_{kor} (mV)	i_{kor} (μA)
B1 (70 °C)	-710,0	99,50
B2 (80 °C)	-617,0	82,0
B3 (90 °C)	-521,0	63,3

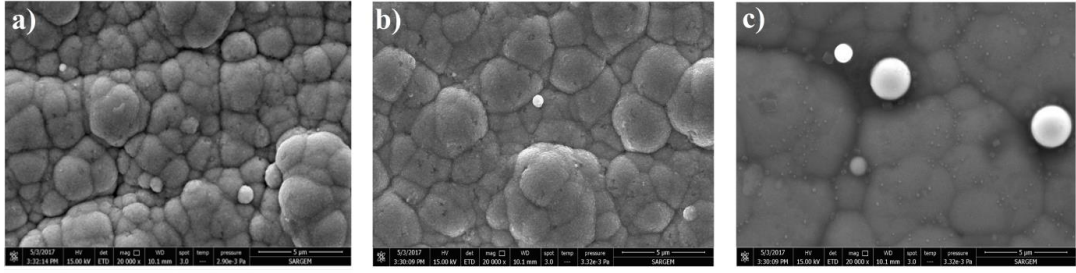
6.1.3. Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama süresinin etkisi

Akımsız Ni – P kaplamalarda kaplama süresinin, kaplamalar üzerindeki etkisi incelenmiş olup Tablo 6.5.'de banyo bileşimi ve çalışma koşulları verilmektedir.

Tablo 6.5. Ni – P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyoların bileşenleri ve çalışma koşulları.

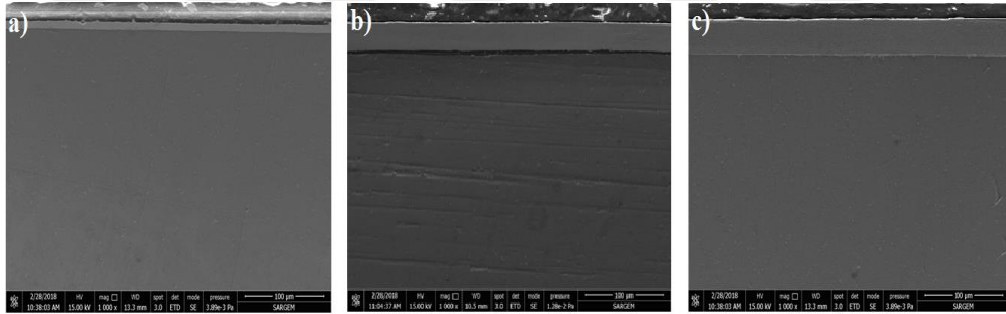
Banyo bileşenleri	C1	C2	C3
NiSO₄.6H₂O	28 g/L	28 g/L	28 g/L
NaPO₂H₂	30 g/L	30 g/L	30 g/L
C₂H₃NaO₂	35 g/L	35 g/L	35 g/L
C₃H₆O₃	20 ml/L	20 ml/L	20 ml/L
pH	4-5	4-5	4-5
Süre (dk)	30	60	90
Sıcaklık (°C)	90	90	90

Şekil 6.17.'de akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama süreleriyle kaplama morfolojisinde meydana gelen değişimin SEM görüntüleri verilmektedir. Burada zaman arttıkça P oranının da artışı tetiklemeden dolayı yapı daha da amorf hale dönmüştür. (C1) kaplamasında ince taneler ve tane sınırları görülürken, (C3) kaplamasında tane sınırlarının azaldığı görülmektedir. Sorkhabi ve arkadaşlarının çalışmalarında farklı kaplama sürelerinde (yani farklı fosfor içeriğindeki) Ni – P alaşımlarının fosfor içeriği için %11'in üzerinde amorf benzeri bir yapıya sahip olduğu, Ni – %0,8 P ve Ni – %10,1 P alaşımlarının esas olarak mikrokristal yapıları olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, ısıyla işleminden geçirilmiş numunelerde, farklı fosfor içerikli (çeşitli kaplama sürelerinde), seçime bağlı olmayan nikel kaplamanın kristalleştirilmesine neden olduğu bulunmuştur [54]

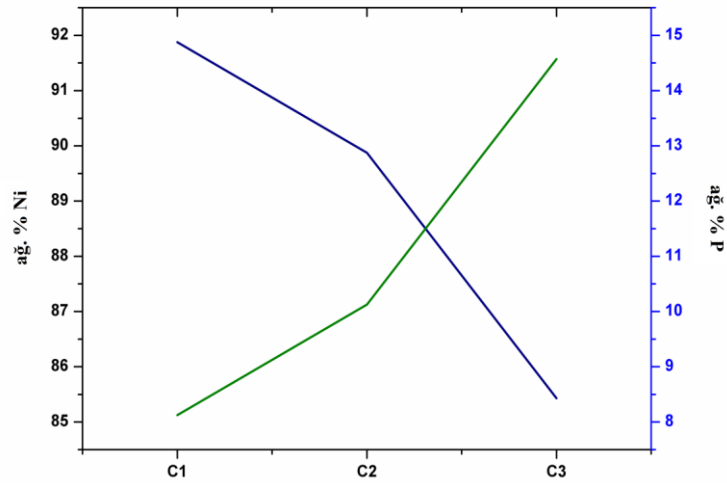


Şekil 6.17. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama sürelerinde elde edilen numunelere ait SEM görüntüsü a) C1 (30 dk), b) C2 (60 dk) ve c) C3 (90 dk).

Şekil 6.18.'da farklı kaplama sürelerinde elde edilen kaplamaların kesit görüntüleri görülmektedir. En fazla kaplama süresine sahip olan (C3) kaplamasında $25\ \mu\text{m}$ kaplama kalınlığı elde edilirken, (C1) numunesinde ise kaplama kalınlığı $10\ \mu\text{m}$ 'dir [50]. Ayrıca sıcaklık arttıkça redüksiyon hızı da artacağından dolayı kaplama hızını ve kalınlığını artırmaktadır. Bu da ancak kaplama içerisindeki P oranının artışıyla ilişkilendirilip Şekil 6.19.'e bakıldığında P oranının da en fazla onda olduğu ve yüksek fosfor içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

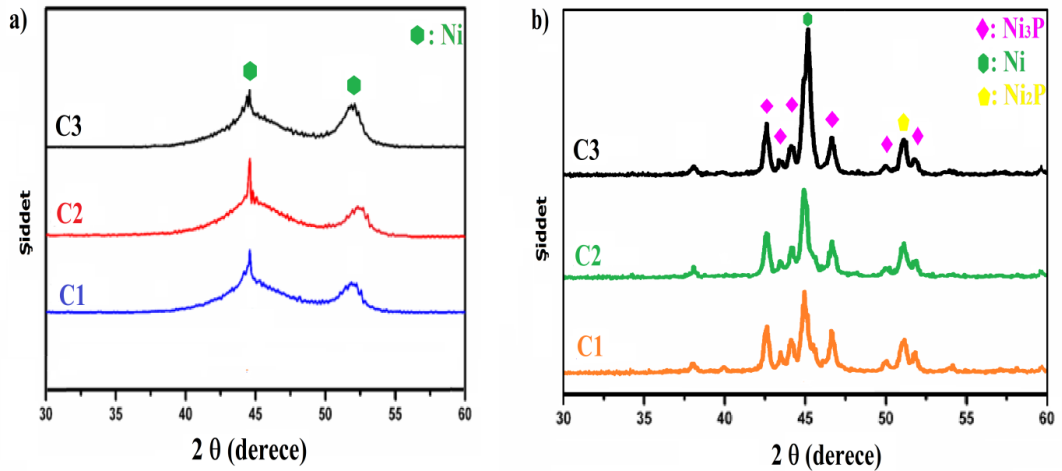


Şekil 6.18. Akımsız Ni – P kaplamalarda farklı kaplama sürelerinde elde edilen numunelere ait kesit görüntüsü a) C1, b) C2 ve c) C3 (90 dk).

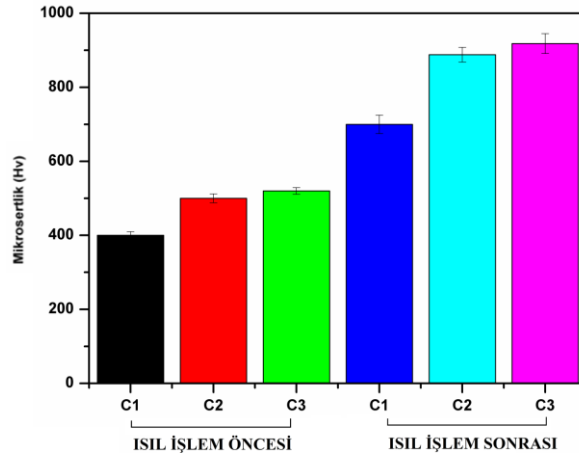


Şekil 6.19. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait EDS analizi (C1: 30 dk, C2: 60 dk, C3: 90 dk).

Şekil 6.20.'de farklı kaplama sürelerine sahip akımsız Ni – P kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası pikleri görülmektedir. Isıtma işlem öncesinde her üç numune içinde EDS sonuçlarına göre ağırlıkça P arttıkça piklerin daha da yayvanlaştığı görülmektedir. Isıtma işlem sonrasında zaman arttıkça kaplama içerisinde ağırlıkça P oranının artmasıyla birlikte 44° pikin daha dik ve yüksek şiddete sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Ni_2P ve Ni_3P fazlarının oluşumu için en ideal zaman 90 dk olmaktadır.

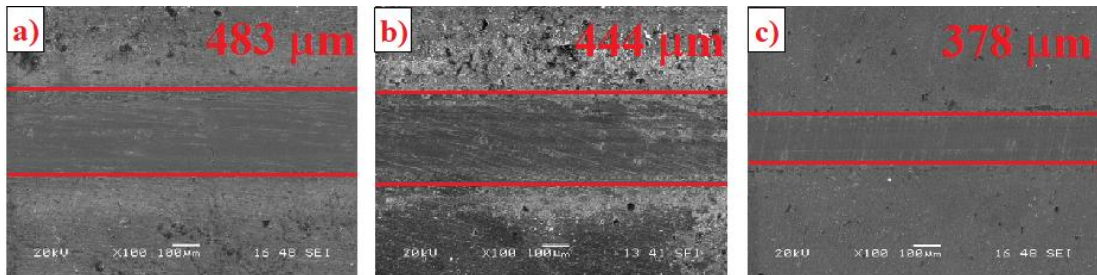


Şekil 6.20. Akımsız Ni – P kaplamaların süresi etkisinin XRD görüntüsü a) ısıtma işlem öncesi b) ısıtma işlem sonrası.



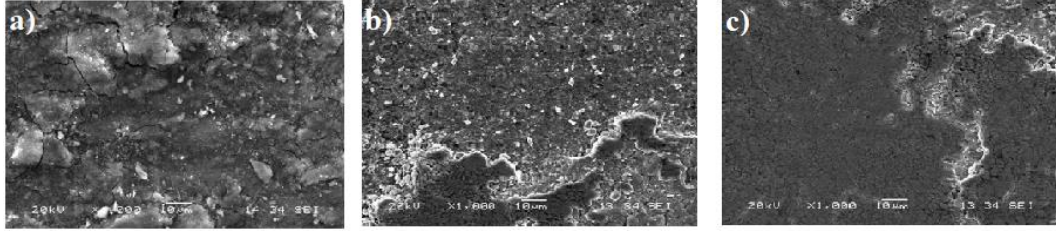
Şekil 6.21. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait a) ısıl işlem öncesi ve b) ısıl işlem sonrası sertlik değerleri.

Şekil 6.21.'de akımsız Ni – P kaplamaların ısıl işlem öncesi ve sonrası sertlik değerleri verilmektedir. Şekle göre en yüksek sertliğe sahip olan Ni – P kaplaması (C3), yani 90 dk kaplama yapılan numunedir. Burada sertlik değeri yaklaşık olarak ısıl işlem öncesi 512 Hv iken, ısıl işlem sonrası 950 Hv'e kadar çıkmaktadır. Burada da sertlik değerinin artışı Ni_2P , Ni_3P fazlarının oluşumuyla birlikte artmaktadır [53].

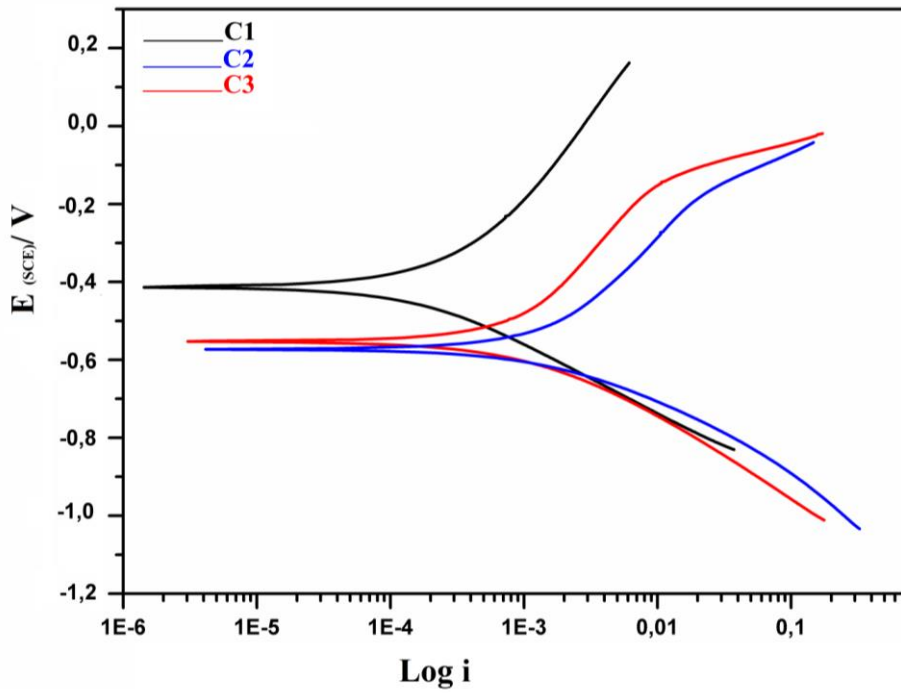


Şekil 6.22. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait aşınma iz genişlikleri a) C1, b) C2 ve c) C3.

Şekil 6.22.'de zamana bağlı olarak kaplamalarda meydana gelen aşınma iz genişliği görülmektedir. Şekle göre süre arttıkça iz genişliği azalmaktadır. Bu da kaplamanın daha kalın olması, ağırlıkça P oranının daha fazla olmasından dolayı olmaktadır. (C3) kaplamasında iz genişliği olarak 378 μm olur iken, (C1) kaplamasında ise 483 μm 'dir. Şekil 6.23.'de ise yüksek büyütmelemlerde aşınmaların SEM resmi görülmektedir. Zamanın artışıyla birlikte kaplamalarda mikroçatlakların azaldığı, deleminasyonların arttığı gözlenmektedir.



Şekil 6.23. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisinin çalışıldığı numunelere ait yüksek büyütme aşınma resmi a) C1 (30 dk) b) C2 (60 dk) c) C3 (90 dk).



Şekil 6.24. Kaplama banyosunda farklı kaplama sürelerinin etkisine ait Tafel eğrileri.

Şekil 6.24.'de akımsız Ni – P kaplamaların pH 7 değerinde, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren 0.1 M K_2SO_4 – 0.1 M K_2HPO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir [55]. Şekilden görüldüğü üzere, korozyona uğrayan çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde, katodik reaksiyonun potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmaktadır. Bir süre sonra bu iki elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor}) (korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir. Tablo 6.6.'da (E_{kor}) ve (i_{kor}) değerleri görülmektedir. Zarebidaki ve arkadaşlarının çalışmasında [56] korozyon direnci için kaplama yüzeyinde ki boşluklar ve mikro delikler NaCl çözeltisiyle temas halinde olduğunda korozyonu fiziksel olarak engellediği (fiziksel bir bariyer olmadığı) anlaşılmıştır. Bu da kaplama sırasında H_2 gazı çıkışının önemli olduğunu göstermektedir. Düşük P oranında H_2 gazı çıkışının

fazla olmasından dolayı korozyon direnci düşüktür. Ayrıca korozyon direnci açısından bakıldığında (111) düzlemine sahip olan nikel pikinin yüksekliği, bu düzlemin en düşük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı tercih edilmelidir [57].

Tablo 6.6. Ni-P kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyolara ait %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı.

Numune Kodu	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μA)
C1 (30 dk)	-650,0	85,50
C2 (60 dk)	-521,0	63,3
C3 (90 dk)	-483,0	48,5

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Akımsız Ni-P kaplamalarda morfoloji, sertlik, triboloji ve korozyon özellikleri üzerine NaPO_2H_2 (sodyum hipofosfit) oranı, sıcaklık ve kaplama süresinin etkisi incelenmiş olup daha önce belirtilen banyo koşullarında akımsız Ni-P kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Farklı sodyum hipofosfit oranlarında üretilen kaplamalarda ortalama kaplama kalınlığı 5 mikron olup, kaplama banyosundaki sodyum hipofosfit oranının artmasıyla kaplama kalınlığı arttığı tespit edilmiştir. Akımsız kaplamaların ısı işlem sonrası sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik değeri A4 numunesinden 700 HV olarak elde edilmiştir. Sodyum hipofosfit oranının aşınma davranışına etkisi incelendiğinde en düşük aşınma izi A5 kodlu numunede elde edilmiş ve aşınma iz genişliği olarak 416 μm belirlenmiştir. Kaplama içindeki ağırlıkça elementel fosfor oranı arttıkça NaCl çözeltisinde korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere doğru arttığı görülmüştür.

Kaplama banyosunun sıcaklığının artmasıyla beraber kaplama içinde biriken ağırlıkça elementel % P oranının arttığı belirlenmiştir. 90°C'lik kaplama banyosunda elde edilen numunede (B3 numunesi) yaklaşık olarak 17 μm 'lik bir kalınlık elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası sertlik değerleri açısından değerlendirme yapıldığında en yüksek sertlik değerinin B3 numunesinde 850 HV olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça, %P içeriğinin artmasından dolayı, aşınma iz genişliği azaldığı, en düşük aşınma iz genişliği 378 μm ile 90°C kaplama sıcaklığında elde edilmiştir.

Kaplama süresi arttıkça kaplamadaki P oranının arttığı, kaplama yapısının amorfleştiği belirlenmiştir. Kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı, en yüksek kaplama kalınlığı 25 mikron ile C3 numunesinde elde edildiği görülmüştür. Kaplamaların ısı

işlem sonrası sertlik değeri C3 nolu numune de 950 HV olarak ölçülmüştür. Kaplama süresinin aşınma davranışına etkisi incelendiğinde en düşük aşınma izi C3 kodlu numunede elde edilmiş ve aşınma iz genişliği olarak 378 μm belirlenmiştir.

7.2. Öneriler

Kaplama banyolarına partiküller takviye edilerek kompozit kaplamalar elde edilerek daha yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direncine sahip malzemeler oluşturulabilir. Ayrıca çok katmanlı kaplamalar veyahut tungsten, molibden ve bor gibi elementlerin ilavesiyle üçlü ve/vveya çoklu alaşım kaplamalar elde edilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Shaigan N., Qu W., Ivey D.G., Chen W., A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, *J. Power Sources.*, 195, 1529 – 1542, 2010.
- [2] Hurricks P.L., Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear resistance of steels. A review, *Wear.*, 26, 285 – 304, 1973.
- [3] Critchlow G.W., Brewis D.M., Review of surface pretreatments for aluminium alloys, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 16, 255 – 274, 1996.
- [4] Donnet C., Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: A review, *Surf. Coatings Technol.*, 101, 180 – 186, 1998.
- [5] Tracton A.A., *Coatings technology Fundamentals, Testing and Processing Techniques*, CRC Press, New York, 2007.
- [6] Münz W., Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4, 2717 – 2725, 1986.
- [7] Konyashin I.Y., PVD/CVD technology for coating cemented carbides, *Surf. Coatings Technol.*, 71, 277 – 283, 1995.
- [8] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coatings Technol.*, 122, 73 – 93, 1999.
- [9] Liu B., Zhang X., Xiao G.Y., Lu Y.P., Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review, *Mater. Sci. Eng. C.*, 47, 97 – 104, 2015.
- [10] Ozbek I., Bindal C., Kinetics of borided AISI M2 high speed steel. *Vacuum.*, 86, 391 – 397, 2011.
- [11] Shapochkin V.I., Semenova L.M., Bakhracheva Y.S., Gyulikhandanov E.L., Semenov S. V., Effect of nitrogen content on the structure and properties of nitrocarburized steel. *Met. Sci. Heat Treat.*, 52, 413 – 419, 2011.
- [12] Fan C., Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 141, 382 – 387, 1994.

- [13] Berkh O., Burstein L., Gladkikh A., Eliaz N., Gileadi E., Characterization of Re-Ni Films after the Initial Stages of Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 163, D295 – D299, 2016. doi:10.1149/2.0631607jes.
- [14] Gray J.E., Luan B., Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *J. Alloys Compd.*, 336, 88 – 113, 2002.
- [15] Scully J.R., Tailleart N., Presuel-Moreno F., Tunable multifunctional corrosion-resistant metallic coatings containing rare earth elements. Woodhead Publishing Limited., 267 – 290, 2014.
- [16] W Riedel., *Electroless Nickel Plating*, ASM International/Finishing Publication., Ohio, 14-15, 1991.
- [17] Lukes R.M., The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion, *Plating.*, 51, 969 – 972, 1964.
- [18] Syed R., Ghosh S.K., Sastry P.U., Sharma G., Hubli R.C., Chakravarty J.K., Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. *Surf. Coatings Technol.*, 261, 15 – 20, 2015.
- [19] Amadeh A., Pahlevani B., Heshmati-Manesh S., Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings. *Corros. Sci.*, 44, 2321 – 2331, 2002.
- [20] Krishnan K.H., John S., Srinivasan K.N., Praveen J., Ganesan M., Kavimani P.M., An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. *Metall. Mater. Trans. A.*, 37, 1917 – 1926, 2006.
- [21] Gómez E., Pellicer E., Vallés E., An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. *J. Electroanal. Chem.*, 580, 222 – 230, 2005.
- [22] Vas A., Stalnionis G., Jusys Z., Cyclic voltammetry and quartz crystal microgravimetry study of autocatalytic copper (II) reduction by cobalt (II) in ethylenediamine solutions., 465, 142 – 152, 1999.
- [23] Omidvar H., Sajjadnejad M., Stremmsdoerfer G., Meas Y., Mozafari A., Characterization of NiBP-graphite composite coatings deposited by dynamic chemical plating. *Anti-Corrosion Methods Mater.*, 62, 116 – 122, 2015.
- [24] Jiang B., Xiao L., Hu S., Peng J., Zhang H., Wang M., Optimization and kinetics of electroless Ni-P-B plating of quartz optical fiber. *Opt. Mater. (Amst).*, 31, 1532 – 1539, 2009.
- [25] Brozek C.K., Dincă M., Ti^{3+} -, $V^{2+/3+}$ -, $Cr^{2+/3+}$ -, Mn^{2+} -, and Fe^{2+} -substituted MOF-5 and redox reactivity in Cr- and Fe-MOF-5. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 12886 – 12891, 2013.

- [26] Brenner A., *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, 2. Baskı, New York: Academic, Newyork, 589-590, 1963.
- [27] Agarwala R.C., Agarwala V., *Electroless alloy / composite coatings: A review*, *Sadhana.*, 28, 475 – 493, 2003.
- [28] Karthikeyan S., Ramamoorthy B., *Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating*, *Appl. Surf. Sci.*, 307, 654 – 660, 2014.
- [29] Hidber P.C., Helbig W., Kim E., Whitesides G.M., *Microcontact Printing of Palladium Colloids: Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper*, *Langmuir.*, 12, 1375 – 1380, 1996.
- [30] Pearlstein F., Weightman R.F., *Electroless Cobalt Deposition from Acid Baths*, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1023 – 1028, 1974.
- [31] Periasamy K., Namasivayam C., *Removal of nickel(II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: Peanut hulls*, *Waste Manag.*, 15, 63 – 68, 1995.
- [32] Martin P.M., *Deposition Technologies*, *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings.*, 1, 1 – 31, 2010.
- [33] G. Gutzeit, *Catalytic nickel deposition from aqueous solution*. *Plat. Surf. Finish.*, 46, 1158 – 1164, 1959.
- [34] Dumesic J., Koutsky, J.A. Chapman T.W., *The Rate of Electroless Copper Deposition by Formaldehyde Reduction*, *This J. J. Phys. Chem.*, 21, 65 – 75, 1962.
- [35] Razaq O.O., Liu Z., Liu H., *Deposition and Electrochemical Corrosion Behavior of Electroless Ni - P / Ni - W - P Duplex Plating on Mild Steel Substrate*, *J. Mater. Sci. Eng. B.*, 4, 13 – 19, 2014.
- [36] Xu X., Luo X., Zhuang H., Li W., Zhang B., *Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance*, *Mater. Lett.*, 57, 3987 – 3991, 2003.
- [37] Kim Y.S., Bae D.L., Yang H.C., Shin H.S., Wang G.W., Senkevich J.J., Lu T.M., *Direct copper electroless deposition on a tungsten barrier layer for ultralarge scale integration*, *J. Electrochem. Soc.*, 152, C89 – C95, 2005.
- [38] Fujita N., Tanaka A., Makino E., Squire P.T., Lim P.B., Inoue M., Fujii T., *Fabrication of amorphous iron-boron films by electroless plating*, *Appl. Surf. Sci.*, 114, 61 – 65, 1997.
- [39] Okinaka Y., Hoshino M., *Some recent topics in gold plating for electronics applications*, *Gold Bull.*, 31, 3 – 13, 1998.

- [40] Yufeng L., Hongyou F., Aaron S., Timothy Li W., Thomas R., jeffrey B. C., Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature.*, 398, 223 – 226, 1999.
- [41] Baudrand D., Bengston J., Electroless plating processes, *Met. Finish.*, 93, 55 – 57, 1995.
- [42] A. Brenner, G.E. Riddell, Nickel plating on steel by chemical reduction, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 37, 31 – 34, 1934.
- [43] Tulsi S.S., Properties of Electroless Nickel, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 64, 73 – 76, 1986.
- [44] Taheri R. 2003. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. University of Saskatchewan, Makine Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- [45] Staia M.H., Hintermann H.E., Leon O.A., Influence of the heat treatment on the tribological behavior of a Ni – P – BN (h) autocatalytic composite coating, *Surf. Coatings Technol.*, 121, 641 – 645, 1999.
- [46] C. Wang, Z. Farhat, G. Jarjoura, M.K. Hassan, A.M. Abdullah, Indentation and erosion behavior of electroless Ni-P coating on pipeline steel, *Wear.*, 376-377, 1630 – 1639, (2017).
- [47] Apachitei I., Duszczyc J., Katgerman L., Overkamp P.J.B., Electroless Ni-P composite coatings: The effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating, *Scr. Mater.*, 38, 1347 – 1353, 1998.
- [48] Agarwala R., Agarwala V., Sharma R., Electroless Ni-P based nanocoating technology - A review, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, 36, 493 – 515, 2006.
- [49] Balaraju J.N., Sankara Narayanan T.S.N., Seshadri S.K., Electroless Ni-P composite coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 807 – 816, 2003.
- [50] Czagány M., Baumli P., Kaptay G., The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel, *Appl. Surf. Sci.*, 423, 160 – 169, 2017.
- [51] Yan M., Ying H.G., Ma T.Y., Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating, *Surf. Coatings Technol.*, 202, 5909 – 5913, 2008.
- [52] Özden, R.C. 2015. Sıcak Haddelenmiş AZ91 Magnezyum Alaşımı Üzerine Uygulanan Akımsız Ni-P-W Kaplamanın Korozyon ve Aşınma Özellikleri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- [53] Anik M., Celikten G., Analysis of the electrochemical reaction behavior of alloy AZ91 by EIS technique in H_3PO_4/KOH buffered K_2SO_4 solutions, *Corros. Sci.*, 49, 1878 – 1894, 2007.
- [54] Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H., Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits, *Surf. Coatings Technol.*, 176, 318 – 326, 2004.
- [55] Anik M., Körpe E., Şen E., Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films, *Surf. Coatings Technol.*, 202, 1718 – 1727, 2008.
- [56] Zarebidaki A., Allahkaram S.R, Effect of surfactant on the fabrication and characterization of Ni-P-CNT composite coatings, *J. Alloys Compd.*, 509, 1836 – 1840, 2011.
- [57] Bulbul F, The effects of deposition parameters on surface morphology and crystallographic orientation of electroless Ni-B coatings. *Met. Mater. Int.*, 17, 67 – 75, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Abdülkadir Akyol, 22.10.1993'de Yalova'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Yalova'da tamamladı. 2007 ila 2011 yılları arasında Fatih Sultan Mehmet Anadolu Lisesine okudu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl içerisinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Otomotiv Mühendisliği yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

