AKIMSIZ Ni-P KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ulaş MATİK

DOKTORA TEZİ METAL EĞİTİMİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

> HAZİRAN 2010 ANKARA

Ulaş MATİK tarafından hazırlanan AKIMSIZ Ni-P KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ramazan ÇITAK Tez Danışmanı, Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Metin GÜRÜ			
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi			
Prof.Dr. Ramazan ÇITAK			
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi			
Prof.Dr. Mehmet TÜRKER			
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi			
Prof.Dr. Abdulkadir EKŞİ			
Makine Mühendisliği, Çukurova Üniversitesi			
Prof.Dr. Süleyman TEKELİ			
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi			
	Tarih:	30/06/2010	

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ulaş MATİK

AKIMSIZ Ni-P KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ (Doktora Tezi)

Ulaş MATİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Haziran 2010

ÖZET

Akımsız Nikel (AN) kaplama; nikel iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgeme yoluyla malzeme üzerine kaplanması tekniğidir. AN kaplamalar sahip oldukları mükemmel aşınma ve korozyon dirençleri, lehimlenebilirlikleri ve kaplandıkları parçanın şekline bağlı olmaksızın her yerde eşit kaplama kalınlığı sağlamaları sebebiyle birçok endüstri kolunda uygulanmaktadır. Ni-P alaşımlarında fosfor içeriği kaplamanın yapısı başta olmak üzeri, diğer özellikleri üzerinde güçlü etkilere sahiptir. Ni-P alaşımları fosfor içeriklerine bağlı olarak düşük, orta ve yüksek fosforlu üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

Bu çalışmada ısıl işlemin, akımsız Ni-P kaplamaların sertlik ve aşınma karakteristiklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, uygulanacak çeşitli test ve analizler için AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 numuneler üzerine, üç farklı çözelti kullanılarak düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplama yapıldı. Kaplanmış numunelerin bir kısmına, farklı sıcaklıklarda akan argon atmosferi altında izotermal ısıl işlem uygulandı. Numunelere DSC, SEM, EDS, XRD, yüzey pürüzlülük, optik mikroskop ve mikrosertlik karakterizasyon analizleri uygulandı. Aşınma deneyleri pin-on-disk tipi adhesif aşınma cihazında yapıldı. Isıl işlem sonucu amorf yapılı akımsız Ni-P kaplamaların kristal yapıya dönüştüğü tespit edildi. Yapılan ısıl işlemlerde 400 °C'de her üç kaplamada da sertliğin en yüksek değere ulaştığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise sertliğin

azaldığı tespit edildi. Isıl işlem sonucunda 300 °C ye kadar aşınma miktarları azalırken, bu sıcaklıktan sonra aşınma miktarlarında değişme olmadığı görüldü. Ayrıca kaplama fosfor oranının artmasıyla sürtünme kuvvet değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

Bilim Kodu: 710.3.022Anahtar Kelimeler: Akımsız nikel, sertlik, aşınma, ısıl işlemSayfa Adedi: 145Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Ramazan ÇITAK

DETERMINATION of COATING PARAMETERS in ELECTROLESS Ni-P COATINGS AND THEIR EFFECTS on MECHANICAL PROPERTIES (PhD Thesis)

Ulaş MATİK

GAZİ UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY June 2010

ABSTRACT

Electroless Nickel (EN) plating is a coating technique of nickel ions on substrate by autocatalytic or chemical reduction. EN plating were applied on lots of industry possess because of their excellent wear and corrosion resistance, solderability and providing uniform coating thickness notwithstanding part shape. In Ni-P alloys, phosphor content has strong affect on properties especially on coating structure. Ni-P alloys are separated three groups; low, medium and high phosphor according with phosphor content.

In this study, the effect of heat treatment on hardness and wear characteristics of Ni-P coatings was investigated. For this aim, low, medium and high phosphor coatings have been applied on AISI 1010, AISI 1020 and AISI 304 samples using three different solutions to apply different tests and analysis. Isothermal heat treatments were applied on some of the coated specimens at varying temperature under flowing Ar atmosphere. DSC, SEM, EDS, XRD, surface roughness, optical microscope analysis and microhardness and wear tests have carried out. It has been found that the highest hardness was provided at 400 °C and hardness was decreased at higher temperatures. It has been determined that as wear amount was decreasing up to 300 °C higher temperature has no effect on wear properties. It has also been found that friction forces were decreased with increasing phosphor content.

Science Code: 710.3.022Key Words: Electroless nickel, hardness, wear, heat treatmentPage Number: 145Adviser: Prof. Dr. Ramazan ÇITAK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof.Dr. Ramazan ÇITAK'a yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Prof.Dr. Mehmet TÜRKER ve Prof.Dr. Abdulkadir EKŞİ'ye, ayrıca deneysel çalışmalarımda katkılarını esirgemeyen G.Ü. Metal Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyeleri Prof.Dr. Süleyman TEKELİ, Doç.Dr. Ferhat GÜL ve Öğr.Gör. Hanefi ÇİNİCİ'ye, G.Ü. Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yrd.Doç.Dr. Şükrü ÇAVDAR ve Yrd.Doç.Dr. Haluk KORALAY'a, analizlerin gerçekleştirilmesinde katkıları bulunan TAEK-SANAEM Malzeme Birimi çalışanlarından Dr. Erdal TAN ve Dr. Erhan AKSU'ya, tezimin yazım ve düzenlenmesinde katkıları bulunan kardeşim Gazeteci Zeynep MATİK'e ve laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT vi
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLERix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİxv
RESİMLERİN LİSTESİ xix
SİMGELER VE KISALTMALARxxii
1. GİRİŞ 1
2. TRİBOLOJİ
2.1. Sürtünme
2.1.1. Sürtünme çeşitleri
2.2. Aşınma
2.2.1. Aşınma sisteminde temel unsurlar7
2.2.2. Aşınmayı etkileyen faktörler
2.3. Yüzeysel Zararlar
2.4. Aşınma Mekanizmaları11
2.4.1. Adezyon aşınması11
2.4.2. Abrasif aşınma
2.4.3. Yorulma aşınması12
2.4.4. Difüzyon aşınması13
2.4.5. Tribo-oksidasyon aşınması

2.4.6. Erozyon ve kavitasyon aşınması	14
2.4.7. Yenme aşınması	14
2.5. Malzemelerin Aşınma ve Sürtünme Özelliklerinin İyileştirilmesi	15
2.5.1. Yağlama	15
2.5.2. Termal ve termo-kimyasal yüzey sertleştirme işlemleri	16
2.5.3. Yüzey kaplamalar	19
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA	25
3.1. AN Kaplamaların Tarihi Gelişimi	
3.2. AN Kaplamanın Avantajları	
3.3. AN Kaplamanın Sınırlılıkları	27
3.4. AN Kaplamaların Sınıflandırılması	27
3.5. AN Kaplama Banyo Bileşenleri	
3.5.1. Nikelin kaynağı	29
3.5.2. İndirgeyici kimyasallar	29
3.5.3. Reaksiyon oluşturucu (Kompleks madde)	40
3.5.4. Reaksiyon hızlandırıcılar (Accelerators)	40
3.5.5. Reaksiyon yavaşlatıcılar (İnhibitörler)	41
3.5.6. Reaksiyon ürünleri	42
3.5.7. Enerji	43
3.6. AN Kaplamalarda Etkili Parametreler	43
3.6.1. Sıcaklığın etkisi	44
3.6.2. pH değerinin etkisi	45
3.6.3. Banyo kompozisyonunun etkisi	46

3.6.4. Banyo yükünün etkisi	47
3.6.5. Banyo ömrünün etkisi	47
3.7. Akımsız Nikel-Fosfor Kaplamaların Özellikleri	
3.7.1. Akımsız Ni-P kaplamaların yapısı	48
3.7.2 İç gerilim	
3.7.3. Uniform kaplama kalınlığı	53
3.7.4. Yüzeye bağlanma	53
3.7.5. Fiziksel özellikleri	54
3.7.6. Mekanik özellikleri	54
3.7.7. Sertlik ve aşınma direnci	55
3.7.8. Korozyon direnci	56
3.8. AN Kaplamaların Uygulama Alanları	
3.8.1. Petrol, gaz ve kimya endüstrisi	
3.8.2. Otomotiv endüstrisi	
2.8.3. Tıp, diş ve ilaç endüstrisi	60
3.8.4. Matbaa ve tekstil endüstrisi	60
3.8.5. Uzay endüstrisi	60
3.8.6. Paketleme, taşıma ve gıda endüstrisi	61
3.8.7. Maden endüstrisi	61
3.8.8. Ağaç ve kâğıt endüstrisi	61
3.8.9. Otomotiv endüstrisi	62
3.8.10. Kalıp endüstrisi	62
3.8.11. Elektronik endüstrisi	

	3.8.12. Parça kurtarma ve tekrar onarım endüstrisi	62
4. I	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	64
4	4.1. Materyal ve Metot	64
4	4.2. AN Kaplama Çözeltileri ve Çalışma Parametreleri	66
4	4.3. AN Kaplama Düzeneği	67
4	4.4. Kaplama İşlemi Öncesi Yüzey Hazırlama İşlemleri	70
4	4.5. Numunelerin Akımsız Nikel-Fosfor Kaplanması	71
	4.5.1. Kaplama oranlarının tespiti	71
	4.5.2. Çözelti pH ve sıcaklık değerlerinin kaplama oranı ve bileşimin	e etkisi 71
	4.5.3. Yüzey pürüzlülük ölçüm numunelerinin kaplanması	72
	4.5.4. Sertlik ölçüm numunelerinin kaplanması	72
	4.5.5. Aşınma numunelerinin kaplanması	72
	4.5.6. AISI 304 malzemeden imal numunelerin kaplanması	73
4	4.6. Sertlik ve Aşınma Numunelerine Isıl İşlem Uygulanması	74
4	4.7. Numunelere Uygulanan Karakterizasyon Analizleri ve Testler	74
	4.7.1. Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDS) Analizi	74
	4.7.2. Diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) analizi	75
	4.7.3. X-ışını kırınım (XRD) analizi	75
	4.7.4. Tarama elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları	75
	4.7.5. Optik çalışmalar	75
	4.7.6. Sertlik testi	76
	4.7.7. Yüzey pürüzlülük analizi	76

4.7.8. Aşınma testleri	77
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	79
5.1. Ni-P Kaplamaların Kimyasal Bileşimleri	79
5.2. Çözeltilerin Zamana Bağlı Kaplama Oranları	83
5.3. Kaplama Oranı ve Bileşimine Kaplama Parametrelerinin Etkisi	86
5.3.1. NiP3 çözeltisinde pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi.	86
5.3.2. NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi	89
5.4. Kaplamaların Morfolojik Özellikleri	91
5.5. AN Kaplamalarda Fosfor Oranının Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi	93
5.6. AN Kaplamaların DSC Analiz Sonuçları	97
5.7. AN Kaplamaların XRD Analiz Sonuçları	102
5.8. AN Kaplamaların Sertliğine Isıl İşlemin Etkisi	108
5.9. Aşınma Deney Sonuçları	112
5.9.1. Aşınma miktarları	114
5.9.2. Aşınma yükünün aşınma miktarlarına etkisi	125
5.9.3. Sürtünme kuvvet değerleri	128
5.9.4. Dinamik sürtünme katsayısı	128
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ve ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	138
ÖZGEÇMİŞ	138

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Cizelge Sayfa	a
Cizelge 3.1. AN için indirgeyici kimyasallar	0
Cizelge 3.2. Aminobor ve borhidrür indirgeyici AN kaplama çözeltileri	6
Cizelge 3.3. Bazı hidrazin indirgeyicili AN banyo çözelti kompozisyonları4	0
Cizelge 3.4. Kostik çözeltilerinde AN kaplamaların korozyon oranlarının yaygın kullanılan diğer malzemelerle karşılaştırılması. (Bütün korozyon oranlar µm/yıl, korozyona maruz kaldıkları süre 100 gün)	.1 8
Cizelge 4.1. AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 çeliklerinin kimyasal bileşimi64	4
Cizelge 4.2. Akımsız Ni-P kaplama çözeltileri ve çalışma parametreleri60	6
Cizelge 5.1. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltilerinin zamana bağlı kaplama miktarları84	4
Cizelge 5.2. NiP3 çözeltisinde pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi8	6
Cizelge 5.3 NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi9	0
Cizelge 5.4 Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde yüzey pürüzlülük değerleri94	4
Cizelge 5.5. AISI 1020 çeliği ve kaplamaların mikrosertlik değerleri	8
Cizelge 5.6. Kaplanmış ve kaplanmamış AISI 1020 numunelerin, ısıl işlem ve yüke bağlı ortalama aşınma miktarları, sürtünme kuvvet ve sürtünme katsayıs değerleri	1 5

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil Sayfa
 Şekil 2.1. (a) Statik sürtünme katsayısının belirlenmesinde kullanılan eğik düzlem, (b) Sürtünme açısı ve cisme etki eden kuvvet ilişkisi
Şekil 2.2. İdeal katı yüzeye göre yüzey sapmalarının şematik gösterimi 5
Şekil 2.3. İki malzeme arasında adhesif temas sonucu aşınması muhtemel bölgeler. 5
Şekil 2.4. Sürtünmenin çeşitleri
Sekil 2.5. Bir tribolojik sistemin DIN 50320 normuna göre şematik gösterimi 7
Şekil 2.6. Yüzeysel zararlar
Şekil 2.7 Adezyon aşınması11
Şekil 2.8. Adezyon sırasındaki metal transferi
Şekil 2.9. Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplamaların sınıflandırılması
Şekil 2.10. Değişik yüzey kaplama yöntemlerinin uygulama kalınlıkları
Şekil 3.1. Nikel bir yüzeyde nikelin indirgenmesi ve hipofosfit oksidasyon prosesi görülmektedir a)Reaksiyondan önce, b) Reaksiyondan sonra
Şekil 3.2. Sıcaklığın kaplama oranına etkisi45
Şekil 3.3. Çözelti pH değerinin kaplama oranı ve kaplamanın fosfor içeriğine etkisi.
Şekil 3.4. AN kaplamalarda banyo ömrünün kaplama oranı ve fosfor içeriğine etkisi
Şekil 3.5. Geleneksel Ni-P denge diyagramı
Şekil 3.6. Denge-dışı Ni-P faz diyagramı
Şekil 3.7. Çelik üzerine uygulanmış AN kaplamanın iç gerilimine fosfor içeriğinin etkisi
Şekil 3.8. (a) Otokatalitik (akımsız), (b) elektrolitik (akımlı) kaplama yöntemleriyle elde edilen kaplama kalınlıklarının şematik görünümü

Şekil

Sayfa

xvi

Şekil 3.9. % 10,5 fosfor ihtiva eden AN kaplamanın farklı sıcaklıklarda 1 saat tavlanması sonucu elde edilen sertlik değerleri [35]56
Şekil 3.10. 40 °C'de % 75'lik fosforik asitte AN kaplamanın korozyon direncine kompozisyonunun etkisi. (DP- Düşük Fosforlu, OP- Orta fosforlu, YP- Yüksek fosforlu) [51].
Şekil 3.11. 40 °C'de %45'lik sodyum hidroksitin AN kaplamanın korozyon direncine kompozisyonunun etkisi [51]
Şekil 4.1. Kaplama işlemlerinin uygulanacağı altlık malzeme ölçüleri
Şekil 4.2. AN kaplama düzeneğinin şematik görünümü
Şekil 4.3. (a) AISI 1010 ve AISI 1020, (b) AISI 304 malzemeden imal numuneler için yüzey hazırlama işlem basamakları
Şekil 4.4. Pin-on-disk aşınma cihazının şematik görünümü77
Şekil 5.1. NiP1 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.1'de yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1. bölge (b) 2. bölge80
Şekil 5.2. NiP2 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.2'de yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1. bölge (b) 2. bölge (c) 3. bölge
Şekil 5.3. NiP3 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.3'te yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1. bölge (b) 2. bölge (c) 3. bölge
Şekil 5.4. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen zamana bağlı kaplama kalınlıkları
Şekil 5.5. NiP3 çözeltisinde, banyo pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi
Şekil 5.6. Resim 5.5'te kaplamanın EDS analiz spektrumları (a) genel, (b) 1. nokta, (c) 2. bölge, (d) 3. bölge
Şekil 5.7. NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi90
Şekil 5.8. Numunelerin yüzey pürüzlülük grafikleri (a) Kaplanmamış (b) NiP1, (c) NiP2 ve (d) NiP3 çözeltileriyle kaplanmış
Şekil 5.9. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın DSC termal grafiği

Şekil

xviii

Sayfa

Şekil

Şekil 5.25.	NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin aşınma miktarına ısıl işlem sıcaklığı ve aşınma yükünün etkisi	21
Şekil 5.26.	20 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları	25
Şekil 5.27.	40 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları	26
Şekil 5.28.	60 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları	27
Şekil 5.29.	AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri	28
Şekil 5.30.	NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri12	29
Şekil 5.31.	NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri12	29
Şekil 5.32.	NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri	29

Şekil 5.33. AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama	
dinamik sürtünme katsayısı değerleri	130

Şekil 5.34.	NiP1 çözel	tisiyle k	aplanm	ış AISI 1	020 numi	inelerde y	ük ve ısıl	işlem
	sıcaklığına	bağlı or	rtalama	dinamik	sürtünme	katsayısı	değerleri.	131

Şekil 5.35. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.131

Şekil 5.36. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.132

RESIMLERIN LISTESI

Resim Sayfa
Resim 3.1. Elmas partikülleri içeren kompozit AN kaplamanın (a) kesit, (b) yüzey görünümü
Resim 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan örnek numuneler
Resim 4.2. AN kaplama düzeneği
Resim 4.3. Jenco6230N pH metre
Resim 4.4. (a) Arec ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, (b) hava motoru
Resim 4.5. (a) AISI 304 malzemenin deforme edilerek kaplamanın kaldırılması (b) kaplama metalleri
Resim 4.6. Epoksiye gömme yapılmış (a) mikro sertlik, (b) kaplama oranı tespiti amacıyla kullanılan numuneler
Resim 4.7. TR200 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı77
Resim 4.8. (a) Aşınma deneyi yapılırken, (b) disk yüzey pürüzlülüğünün ölçümü78
Resim 5.1 NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler
Resim 5.2. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler
Resim 5.3. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler
Resim 5.4. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1010 numuneler83
Resim 5.5. Ağırlıkça %18 P içeren kaplamanın SEM yüzey görüntüsü
Resim 5.6. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri92
Resim 5.7. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri92
Resim 5.8. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri93
Resim 5.9. Yüzey pürüzlülük ölçümü için kaplama işlemi gerçekleştirilen numuneler

Resim

Resim 5.10. Parça üzerinden tabaka halinde kaldırılan, (a) NiP1, (b) NiP2 ve (c) NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamaların üst yüzey ve kesit görünümleri	95
Resim 5.11. NiP1 çözeltisiyle elde edilen düşük fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü1	11
Resim 5.12. NiP2 çözeltisiyle elde edilen orta fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü1	11
Resim 5.13. NiP3 çözeltisiyle elde edilen yüksek fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü1	11
Resim 5.14 Isıl işlemsiz ve 1 saat süreyle izotermal ısıl işleme tabi tutulmuş AISI 1020 malzemeden imal Ø 6 mm çaplı malzemenin kesitinden alınan mikroskobik resimler. (a-b) ısıl işlemsiz, (c-d) 200 °C, (e-f) 300 °C, (g h) 400 °C, (1-i) 500 °C ısıl işlemli.	- 13
Resim 5.15. AN kaplanmış aşınma numunelerinin kaplama kesit yüzeyleri (a) NiP1 (b), NiP2, (c) NiP31	l, 14
Resim 5.16. 300 °C'de ısıl işlem uygulanmış AISI 1020 numunelerde 60 N'luk yük altında aşınma yüzeyinde meydana gelen aşınma tipleri	د 17
Resim 5.17. 500 °C'de ısıl işlem uygulanmış AISI 1020 numuneler 60 N'luk yük altında aşınma yüzeyinde meydana gelen deformasyon ve aşınma tiple	ri. 18
Resim 5.18 AISI 1020 numunelerin aşınma kesit yüzey görünümü (a) ısıl işlemsiz (b) 300°C ısıl işlemli1	18
Resim 5.19. Isıl işlem uygulanmamış AISI 1020 numunelerde, 60 N'luk yük altında meydana gelen deformasyon ve yığılma1	a 19
Resim 5.20. Isıl işlem uygulanmamış AISI 1020 numunelerde, 60 N'luk yük altında meydana gelen deformasyonun sertliğe etkisini incelemek amacıyla aşınma kesit yüzeyinde yapılan sertlik ölçümleri1	a 20
Resim 5.21. NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altında aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve (a) 500 ısıl işlemli1	°C 23
Resim 5.22. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altında aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve (a) 500 ısıl işlemli.	°C 24

Resim

Sayfa
•

Resim 5.23. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altı	nda
aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve	(a) 500 °C
ısıl işlemli.	124

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
μ	Sürtünme katsayısı
μ_{s}	Statik sürtünme katsayısı
μ_{d}	Dinamik sürtünme katsayısı
D	Kaplama oranı
Т	Sıcaklık
C_{Ni}^{+2}	Çözelti nikel konsantrasyonu
Red	İndirgeyici madde türü
O/V	Banyo yükleme oranı
n ₁	Karıştırma faktörü
HV	Vickers sertlik
Kısaltmalar	Açıklama
AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
AN	Akımsız nikel
DEMB	Dietilaminebor
DMAB	Dimetilaminebor
DP	Düşük fosforlu
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetri
EDS	Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometrisi
NiP1	1 nolu Ni-P çözeltisi / kaplaması
NiP2	2 nolu Ni-P çözeltisi / kaplaması
NiP3	3 nolu Ni-P çözeltisi / kaplaması
OP	Orta fosforlu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

Kısaltmalar	Açıklama
XRD	X-ışını kırınım analizi
YP	Yüksek fosforlu

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin hızla ilerlediği günümüz teknolojisi, endüstriyel alanda makine ve donanımlarında yüksek mekanik özelliklere sahip, uzun ömürlü ve kaliteli mamullerin kullanılmasını gerektirmektedir. Özellikle endüstri alanında, malzeme kayıplarının azaltılması açısından aşınmaya neden olan mekanizmaların iyi bilinmesi önemlidir.

Malzemelerde meydana gelen aşınma zararlarını tamamen önlemek veya minimize etmek için çeşitli tedbirler alınmaktadır. Bunların başında sürtünmeyi azaltıcı önlemler alarak ara yüzeye müdahale etmek, malzemeleri termal veya termokimyasal işlemlerle yüzeysel veya tamamen sertleştirmek ve sert yüzey kaplamalar gelmektedir. Kaplamalarla yüzey sertleştirme yöntemlerine sert krom kaplamalar, PVD ve CVD örnek olarak verilebilir. Malzemelere aşınma ve korozyon direnci sağlamak amacıyla kullanılan diğer bir kaplama yöntemi ise akımsız nikel kaplamalardır.

Akımsız Nikel (AN) kaplama; nikel iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgeme yöntemi ile malzeme üzerine kaplanması tekniğidir. Kaplama, kimyasal reaksiyon elde edildiğinden AN kaplama sonucu yönteminde elektrik akımı kullanılmamaktadır. Kaplama, nikel iyonlarının hipofosfit, aminobor veya borhidrür bileşikleri ile otokatalitik indirgenmesiyle sağlanır. AN kaplama tekniğindeki farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması değildir. Bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel (ağırlıkça) %85 - %95 oranında olup beraberinde fosfor gibi metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar. Nikel, iyonları ile birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken "metal-cam" adı verilen amorf bir tabaka oluşturur. Mikroyapı incelendiğinde tüm metallerde mevcut olan tane ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkan vermez. Diğer elektrolitik yöntemlerle yapılmış kaplamalar gibi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer bir kaplamadır. Amorf dokusundan ve pasifliğinden dolayı saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında süper korozyon direncine sahiptir.

AN kaplamalar 1980'lerin başlarından beri çeşitli endüstri dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar başta sahip oldukları süper korozyon ve aşınma dayanımı, parçanın şekline bağlı olmaksızın üniform kaplama kalınlığı sağlamaları, kaplama kalınlığının geniş ölçüde kontrol edilebilmesi gibi çeşitli mekanik ve fiziksel özellikleri yanında, iyi lehimlenebilirlik ve yağlayıcı yüzey sağlamaları gibi çeşitli üstün özellikleri ile de ön plana çıkmaktadırlar. Bu özellikleri nedeniyle koruyucu veya dekoratif amaçlı olarak petrol, kimyasal, plastik, optik, matbaacılık, madencilik, uzay, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil ve yemek sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Buna ilaveten geleneksel elektro kaplamalarla karşılaştırıldığında, akımsız nikel kaplama yöntemiyle çeşitli malzemeler (iletken iletken olmayan) üzerine elektrik akımı uygulanmadan veya kaplama yapılabilmektedir.

Bu çalışmada, akımsız Ni-P kaplamaların sertlik ve aşınma karakteristiklerine ısıl işlemin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, uygulanacak çeşitli test ve analizler için AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 numuneler üzerine, hipofosfit indirgeyicili üç farklı çözelti kullanılarak, düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplama yapıldı. İsil işlemin kaplamaların serliğine etkisini incelemek amacıyla kaplanmış numunelerin bir kısmına, 100 °C'den başlanarak 700 °C'ye kadar, 50 °C'lik sıcaklık aralıklarıyla, akan Ar atmosferi altında 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulandı. Ayrıca ısıl işlemin kaplamaların ve AISI 1020 düşük karbonlu çeliğin aşınma özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, kaplanmış ve kaplanmamış aşınma numunelerinin bir kısmına, 200, 300, 400 ve 500 °C sıcaklıklarda akan Ar atmosferi altında 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulandı. Isıl işlem sonrası fırından çıkartılan numuneler havada soğumaya bırakıldı. Numunelere DSC, SEM, EDS, XRD, yüzey pürüzlülük, optik mikroskop ve mikrosertlik karakterizasyon analizleri uygulandı. Aşınma için pin-on-disk tipi adhesif aşınma cihazı kullanılarak 1 ms⁻¹'lik doğrusal kayma hızıyla, 1000 m'lik mesafede 20, 40 ve 60 N'luk yükler altında aşınma testleri uygulandı.

2. TRİBOLOJİ

Triboloji, birbirlerine göre hareket eden ve birbirleriyle etkileşim halinde olan yüzeyleri inceleyen bilim dalıdır. Triboloji sözcüğü Yunan dilinde sürtünme veya kayma anlamına gelen "tribos" kelimesinden türetilmiştir.

Triboloji biliminin ana konusu, bağıl hareket halinde olan iki yüzeyin etkileşimi esnasında ortaya çıkan sürtünme, aşınma ve bunların etkilerinin azaltılmasına yardımcı olan yağlama ve mühendislik malzemeleridir [1].

Tribolojideki arastırmaların amacı; yüzey sürtünmelerinin olduğu teknolojinin bütün kademelerinde, sürtünme ve aşınmadan kaynaklanan kayıpları azaltmak ve gidermektir. Tribolojideki araştırmalar daha fazla verimlilik, daha iyi performans, daha az hasar ve büyük miktarda tasarruf sağlamıştır [2]. Ancak her zaman sürtünmenin ve aşınmanın azaltılması istenmeyebilir; fren balatalarında sürtünme katsayısının yüksek olması ve silgilerde aşınmanın yüksek tutulması buna örnektir [3].

2.1. Sürtünme

Sürtünme; bir cismin üzerinde hareket eden diğer bir cismin hareketine göstermiş olduğu direnç olarak ifade edilir. Bir cismin harekete geçmesi, yönünü değiştirmesi ve durması sürtünmeye bağlıdır. Sürtünme günlük aktivitelerimizin yanı sıra çoğu endüstri prosesinde de önemli rol oynar.

Katı yapıların sürtünmesine ait esas yasalar oldukça basit olup, bu yasaları 1875'te formül ize eden Coulomb ismiyle anılırlar. Ancak bu yasanın temelini oluşturan ilk çalışma Leonardo da Vinci tarafından yapılmıştır [4]. Bu yasanın getirdiği temel ifadeler aşağıdaki gibidir;

- Statik sürtünme, dinamik sürtünmeden daha büyük olabilir,
- Sürtünme kayma hızından bağımsızdır,

- Sürtünme kuvveti uygulanan yükle orantılıdır,
- Sürtünme kuvveti temas alanından bağımsızdır [4].

Sürtünme yaygın olarak sürtünme katsayısıyla ifade edilmektedir. Sürtünme katsayısı, μ veya *f* sembolleriyle ifade edilmekle birlikte, kuvvetin (F), yüke (N) oranıdır (Eş. 2.1).

$$\mu = \frac{F}{N}$$
(2.1)

Sürtünme katsayısı genel olarak çok iyi yağlanmış yataklar için 0,03 kuru sürtünme de 0,5-07 ve vakum ortamında temizlenmiş metal yüzeyleri için \geq 5'tir.

Düz bir yüzey üzerinde duran ağır bir cisim, yüzey belirli bir açıya (sürtünme açısı, θ) kadar eğildiğinde hareket etmeye başlayacaktır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. (a) Statik sürtünme katsayısının belirlenmesinde kullanılan eğik düzlem,
(b) Sürtünme açısı ve cisme etki eden kuvvet ilişkisi [4].

Statik sürtünme katsayısı Eş. 2.2'de verilen formülle ifade edilmektedir.

$$\mu_{\rm s} = \tan \theta \tag{2.2}$$

Mikroskobik seviyede yüzeyler tamamen düz değildir. Yüksek büyütmelerde incelendiğinde en iyi parlatılmış yüzeylerde dahi çizgiler, derin yarıklar, pürüzler ve çukurlar görülecektir (Şekil 2.2). İki yüzey birbirine, kuvvet uygulanmadan temas

ettirildiğinde temas noktalarında çok az miktarda plastik deformasyon oluşması sonucu, iki malzeme arasında soğuk kaynak meydana gelebilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.2. İdeal katı yüzeye göre yüzey sapmalarının şematik gösterimi [4].



Potansiyel aşınacak bölge

Şekil 2.3. İki malzeme arasında adhesif temas sonucu aşınması muhtemel bölgeler [4].

Kayma başladığında oluşan bu kaynağın sürtünme kuvvetiyle kırılması gerekmektedir. Sürtünme yüzeylerindeki bazı çıkıntılar karşılaştıklarında plastik veya elastik deformasyon yoluyla sürtünme kuvvetinin oluşumuna katkıda bulunmaktadırlar.

Sürtünme kuvvetinin oluşumuna birçok mekanizma etki etmektedir. Sürtünme malzemenin belirgin bir özelliği olmayıp ölçüm şartlarına, yüzey pürüzlülüğüne, yüzeyde bulunan veya bulunmayan oksitlere veya yüzeye bağlanmış filmler gibi benzeri birçok etkiye bağlıdır [4].

2.1.1. Sürtünme çeşitleri

Sürtünmenin kuru, sıvı ve yarı sıvı olmak üzere üç hali vardır (Şekil 2.4). Kuru sürtünme yağlanmamış iki katı cisim arasındaki sürtünmedir. En hassas işlemede bile yüzeyde pürüzlülük olacağından, yüzeyler arasındaki temas noktalarında oluşan yüksek basınç kaynak bağlantısı oluşmasına sebep olacak ve bu sebeple ortaya çıkan sürtünme kuvveti oldukça fazla olacaktır [1,5].



Şekil 2.4. Sürtünmenin çeşitleri [1,5].

Sıvı sürtünmede ise iki yüzey arasındaki yüzey pürüzlülükleri karşı tarafa temas etmeyecek şekilde yüzeyler arasında yağ filmi oluşturulmuştur. Bu durumda sürtünmeyi oluşturan faktör yağın viskozitesidir [1,5].

Yüzeyler arasındaki yağ filmi yeterli kalınlıkta oluşmadıysa bazı pürüz tepecikleri birbirlerine temas edebilir. Bu durum da yarı sıvı sürtünmedir [1,5].

2.2. Aşınma

Aşınma, birbiri ile kayma, yuvarlanma veya çarpma hareketi yapan iki yüzeyden birinde ya da her ikisinde de yüzey hasarı oluşması veya yüzeyden malzeme uzaklaşmasıdır. Birçok durumda pürüzlerdeki yüzey etkileşimleriyle, aşınma meydana gelir. Hareket sırasında temas yüzeyindeki malzeme yerinden çıkabilir, böylece katı cisim yüzeyindeki özellikler değişir. Fakat bu durum sonucunda çok az malzeme kaybı olur. Malzeme bir yüzeyden uzaklaşabilir ve diğer yüzeye malzeme transferi olabilir veya aşınma partikülleri seklinde kırılarak yüzeylerden biri zarar görmüş olsa bile ara yüzeydeki net hacim veya ağırlık kaybı sıfırdır. Aşınma hasarı genellikle malzeme kaybıyla ifade edilir. Fakat, bir cisimde net bir ağırlık veya

hacim kaybı olmadan meydana gelen ve malzeme hareketlerinden kaynaklanan hasarlar da aşınmayı oluşturur [6].

2.2.1. Aşınma sisteminde temel unsurlar

Bir aşınma sisteminde temel elemanlar; ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme, yük (temas kuvveti), izafi hareket ve çevredir. Bütün bu elemanların oluşturduğu sistem, teknikte "Tribolojik Sistem" olarak adlandırılır. Bir tribolojik sistemin standartlara uygun şematik olarak gösterimi Sekil 2.5.'te görülmektedir [6].



Sekil 2.5. Bir tribolojik sistemin DIN 50320 normuna göre şematik gösterimi. [6]

Ana malzeme (Aşınan); Fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey yapısı, sekil durumu tamamen belirli olan ve aşınma özelliği incelenen katı cisim seklinde tanımlanabilir.

Karsı malzeme (Aşındıran); Aşınmanın oluşumunda başlıca öneme sahip olan karsı sürtünme elemanı, katı bir cisim, sıvı veya gaz olabilir. Bu eleman temel sürtünme elemanı ile birlikte bir aşınma çiftini oluşturmaktadır.

Ara malzeme; esas sürtünme elemanı ile karsı sürtünme elemanı arasında katı, sıvı, gaz, buhar ya da bunların karışımı seklinde bulunan maddedir. Örneğin bu ara

maddeyi, yüzeyler arasına herhangi bir nedenle girmiş kum taneleri oluşturabileceği gibi, aşınma esnasında kopan parçacıklar da ara madde görevini üstlenebilir.

Yük; etki eden kuvvetin büyüklüğü, türü (statik, dinamik, darbeli veya titreşimli olup olmadığı), doğrultusu ve zamana göre değişimi yüklemenin şiddetini belirleyen etmenleri oluşturur.

İzafi hareket: Temel sürtünme elemanının karşı sürtünme elemanına göre izafi hareketinin cinsi (kayma yuvarlanma veya çarpma etkilerinden hangisinin ağırlıkta olduğu), büyüklüğü ve doğrultusu ile belirlenir.

Çevre; sistemi içine alan ve genellikle sıvı veya gaz halinde bulunan ortamdır. Su, hava ve gazlar teknikte en sık rastlanılan çevre ortamlarıdır.

2.2.2. Aşınmayı etkileyen faktörler

Aşınmayı etkileyen faktörler birçok farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu faktörler, aşağıda dört grup halinde verilmiştir [6].

- 1- Ana malzemeye bağlı faktörler: Malzemenin kristal yapısı, malzemenin sertliği, elastisite (Young) modülü, deformasyon davranışı, yüzey pürüzlüğü ve malzemenin boyutu ana malzemeye bağlı faktörlerdir.
- 2- Karsı malzemeye bağlı faktörler ve aşındırıcının etkisi.
- 3- Ortamın etkisi: Sıcaklık, nem ve atmosfer aşınmayı etkiler.
- 4- Çalışma koşulları: Basınç, hız ve kayma yolu aşınmada etkilidir.

2.2.2.1. Aşınma direncine karbürlerin etkisi

Alaşımların mikro yapılarında bulunan karbürler alaşımın aşınma direncini arttırmada önemli bir rol oynamaktadırlar [7]. Mikro yapıda bulunan karbür miktarının artması ve karbürlerin irileşmesi abrasif aşınma direncini arttırmaktadır. Matris/karbür ara yüzeyinin mukavemeti, karbürler arası mesafe ve abrasif aşındırıcı

ile farklı sertlikteki karbürlerin varlığı da alaşımların abrasif aşınma direncini etkilemektedir. Karbürlerin çok küçük ve sık dağılımı malzemenin sertliğini arttırarak aşınma hızını azaltabilir. Aşındırıcı parçacıkların karbürlerden daha sert olması, aşınma esnasında karbürlerin kesilmesine ve çatlamasına sebebiyet verebilir. Bu durumda aşınma direncinde bir azalma görülür [6].

2.2.2.2. Aşınma direncine matrisin etkisi

Matris tarafından yeterli desteğin sağlanmasıyla abrasif aşınma sırasında karbürlerin dökülmesinin önlendiği söylenebilir. Çoğu durumda, bilhassa ağır abrasif aşınma şartları altında çatlaklar önce karbür/matris ara yüzeyindeki yüksek gerilme konsantrasyonlarından dolayı bu bölgelerde başlamaktadır. Daha iyi abrasif aşınma direncinin, matris fazın artan mikro sertliği ile elde edilebileceği düşünülebilir. Her ne kadar sert ve saf metallerdeki sertlik ve aşınma direnci arasındaki ilişki doğrusal olsa da, çok bileşenli alaşımlar için hiçbir basit kural bulunmamaktadır. Abrasif aşınma direncini şüzeylerdeki deformasyon sertleşmeye neden olacak, aşınma yüzeyinde sertliği artıracak ve aşınan yüzeyin sertliği aşınma direncini belirleyecektir. Matris mukavemeti katı eriyik sertleşmesi ile de artabilir. Bazı araştırmacılar yüksek mukavemetli matrisin, karbürlere daha iyi bir destek sağlayabileceğini ve ince partiküllerin daha erken dökülmesini önleyebileceğini ileri sürmektedir [6].

2.3. Yüzeysel Zararlar

Yapısal değişme; yapısal değişmeler ile meydana gelen zararlar, yaşlanma, temperleme, faz dönüşümleri, yeniden kristalleşme gibi değişimleri kapsamaktadır (Şekil 2.6-a).



Şekil 2.6. Yüzeysel zararlar [8].

Plastik deformasyon; yüzey katmanının lokal veya daha geniş bölgelerde gerçekleşen, kalıcı deformasyon ile karakterize edilir. Şekil değişikliği meydana gelmektedir (Şekil 2.6-b).

Yüzey çatlakları; aşırı lokal temas gerilmeleri veya termal ve mekanik etkileri kapsayan dönüşümlü gerilmelerin neden olduğu zararlardır (Şekil 2.6-c).

Malzeme kayıpları; aşınmanın neden olduğu farklı şekil ve boyutlarda meydana gelen malzeme kaybıdır (Şekil 2.6-d).

Malzeme artışı; aşınma esnasında bir parçadan kalkan malzemenin karşı malzemeye transferi ile gerçekleşir (Şekil 2.6-e).

Korozyon; çevresel elementler veya karşı yüzeydeki elementler arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlarla meydana gelen malzeme indirgenmesidir (Şekil 2.6-f).

Aşınma, tıpkı sürtünme gibi bir malzeme özelliği değildir, bir sistem karşılığıdır. Çalışma koşulları ara yüzey aşınmasını etkiler [2, 6].

2.4. Aşınma Mekanizmaları

Aşınma mekanik ve/veya kimyasal anlamda meydana gelir ve genellikle sürtünme ısınmasıyla artar. Aşınma oldukça farklı olaylar olan altı prensibi içerir. Bunların ortak noktası sürtünen yüzeylerden katı malzeme uzaklaşmasıdır. Bazı değerlendirmelere göre endüstriyel uygulamalarda meydana gelen aşınmaların çoğu adhesiv ve abrasif aşınma mekanizmaları nedeniyle meydana gelmektedir. Yorulma mekanizması dışında bütün mekanizmalardaki aşınma malzeme kaybıyla meydana gelir [2, 6].

2.4.1. Adezyon aşınması

Adezyon aşınması en yaygın aşınma çeşididir ve yüksek aşınma oranları ile sürtünme katsayısında kararsızlıklar doğurur. Özellikle kayan mekanizmalar adezyon aşınması sonucu çok hızlı bir şekilde hasara uğrar. Birbirine temas eden yüzeylerdeki temas alanları çok küçük olduğundan bu noktalarda çok yüksek basınçlar oluşmaktadır. Bu yüksek basınç nedeniyle temas noktalarında malzemeler akma sınırına ulaşır ve bölgesel mikro kaynaklar oluşur (Şekil 2.7-a). Bu sırada iki cisim arasında devam eden bağıl hareket sonucu kaynak bağı kopar ve sonuçta cismin birinden malzeme eksilmesi oluşur (Şekil 2.7-b). Bu malzeme kaybı adezyon aşınmasını oluşturur [9].



Şekil 2.7 Adezyon aşınması [9].

Malzeme çiftleri arasında özellikle metalik malzemelerde büyük adezyon aşınmaları meydana gelir. Çeşitli metal kombinasyonlarında yapılan aşınma testleri sonucunda

metallerde adezif aşınmanın malzeme çiftindeki yumuşak malzemeden sert malzemeye kaynak noktasında transfer olduğunu göstermektedir. Bu transfer sonucunda yumuşak malzemeden kopan parçaların bir kısmı sert malzemeye transfer olmakta, bir kısmı ise sürtünme yüzeyinde kalmakta ve yüzeyleri aşındırmaya devam etmektedir (Şekil 2.8) [3].



Şekil 2.8. Adezyon sırasındaki metal transferi [3].

Adezyon aşınması, yüzeylerde birtakım çizikler şeklinde veya tam tersine yüzeyleri parlatmış gibi görülmektedir [9].

2.4.2. Abrasif aşınma

Abrasif aşınmada yüzey hasarı, birbirine göre bağıl hareket yapan iki cismin temas yüzeyleri arasına, ortam şartları dolayısıyla giren toz, talaş veya malzeme yüzeylerindeki oksidasyon gibi etkenler sonucu oluşan sert parçacıkların etkisi sonucu oluşur. Bu sert parçacıklar yüzeyler arasında kazıma etkisi yaparak taşlamaya benzer malzeme kaybının oluşmasına sebep olurlar. Bu aşınma zamanla artar ve makine elemanları yüzeyinde, hareket yönünde, malzeme kaybından ötürü büyük çizikler ve oyuklar oluşur. Aşınma sonucunda kopan parçalar da bu mekanizmaya dâhil olurlar ve aşınma artarak devam eder [1].

2.4.3. Yorulma aşınması

Metallerde oluşan yorulma olayı, tekrarlanan zorlamalar sonucu zamanla oluşur. Bu tip aşınma, yüzeylerde çok küçük çukurcuklar veya kılcal çatlaklar seklinde baslar. Sürtünmenin etkisiyle yüzeyde plastik sekil değiştirme dolayısıyla pekleşme oluşur ve malzeme gevrekleşir. Bu elastik ve plastik sekil değiştirmelerin devamında mikro çatlak oluşumu ve çatlakların büyümesi gerçekleşerek parçacıklar kopar. İki tür yorulma aşınması vardır. Bunlardan birincisinde, çukurlar çok küçük olup büyüyemezler ve yüzeye yayılmazlar. İkinci tür yorulma aşınmasında ise, çukurlar zamanla büyür ve hasara yol açarlar. Yorulma aşınması, yuvarlanma hareketi yapan rulmanlı yataklarda, dişli çarklarda ve kam mekanizması gibi yüzeylerde oluşur. Yapılan araştırmalar da pullanmayı başlatan çatlağın bazen yüzeyde bazen de yüzeyin altında kendini gösterdiği tespit edilmiştir [10].

2.4.4. Difüzyon aşınması

Birbirleriyle temas halinde bulunan yüzeyler arasında sürtünmeden kaynaklanan sıcaklık yükselmesiyle birlikte temas yüzeyinde bulunan ortamların kristal kafes içinde atom yoğunluğu yüksek olan bölgelerden düşük olan bölgelere doğru hareket etmesiyle difüzyon meydana gelir. Sıcaklığın yükselmesi ve yeterli zaman sonunda sürtünme yüzey bölgesinde atom ve moleküllerin çevreye transfer olması ya da karsı sürtünme elemanına difüzyon esasına dayanır. Bu aşınma mekanizması genellikle; fren balatalarında, uzay araçlarında ve takım tezgâhlarında görülür [10].

2.4.5. Tribo-oksidasyon aşınması

Yüzeyler hava ile reaksiyona girerek, aşınmanın şiddetli olmasını önleyen oksit ve diğer tabakaları oluşturur. Bununla birlikte özellikle kimyasal maddeler ile temas eden yüzeyler bu maddelerle reaksiyona girerek ince fakat sert tabakalar oluştururlar. Uygulanan yük altında bu sert tabakalardan sert parçacıklar düşerek aşınma parçacıklarını meydana getirirler. Temiz kalan temas yüzeylerinde reaksiyon sonucu tekrar bir sert tabaka oluşur, yük altında tekrar kırılır ve olay bu şekilde devam eder. Bu olaya tribolojik zorlama esnasında meydana gelmesinden dolayı sürtünme oksidasyonu veya tribo- oksidasyonu denir [10].
2.4.6. Erozyon ve kavitasyon aşınması

Erozyon; ortam ile malzeme yüzeyi arasındaki hızın çok yüksek olması nedeniyle meydana gelen bozulma olayı olarak tanımlanır. Erozyon, içinde katı tanecikler ihtiva eden bir sıvının katı cismin yüzeyine çarpması ile meydana gelir. Erozyon (yıkama veya hidroabrasiv aşınma) akıcı maddelerin oluşturduğu aşınmadır. Sıvı ve gazlar akış sırasında yüzeyden parçacıklar kopması ve girdaplar etkisi ile dalgalı bir yüzeyin meydana gelmesine neden olur. Özellikle doğrusal akımın saptırıldığı ve bozulduğu yerlerde aşınma yüksek olmaktadır. Aşındırıcı parçaların büyüklüğü, hızı, sekli, sertliğe çarpma açısının değeri, erozyon aşınma mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerdir [10].

Akan sıvılarda, ani basınç düşmesi sonucu gaz kabarcıklar veya boşlukların oluşmasına kavitasyon denir. Sıvı içindeki bu boşluğun darbe seklinde kapanması sonucunda (gaz kabarcıklarının patlaması) ani bir basınç ve sıcaklık artısı olur ve buna bağlı olarak doğan kimyasal etkileşimlerle malzemede oluşan hasarlar, çukurlaşmalar ve küçük çatlamalarla plastik deformasyonlar seklinde görülür. Kavitasyon nedeniyle oluşan aşınma, artan malzeme sertliği ile azalmaktadır. Kavitasyon aşınması genellikle su türbinleri, su pompaları, buhar türbinlerinde görülür [10].

2.4.7. Yenme aşınması

Birbirlerine kuvvetle temas eden iki metal yüzeyi arasında düşük genlikli titreşim hareketinden dolayı; yüzeylerde bulunan pürüzler, yüzeyden koparak aşınmayı meydana getirirler. Yüzeyden kopan parçacıklar oksitlenerek aşındırıcı tane haline gelerek abrasif aşınma miktarını artırır. Yenme aşınması abrasif aşınmanın şiddetli bir çeşididir. Genellikle is makinelerinde, sıkı geçmelerde, kama ve cıvata bağlantılarında meydana gelir [10].

2.5. Malzemelerin Aşınma ve Sürtünme Özelliklerinin İyileştirilmesi

Malzemelerin aşınma ve sürtünme özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan temel işlemleri aşağıdaki üç maddeyle özetlemek mümkündür.

- Çeşitli yağlayıcılarla ara yüzeye müdahale ederek sürtünmenin azaltılması,
- Malzeme yüzeyinin çeşitli termal ve termo-kimyasal işlemlerle aşınma direncini arttırması,
- Malzeme yüzeyinin, aşınma ve sürtünme özellikleri daha iyi malzeme veya malzemelerle kaplanması.

2.5.1. Yağlama

Yağlayıcı maddeler; sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı minimuma indirmek ve sıcaklığı düşürmek için kullanılır. Sürtünme bakımından, çeşitli sürtünme halleri için yağlayıcı maddenin fonksiyonu farklıdır. Sıvı sürtünmesinde yüzeyler arasında bulunan yağ tabakası yüzeyleri birbirinden tamamen ayırdığından burada önemli olan husus yağın viskozitesidir. Bu nedenle sıvı sürtünmesi halinde genellikle sıvı, bazı hallerde gaz yağlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Sınır sürtünmesi halinde yağlayıcı maddenin yapışma kabiliyeti ve buna bağlı olarak kimyasal bileşimi önemlidir. Bu nedenle sınır sürtünmesi halinde katı ve katkılı sıvı yağlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Yağlayıcı maddelerin ve bilhassa sıvı yağların önemli bir fonksiyonu, sürtünmeden dolayı yüzeylerde oluşan ısının, yağın akması ile dışarıya taşınmasıdır [11]. Yağlayıcılar sürtünme özelliklerini iyileştirerek, aşınmayı azaltmakla birlikte makine v.b sistemlerde kuvvet kayıplarını da minimize ederler.

Yağlayıcı maddeler fiziksel hallere göre katı, sıvı, yarı katı ve gaz yağlayıcılar olmak üzere dört gruba ayrılabilir [11].

2.5.2. Termal ve termo-kimyasal yüzey sertleştirme işlemleri

Termal işlemler özellikle sertleştirilebilirlik özellikleri yüksek olan karbonlu çeliklere (%0,4-0,75 C) uygulanmaktadır. Termal yüzey sertleştirme işlemleri, çeliklerde istenilen sertlik değerini elde etmek için yüzeyin belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılıp, bu sıcaklıkta ani bir soğutma uygulanarak istenilen sert yapının elde edildiği işlem basamaklarını içerir. Termo-kimyasal işlemlerde ise yüzeyde belirli bir kalınlığa kadar C, N, C-N ve B difüzyonu sağlanarak, yüzeyin kimyasal bileşimi değiştirilerek sert yapının elde edildiği işlem basamaklarını içerir.

Aşağıda termal ve termo-kimyasal yüzey sertleştirme işlemleri maddeler halinde detaylı olarak anlatılacaktır.

2.5.2.1. Alevle yüzey sertleştirme

Bir çelik parçanın alevle sertleştirme prensibi yüzeyin östenitik sıcaklığına hızla soğutulması ve daha sonra iş parçası yüzey katmanı üzerinde martensitik bir yapı oluşturmak için hızla soğutulması gerekir. Yöntemde parçaların ısıtılması oksi-asetilen veya oksi-hidrojen alevinin yanmasıyla sağlanır [12].

2.5.2.2. İndüksiyonla yüzey sertleştirme

İndüksiyonla yüzey sertleştirmenin prensibi, iş parçası çeliğin yüzeyini hızlı bir şekilde östenitik şartlara ısıtma ve iş parçası yüzeyinin sert martensitik katmana dönüşmesi için hızla su vermedir. Yöntemde iş parçasının kompozisyonunda değişim olmadan sert yüzey katmanı elde edilir [12].

Çelik parçaların indüksiyonla ısıtılması, sertleştirilecek parçanın yüksek frekanslı alternatif akımın geçtiği su soğutmalı bakır indüksiyon bobini içerisine yerleştirilerek yapılır [12].

2.5.2.3. Lazerle yüzey sertleştirme

Lazerle sertleştirmede çelik, iş parçası yüzeyinin kompozisyonunda bir değişiklik olmaksızın östenitik bölgeye ısıtılır. Isı kaynağı yoğun bölgesel bir ısı üreten lazerdir. İş parçasının kendisi soğutucu olarak davranır ve dışarıdan soğutma malzemesi gerekmez. Lazerle ısıtma genellikle çelik iş parçası üzerinde ince martensitik bir katman elde etmek amacıyla uygulanır [12].

2.5.2.4. Nitrürleme

Nitrürleme ile yüzey sertleştirme işleminde, çeliğin yüzeyine difüzyon ile azot verilerek, malzemenin yüzey özellikleri değiştirilir. Sertleştirme işlemi 500–590°C sıcaklıklar arasında yapılır. Yüzey sertliği ve sert tabaka derinliği işlem süresine, sıcaklığa, gaz karışımına ve demir esaslı malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır [1].

Gaz, banyo ve plazma olmak üzere 3 çeşit nitrürleme yöntemi vardır. Gaz nitrürlemede azot içeren gaz olarak genellikle amonyak (NH3) kullanılır. Parçalar, kontrol atmosferli gaz sızdırmaz firin içerisinde 500-520 °C'ye kadar yavaş yavaş ısıtılır. Azot difüzyonu için gereken sürenin sonunda, parça tekrar yavaş yavaş soğutulur ve malzeme yüzeyinde nitrür tabakası oluşur [1].

Banyo nitrürleme % 25-50 siyanür ve % 50 siyanat içeren siyanür banyolarında yapılır. Banyo sıcaklığı genellikle 500-580 oC arasındadır. Nitrasyon sonrası parçalar suda ani olarak soğutulurlar. Banyo nitrürlemede bölgesel olarak kısmi daldırma yapılarak, bölgesel nitrasyon yapılabilir [1].

Plazma nitrürleme yönteminde azot difüzyonu, metal yüzeyinde ve yüzeye çok yakın bölgede termokimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirilir. Termokimyasal reaksiyonların oluşması için gerekli azot, azot gazının ya da azot içeren bir gaz veya gaz karışımının yüksek gerilimli doğru akım ile iyonlara ayrıştırması ile elde edilmektedir. İşlem N₂, H₂, Ar ve NH₃ gaz ortamında, 350-590°C arasında gerçekleştirilebilir. Nitrür partiküllerinin oluşması için gerekli olan aktifleşme enerjisi, fırın cidarı ile parça arasında oluşturulan yüksek gerilim ile azot verilecek parçaya doğru ivmelendirilen iyonların parça yüzeyini bombardımanı sonucunda açığa çıkmaktadır. Plazma ile nitrasyon işlemi sonrası en dışta beyaz tabaka ve onun altında da difüzyon tabakası olarak adlandırılan yapılar oluşur [1].

2.5.2.5. Sementasyon

Sementasyonla yüzey sertleştirme işlemi, çelik yüzeyinden karbon atomları difüzyonuyla karbon içeriğinin arttırılması olan sementasyon ve ardından sertleştirme olarak iki aşamada gerçekleştirilir. Her ne kadar basit yöntem olarak, bu iki işlem birbirini takiben birlikte uygulansa da, işlemlerin ayrı ayrı açıklanması gerekir [11].

Sementasyon işleminde, normal şartlarda yeterli düzeyde sertleşmeyen ve karbon miktarı en fazla % 0,22 olan çeliklere, yüzeyden difüzyonla belirli bir derinliğe kadar karbon nüfuz ettirilir [11].

Sementasyon işlemi aşınma, temas ve eğilme yorulmasına karsı yüzey direncinin gerekli olduğu dişliler, yataklar ve şaftlar gibi makine parçalarına yaygın olarak uygulanır. Sementasyon işlemi aşınma ve yorulma direncine ilaveten iyi kırılma tokluğunun gerekli olduğu ağır is dişlilerine de uygulanır. Sementasyon işlemi katı, sıvı ve gaz halindeki karbon verici ortamlarda yapılabilir. Her üç durumda da, karbon moleküller değil, atom olarak demir kafesine nüfuz eder [11].

2.5.2.6. Borlama

Çeliğin yüzeyinde sementasyonda karbon, nitrasyonda azot zenginleştirmesine benzer olarak, borlama işleminde çelik yüzeyinde bor zenginleştirmesi yapılır. Borlama için, bugüne kadar pratikte sıvı ve katı borlama maddeleri kullanılmıştır. Sıvı borlama maddesi olarak kullanılan ergitilmiş boraks ya da ilaveler içeren diğer tuzlardan, genellikle borkarbur meydana getirilir. Daha çok boraks ve diğer katkılar içeren katı borlama maddeleriyle de, öncelikle borkarbür oluşumu hedeflenir. Bor difüzyonunun gaz fazında, örneğin klor kullanımı ile yapılması da mümkündür

2.5.3. Yüzey kaplamalar

Gelişen teknolojiyle birlikte malzemelerde aranılan özellikler de çok çeşitli hale gelmiştir. Bu özelliklerin bazıları sadece kaplama işlemleri ile yapılabilmektedir veya bu yöntemle ekonomik olarak uygulanabilmektedir [1].

Kaplamalar üretilen parçaları tokluk ve elastikiyetini kaybetmeden termal ve korozif etkilerden korumanın yanı sıra yüzeyde sertlik ve aşınma direnci sağlamak amacıyla uygulanmaktadır. Bunlara ek olarak kaplamalar estetik ve dekoratif amaçlı da uygulanmaktadır [13].

Verilen bir uygulama için kaplama seçilirken birçok faktör dikkate alınmalıdır. Kaplama türünün belirlenmesinde operasyon şartları, malzeme uyumluluğuyla ilgili sorunlar, malzemenin doğası ve yüzey hazırlama, uygulamanın süresi ve hızı, maliyet, güvenlik, çevresel faktörler, kaplamanın özellikleri ve yapısal dizayn göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebeplerle uygun kaplamanın seçilmesi uzmanlık ve karar yeteneği gerektirmektedir [13].

Kaplama yöntemleri, kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre; gaz halden, çözeltiden, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilir. Bu başlıklar altında diğer spesifik özelliklerine göre kaplama çeşitleri Şekil 2.9' da gösterilmiştir [1].

Kaplama yöntemlerinin uygulama alanının belirlenmesinde iki parametre çok büyük önem taşır. Bunlar, kaplama kalınlığı ve uygulama sıcaklığıdır [1]. Şekil 2.10'da aşınma direnci arttırmak amacıyla uygulanan kaplamalara ait kaplama kalınlık ve uygulama sıcaklığı aralığı verilmiştir.



Şekil 2.9. Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplamaların sınıflandırılması [1].



Şekil 2.10. Değişik yüzey kaplama yöntemlerinin uygulama kalınlıkları [1].

2.5.3.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

İnce film kaplamalardan en yaygını CVD (kimyasal buhar biriktirme) ve PVD (fiziksel buhar biriktirme) yöntemleridir. Her iki yöntemin prensibi genel olarak şu adımlardan oluşur:

- 1. Kaplamayı oluşturacak olan malzemenin buharlaştırılması
- 2. Buharlaşan malzemenin kaplama yapılacak yüzeye taşınması

3. Kaplama malzemesinin, kaplanacak yüzey üzerine yoğuşturulması ve kaplamanın büyümesi [1].

CVD kaplama, farklı gazların kimyasal reaksiyonları ile oluşmaktadır ve işlem 1000°C civarında gerçekleştirilmektedir. CVD kaplama genellikle çok tabakalı kaplama şeklinde uygulanmaktadır. Farklı kaplama tabakaları için aynı ekipmanda farklı gazlar kullanılmaktadır [1].

2.5.3.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği katı bir kaynağın vakum altında buharlaştırılması veya atomsal hale dönüştürülmesi ve taban malzeme üzerine biriktirilmesi ile gerçekleşir [1].

PVD tekniği CVD tekniğine göre çok daha düşük sıcaklıklarda (100-6000 C) kaplama yapma imkanı sunar. Bu sebeple takım çeliklerini kaplanmasında bu yöntem kullanılmaktadır [1].

2.5.3.3. İyon demeti destekli biriktirme (IBAD)

İyon demeti destekli biriktirme tekniği esas olarak, PVD tekniği ile düşük enerjili bir iyon tabancası tarafından yüzeyin bombardıman edilmesinin kombinasyonudur. Bombardıman prosesi kaplamanın alt malzemeye daha kuvvetli bağlarla yapışmasını sağlar [1].

2.5.3.4. Termal sprey (püskürtme)

Püskürtme ile buhar-fazı biriktirmede, iyonların ve elektironların plazması elektrik ısıtıcıları kullanılarak ilk olarak vakum altında (0,001-0,1 Torr) oluşturulur. Plazma enerjisi hedef metaldeki atomları çıkartarak, yüksek hızda iş parçasına doğru yönlendirilir. Çemberdeki çalışma gazının (genellikle Ar) küçük bir miktarı plazma için iyon kaynağıdır. Diğer yöntemlere göre birçok avantaj sunan bu yöntemde, katı malzeme pozitif iyonlarla bombardıman edilerek, atomlar yüzeyden kopartılır. Kaplanacak olan malzeme, hızlandırılmış iyonlar gibi enerjik parçacıklarla bombardıman edilirse, saçılan atomlar substrat yüzeyinde film tabakası oluştururlar. Saçtırma işlemlerinde, en çok kullanılan yöntem, dc saçtırma işlemidir. Dc saçtırma işlemi şöyle çalışır. İki tane düzlem halinde elektrot vardır. Bu elektrotlardan birincisi soğuk katot, diğeri ise anottur. Katodun ön yüzeyi, kaplanacak hedef malzeme ile örtülmüştür. Substatlar ise anot üzerine yerleştirilir. Saçtırma çemberi, argon gazı ile doldurulmuştur. Işıldama deşarjı, elektrotlar arsında uygulanan dc gerilim ile oluşturulmuştur. Ar+ iyonları, substrat üzerinde ince bir film tabakası oluşturmak üzere hedef malzemeyi saçtırır. De saçtırma sayesinde, metal kaynak yerine bir yalıtkan hedef olarak kullanıldığında, saçtırma deşarjı oluşmaz. Yalıtkan hedefle, ışınlama deşarjının devamı için rf voltaj kullanılır. Bu sisteme rf-diyot saçtırma adı verilir. Reaktif saçtırma tekniğinde ise, saçtırma çemberine verilen reaktif gazlar(oksijen,nitrojen vb.), hedefle reaksiyona girerek saçtırır ve film oluşmasını sağlarlar. Böyle reaktif gazlar bazen vakum çemberini temizlenmesinde de kullanılmaktadır. Reaktif saçtırma, pek yaygın olmasa da optik kaplamalarda ve tantalium nitrit kaplı dirençler yapımında kullanılmaktadır.

2.5.3.5. Kaynakla yüzey kaplama

Elektrik ark kaynak yöntemi ve eriyen elektrotlarla yapılan yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan elektrotlar özel bileşimdeki bir örtü tabakası ile kaplanmış farklı boyutlardaki örtülü çubuklardan oluşurlar. [14].

Eriyen elektrotlarla metal ark kaynağı ile yapılan yüzey kaplama işlemlerinin bazı sakıncalarının da olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Nüfuziyet yüksektir ve dilatasyon oranı % 20 veya daha fazla olabilir. Bu durum sertliğin, aşınma direncinin azalmasına sebep olur. Kaynak metalinin iki veya üç tabakasının normal olarak maksimum aşınma özelliklerine sahip olması gerekir. Örtülü elektrotlar kaynak kaplama tabakası yüzeyini örten bir cüruf bırakırlar ve bu cüruf her kaynak pasosundan sonra mutlaka temizlenmelidir. Örtülü elektrotlar genellikle ön tav

işlemine gerek duyulmaksızın kullanılırlar. Bu durumda da özellikle sert kaplama tabakası oluşturan yüksek alaşımlı elektrotlarla yapılan kaplama işlemlerinde çatlaklar veya çapraz çatlaklar meydana gelebilir. Yüzey kaplama malzemeleri kaplama yapıldığı zaman maksimum sıcaklık ve maksimum termal yayılma gösterirler. Bunun tersine iş parçası kaynak sırasında çevre sıcaklığında olabilir ve bu durumda yüzey kaplama malzemesinden daha az yayılma gösterebilir. Yüzey kaplama tabakasında kaynak sonrası hızlı soğuma olduğundan dolayı şiddetli gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler sünek yüzey kaplama malzemelerinin kullanıldığı durumlarda deformasyonla, gevrek yüzey kaplama malzemelerinin kullanıldığı durumlarda çatlak veya çapraz çatlak ile yok edilir. Çatlaklar birçok uygulamada üst tabakanın aşınma direncini etkilemezler [15].

2.5.3.6. Sol-jel kaplama

Sol-jel prosesi, bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir.

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir.

2.5.3.7. Elektrolitik kaplama

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektro-kimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Saatlerde gümüş kaplama, gözlüklerde altın, araba ve uçak parçalarında çok çeşitli elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir.

Elektrolitik kaplama, günümüzde birçok endüstri kolu için gerekli bir prosestir. Çünkü elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerini başka yöntemlerle elde etmek her zaman mümkün olamamaktadır.

Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı direnç özellikleri nedeni ile daha çok tercih edilmektedir. Çelik ürünler, günlük yaşantımızda yaygın olarak kullanılan birçok eşyanın imalatında vazgeçilmez bir girdi konumundadır. Kalay, ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan teneke ürünlerin kaplanmasında kullanılırken; krom, kaplamacılıkta her türlü malzemenin, özellikle çelik malzemelerin, kaplanmasında ve kalaya alternatif olarak ambalaj sektöründe kullanılmaktadır.

2.5.3.8. Akımsız nikel kaplama

Çalışmanın temel araştırma konusunu oluşturan akımsız nikel kaplamalarla ilgili bilgi, Bölüm 3'te detaylı olarak verilecektir.

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Akımsız Nikel (AN) kaplama; nikel iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgeme yöntemi ile malzeme üzerine kaplanması tekniğidir [16].

Kaplama, kimyasal reaksiyon sonucu elde edildiğinden AN kaplama yönteminde elektrik akımı kullanılmamaktadır. Kaplama, nikel iyonlarının hipofosfit, aminobor veya borhidrür bileşikleri ile otokatalitik indirgenmesiyle sağlanır [17]. AN kaplama tekniğindeki farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması değildir. Bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel (ağırlıkça) %88 - %95 oranında olup beraberinde fosfor gibi metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar. Nikel, iyonları ile birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken "metal-cam" adı verilen amorf bir tabaka oluşturur. Mikroyapı incelendiğinde tüm metallerde mevcut olan tane ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal yada toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkan vermez. Diğer elektrolitik yöntemlerle yapılmış kaplamalar gibi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer bir kaplamadır. Amorf dokusundan ve pasifliğinden dolayı saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında süper korozyon direncine sahiptir [18].

Akımsız Nikel kaplamalar 1980'lerin başlarından beri çeşitli endüstri dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar başta sahip oldukları süper korozyon ve aşınma dayanımı, parçanın şekline bağlı olmaksızın üniform kaplama kalınlığı sağlamaları, kaplama kalınlığının geniş ölçüde kontrol edilebilmesi gibi çeşitli mekanik ve fiziksel özellikleri yanında, iyi lehimlenebilirlik ve yağlayıcı yüzey sağlamaları gibi çeşitli üstün özellikleri ile de ön plana çıkmaktadırlar. Bu özellikleri nedeniyle koruyucu veya dekoratif amaçlı olarak petrol, kimyasal, plastik, optik, matbaacılık, madencilik, uzay, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil ve yemek sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [19]. Buna ilaveten geleneksel elektro kaplamalarla karşılaştırıldığında, akımsız nikel kaplama yöntemiyle çeşitli

malzemeler (iletken veya iletken olmayan) üzerine elektrik akımı uygulanmadan kaplama yapılabilmektedir [20-22].

3.1. AN Kaplamaların Tarihi Gelişimi

AN kaplamalar, ilk olarak 1844 yılında Wurtz tarafından, nikelin sulu çözeltisinin hipofosfit ile indirgenerek bir yüzeye biriktirilmesi ile gerçekleştirildi [23]. Ancak elde edilen kaplama siyah toz halindeydi. O yıllarda indirgeyicinin düşük kaliteli olması kaplamanın kalitesiz özellikte ve pürüzlü olmasına neden olduğundan, Wurtz'ın iddiası tam olarak geliştirilemedi. Nikel-fosfor alaşımlı ilk parlak metalik kaplama 1911'de Breteau tarafından gerçekleştirildi. 1916 yılında Roux, ilk akımsız nikel kaplama banyolarıyla ilgili patenti aldı. Fakat bu banyolar, çözeltinin temas ettiği parçalar ve kaplama tankı da dahil olmak üzere temas ettiği tüm yüzeylerde kaplama reaksiyonu meydana getirdiğinden tam bir kaplama prosesi değildi. 1944'te AN hakkındaki ilk laboratuar deney raporu Brenner ve Riddel tarafından tamamlandı. Çalışma sonucunda AN kaplamanın gelişeceği yönünde fikir beyan etmektedir. O günden sonra yapılan çalışmalarla AN kaplama birçok avantaja sahip olmuştur. Günümüzde AN kaplama yalnızca tek tip bir kaplama olmayıp, bir kaplama ailesi durumuna gelmiştir [24].

3.2. AN Kaplamanın Avantajları

AN kaplamanın sahip olduğu özelliklerin nedeni, diğer kaplama yöntemleriyle sağlanamayan birçok özelliği bir arada bulundurmasından kaynaklanmaktadır. Sağladığı bu avantajlar maddeler halinde sıralanacak olursa;

- a. Mükemmel korozyon ve aşınma direnci,
- b. Üniform kaplama kalınlığı,
- c. Kaplama sertliğinin çeşitli işlemlerle kontrol edilebilmesi,
- d. Lehimlenebilirlik,
- e. Yağlayıcılık,
- f. Manyetik özellikler,

g. Düşük işçilik maliyeti [17].

Yukarıda belirtilen avantajlarının yanı sıra kaplama şartları göz önünde bulundurulduğunda AN kaplama işlemi düşük sıcaklıklarda uygulandığından kaplanan malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkilemez ve metal olmayan malzemeler, özellikle plastikler üzerine kaplama yapılmasına imkan sağlar. Bununla birlikte, kaplama işlemi çözelti içerisinde gerçekleştirildiğinden kaplanan malzemenin her noktasına nüfuz ederek kaplamanın parçanın şekline ve büyüklüğüne bağlı olmaksızın üniform kaplama kalınlığı sağlar [25].

3.3. AN Kaplamanın Sınırlılıkları

AN kaplama sahip olduğu çeşitli avantajların yanı sıra çeşitli sınırlılıklara da sahiptir. Bu sınırlılıklar;

- a. Yüksek kimyasal maliyet,
- b. Kırılganlık (Sertliği yüksek kaplamalarda),
- c. Nikel-fosfor kaplamaların düşük kaynak kabiliyeti,
- d. Önemli miktarda kurşun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiva eden parçaların AN kaplamadan önce bakır kaplanması gerekliliği,
- e. Elektrolitik metotlarla karşılaştırıldığında düşük kaplama oranı [17].

3.4. AN Kaplamaların Sınıflandırılması

AN kaplamalarda çeşitli sınıflandırmalarla karşılaşmak mümkündür. En yaygın kullanılan Ni-P esaslı AN kaplamalar fosfor içeriğine bağlı olarak düşük (~ % 2-7 P), orta (~8-12 P) ve yüksek (~ %13-18 P) fosforlu olmak üzere üçe ayrılmaktadır [26]. Bu sınıflandırmanın dışında ayrıca üç faktör öne çıkmaktadır. Bunlar;

- a) Kaplama banyosunun pH değerine bağlı sınıflandırma: asidik ve alkali,
- b) Kaplama bileşimine bağlı sınıflandırma: nikel-fosfor, nikel-bor ve diğer çoklu alaşım kaplamalar,

 c) Kullanılan indirgeyici kimyasala göre sınıflandırma: hipofosfit, borhidrür, DEMB, ve DMAB

Sınıflandırmalarda temelde kaplamanın bileşim ve özelliklerini etkileyen faktörler göz önünde bulundurulmaktadır. Bu faktörlere sonraki bölümlerde detaylı olarak değinilecektir [16, 27].

3.5. AN Kaplama Banyo Bileşenleri

AN kaplama; çözeltide yer alan indirgeyicilerin (hipofosfit, aminobor veya borhidrür) varlığı sonucunda Ni iyonlarının otokatalitik olarak biriktirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Kaplamanın kendisi katalitik indirgeme sonucu oluşur ve AN çözeltisi ile katalitik yüzey temas ettiği sürece reaksiyon devam eder. Kaplama elektrik akımı kullanmaksızın elde edildiğinden kaplanan yüzeyler taze çözeltiyle temas ettiği taktirde reaksiyon devam eder ve bütün yüzeylerde kaplama kalınlığı hemen hemen aynı olur.

Yöntem diğer iki ticari nikel kaplama yöntemiyle (daldırma ve nikel karbonilin buhar ayrıştırılması) sıklıkla karıştırılmaktadır. Daldırma yoluyla elde edilen kaplama (70°C de) zayıf ve koruyucu özelliği olmayan bir kaplama iken buhar ayrıştırması ise (180°C de) pahalı ve tehlikelidir [27]. Bu sebeplerle AN kaplamalar çoğu endüstri alanında büyük ölçüde kabul görmüştür.

AN çözeltiler farklı kimyasalların karışımıyla elde edilir ve her kimyasal, kaplama banyosu içinde önemli bir fonksiyonu yerine getirir. AN kaplama çözeltileri, nikelin kaynağı, indirgeyici kimyasal, reaksiyon hızlandırıcı, reaksiyon yavaşlatıcı (inhibitör) ve pH ayarlayıcı kimyasallardan meydana gelir. Bunların dışında kaplama reaksiyonu sırasında oluşan, kaplama özelliklerini ve çalışma parametrelerini doğrudan etkileyen, reaksiyon ürünleri ve kaplamanın gerçekleşmesi için gerekli olan enerji kaynağını da göz önünde bulundurmak gerekmektedir [17].

3.5.1. Nikelin kaynağı

Nikel katyonlarının kaynağı olarak daha çok nikel sülfat (NiSO₄) tercih edilmektedir. Diğer nikel tuzları; nikel klorür (NiCl₂) ve nikel asetatta (Ni(CH₃COO)₂) sınırlı olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Klorür anyonu alüminyum plakaların AN kaplama banyosuyla kaplanmasında veya korozyon uygulamalarında koruyucu amaçlı demir alaşımlı parçaların yüzeyleri kaplanırken çeşitli olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Nikel asetatın kullanımı nikel sülfatla karşılaştırıldığında ise banyo performansı veya kaplama kalitesinin arttırılması yönünde kayda değer bir etkiye sahip değildir. Tek küçük avantajı maliyet olarak nikel asetattan daha uygundur. Nikel iyonlarının ideal kaynağı hipofosfit asidinin nikel tuzudur, (Ni(H₂PO₂)₂). Nikel hipofosfitin kullanımı kaplama işlemindeki tepkimeler sırasında tüketme yoluyla, sülfat anyonlarının ilavesini ortadan kaldıracak ve alkali metal iyonlarını minimum seviyede kalmasını sağlayacaktır [28].

3.5.2. İndirgeyici kimyasallar

Nikel klorür veya nikel sülfatla reaksiyona girerek nikelin elde edilmesini sağlayan diğer önemli kimyasallar ise indirgeyicilerdir ve kaplamanın bir çok özelliğinin sağlanmasında seçilen indirgeyici türü büyük rol oynamaktadır. AN banyoların hazırlanmasında farklı kimyasal indirgeyiciler kullanılmaktadır. Günümüzde sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle sodyum hipofosfit yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 3.1'de sulu çözeltilerden nikelin kimyasal indirgenmesinde sıklıkla kullanılan indirgeyici kimyasallar ve kimyasal formülleri görülmektedir.

Kullanılan indirgeyici kimyasala bağlı olarak kaplamanın bileşiminde ve özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. AN kaplama banyolarının sınıflandırılmasında kaplama bileşiminde büyük oranda etkili olan indirgeyici isimleri anılmaktadır.

Cizalas 2 1	AN ioin	indirgoviai	limyocollor	[00]
Çizeige 5.1	. An için	mungeyici	KIIIIyaSallal	49.

İndirgeyici Madde	Kimyasal Formülü		
Sodyum Hipofosfit	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	$Na^{+} \begin{bmatrix} H \\ H \end{pmatrix} P \stackrel{O}{=} O \end{bmatrix}^{-}$	
Sodyum Borhidrür	$NaBH_4$	$Na^{+} \begin{bmatrix} H - B \\ H - B \\ H \end{bmatrix}^{-}$	
Dimetilamin Borhidrür (DMAB)	(CH ₃) ₂ NH.BH ₃	$\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \end{array} \begin{array}{c} N \\ H \end{array} = B \begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}$	
Hidrazin	N ₂ H ₄ .H ₂ O	$_{\mathrm{H}}^{\mathrm{H}}$ N $-$ N $<_{\mathrm{H}}^{\mathrm{H}}$	

Dört indirgeyicide her birinin içerdiği iki veya daha fazla reaktif hidrojen ve nikel redüksiyonunun katalitik dehidrojenasyon sonucu oluşması sebebiyle yapısal olarak benzerdir.

AN kaplama bir elektrokimyasal hücrede meydana gelen biri elektronların serbest kaldığı, kimyasal oksidasyon ve bir diğeri elektronların tüketildiği, nikelin indirgendiği reaksiyon olmak üzere Eş. 3.1-3.2 kimyasal reaksiyonlarının toplamı Eş. 3.3'te ki gibi gösterilebilir [24].

İndirgeyicinin oksidasyonu;	
$Red \rightarrow Ox + ne$	(3.1)

Nikel iyonunun indirgenmesi; $mNi^{+2} + 2me^{-} \rightarrow mNi^{0}, 2m = n$ (3.2)

Toplam reaksiyon; $mNi^{+2} + Red \rightarrow mNi^{0} + Ox$ (3.3)

Toplam denklem, bir indirgeyici ile nikelin kimyasal indirgenmesini tanımlamak için genel olarak yazılmış stokiyometrik (tam orantılı) reaksiyonların tipinin şematik bir gösterimidir. Fakat buradaki reaksiyonlar kaplama sırasında meydana gelen tüm olayları açıklamaz. Deneysel olarak gözlenen reaksiyon karakteristikleri ve reaksiyonların meydana gelişi, basit stokiyometrik eşitlikler ile tanımlananlardan daha karmaşıktır. Bu yüzden değişik indirgeyici türleriyle nikelin indirgenme mekanizmalarını incelemek gereklidir [24].

3.5.2.1. Hipofosfit indirgeyicili banyolar

AN kaplama çözeltilerinin en yaygın kullanılanı çoğu ticari uygulamada kullanılan türü olan hipofosfit indirgeyicili çözeltilerdir. Akımsız Ni-P kaplamanın reaksiyonlarının mekanizması hipofosfit banyolarda meydana gelmektedir [30, 31]. Ancak bu reaksiyonlar tam olarak anlaşılamamıştır. Bunun nedeni ise kaplama banyolarının elde edilmesinde kimyasalın çeşitli bir çok oranlarda kullanılabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte meydana gelen reaksiyonlarla ilgili olarak çeşitli denklemler oluşturulmuştur. Eş. 3.4.'te nikel sülfatın (NiSO₄), sodyum hipofosfit (NaH₂PO₂) ile indirgenme reaksiyonu verilmiştir [29].

$$3NaH_2PO_2 + 3H_2O + NiSO_4 \longrightarrow 3NaH_2PO_3 + H_2SO_4 + 2H_2 + Ni$$
 (3.4)

Meydana gelen reaksiyonlarla ilgili olarak birçok teori ortaya konmuştur ve bu konuyla ilgili yapılan çalışmalarda Hsieh et al. (1961), John et al. (1982), Gould et al. (1981) ve Bielinski (1984) aşağıda verilen kısmi reaksiyonları ortaya koymuşlardır [29].

$$2H_2PO_2^- + Ni^{+2} + 2H_2O \longrightarrow 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+ + Ni^{\circ}$$
(3.5)

$$Ni^{+2} + H_2PO_2^{-} + H_2O \longrightarrow Ni^{\circ} + H_2PO_3^{-} + 2H^{+}$$
(3.6)

$$H_2PO_2^{-} + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H_2O + OH^{-} + P$$
(3.7)

$$3H_2PO_2^- \longrightarrow H_2PO_3^- + H_2O + 2OH^- + 2P$$
 (3.8)

Yukarıdaki reaksiyon basamakları, aynı anda meydana gelen indirgeme reaksiyonunu ifade etmektedir. Reaksiyonların hızları banyoyu oluşturan kimyasallara, pH, sıcaklık ve diğer faktörlere bağlıdır.

Eş. 3.5'te hipofosfit ve suyun ısının etkisiyle reaksiyona girmesi sonucu iyon ve atom halinde hidrojen açığa çıkmakta bunun yanı sıra kaplamaya olumsuz yönde etki eden ortofosfit oluşturmaktadır. Banyo içerisinde hidrojen miktarının artması pH değerini düşürerek banyonun asitlik derecesini arttırmaktadır. Banyo içerisinde bulunan ve +2 değerlikli olan nikel iyonu hidrojenden elektron alarak nötr hale geçer ve nötr nikel yüzeye yapışarak kaplama metalini oluşturur (Eş. 3.5). Yine ortamda bulunan hidrojen atomları birleşerek gaz (H₂) haline gelip banyodan uzaklaşır (Eş. 3.5). Eş. 3.5'e benzer şekilde Eş. 3.6'da reaksiyonda ise hidrojenin gaz (H₂) halinde oluşmadığı görülmektedir. Eş. 3.7'de hipofosfit ve hidrojenin reaksiyonu sonucu su, hidroksit (OH⁻) ve yine kaplama metalini meydana getiren fosfor (P) oluşumu görülmektedir. AN kaplamalar (ağırlıkça) % 3 – 15 fosfor ihtiva eden Ni-P alaşımını meydana getirmektedir. Banyo içerisinde hidroksit oluşumu pH değerini yükseltmekte ve hidrojenin tersi bir etki göstererek banyosunun asitlik derecesini düşürmektedir. Eş. 3.8'de yine fosfor oluşumu görülmektedir [29].

Oluşturulan bu ilk reaksiyon modelinin önemli bir hatası, adsorpsiyon olayının ve nikel-fosfor yüzeyinin katalitik özelliklerinin ihmal edilmesiydi. Hipofosfit iyonunun adsorpsiyonu ve sonraki elektro kimyasal reaksiyonlar Sovyet araştırma grubu tarafından tamamen incelendi. Bunun sonucunda Sadakow ve Gorbonova (1980), katalitik aktif nikel yüzeyinde $H_2 PO_2^-$ ve OH^- iyonlarının adsorpsiyonu modelini oluşturdular. İyonların ve moleküllerin adsorpsiyon reaksiyon zinciri aşağıdaki denklemlerle ifade edilmiştir [29].

$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H^+ + HPO_2^- + 2H$$
(3.9)

 $Ni^{2+} + 2H \longrightarrow Ni + 2H^+$ (3.10)

 $H_2PO_2^- + H \longrightarrow P + OH^- + H_2O$ (3.11)

$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H^+ + HPO_3^- + H_2$$
(3.12)

 $Ni + H_2PO_3^{2-} \longrightarrow NiHPO_3^{-}$ (3.13)

Eş. 3.9-3.11, Ni-P alaşım kaplamanın oluşumunu ifade etmektedir. Eş. 3.10 ve 3.11'de H_{ads}^{1} ürünü tüketilmekte ve Ni ve P kaplanmaktadır. Çözeltide meydana gelen reaksiyonların tamamı AN kaplama için uygun değildir. Özellikle Eş. 3.12 ve 3.13 kaplamada istenmez. Eş. 3.12'de hipofosfit atomik hidrojenin dışında hidrojen molekülü de oluşur. Oluşan hidrojen molekülü indirgeme gücünü azaltır. Eş. 3.13'ün sonucunda da nikel, nikel ortofosfit olarak çökelmektedir. Buda çözeltideki nikel iyon konsantrasyonunun azalmasına sebebiyet vermektedir. Bununla birlikte nikel ortofosfit kaplama yüzeyine çökelerek kaplamada hata ve pürüzlü bir yüzey elde edilmesine neden olmaktadır [32]. AN kaplama prosesinin etkiliğini azaltması sebebiyel Eş. 3.12 ve 3.13'ün oluşumu istenmez.

Yukarıda verilen çeşitli kimyasal reaksiyonlara ilave olarak Brinnell ve Riddell tarafından öne sürülmüş, reaksiyon sırasında elektron alışverişine bağlı olarak oluşturulan ve elektrokimyasal mekanizma olarak ifade edilen reaksiyon denklemleri vardır [29]. Öne sürülen mekanizmaya ait denklemler daha sonra çeşitli araştırmacılar tarafından tekrardan düzenlenmiştir [33]. Bu teoriye ait eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Bir anodik reaksiyonda yer alan elektronlar su ve hipofosfit arasındaki reaksiyonla oluşur:

$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^- + 2H^+ + 2e^-, E^0 = 0,50 V$$
 (3.14)

Katodik reaksiyonlar eşitlik Eş. 3.14'te oluşan elektronları kullanır.

$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni, \quad E^0 = -0,25 V$$
 (3.15)

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \longrightarrow \mathrm{H}_2, \quad \mathrm{E}^0 = 0,000 \mathrm{V}$$
 (3.16)

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e \longrightarrow P + 2H_2O, \quad E^0 = 0,50 V$$
 (3.17)

Bu mekanizmaya göre, hidrojen gazının oluşumu nikelin kaplanması sırasında Eş. 3.16'da gösterilen ikincil reaksiyon sonucu meydana gelmektedir. Elektrokimyasal mekanizma nikel iyon konsantrasyonunun kaplama oranı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ifade etmektedir.

Bielinski, kaplama reaksiyonlarını Ni-P bileşiklerinin yapısını göz önünde bulundurarak Şekil 3.1'de görülen katalitik aktif yüzeydeki kaplama mekanizmasını ortaya koymuştur [34]. Heterojen raksiyon mekanizmalarının her biri yüzeyde meydana gelmekte ve yüzeyde devam etmektedir. Bu yüzden, AN kaplama yalnızca spesifik yüzeylerde meydana gelmektedir. İndirgeme reaksiyonu aktif formdaki periyodik tablonun VIII grubundaki hemen hemen bütün metallerde (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) kendiliğinden başlar [24].

Bir yüzey reaksiyonu aşağıdaki temel basamaklara ayrılabilir [33].

- Reaktantların (Ni^{+2} , $H_2PO_2^-$) yüzeye difüzyonu;
- Reaktantların yüzeyde adsorpsiyonu;
- Yüzeyde kimyasal reaksiyon;
- Ürünlerin $(H_2PO_3^-, H_2, H^+)$ yüzeyden salınması;
- Yüzeyden ayrılan reaksiyon ürünlerinin difüzyonu.



Şekil 3.1. Nikel bir yüzeyde nikelin indirgenmesi ve hipofosfit oksidasyon prosesi görülmektedir. a)Reaksiyondan önce, b) Reaksiyondan sonra [34].

İlk AN çözeltileri amonyum ihtiva eden ve yüksek pH oranına sahip çözeltilerdi. Daha sonra alkali çözeltilerin üzerinde avantajlara sahip asidik çözeltiler bulundu. Asidik çözeltiler alkalilere oranla kaplama oranının yüksek, reaksiyon kontrolünün kolay ve korozyon direncinin yüksek olması gibi avantajlara sahiptirler [35].

Nikel iyonlarının sodyum hipofosfit ($NaH_2PO_2^-$) ile katalitik indirgenmesi ile yapılan kaplama, AN kaplamalar için büyük önem taşımaktadır. Standart elektrod potansiyel tablolarında verildiği üzere hipofosfit iyonu ($H_2PO_2^-$) -0,5 V'luk bir redox potansiyeline sahiptir. Bu sebeple teorik olarak standart koşullar altında nikel iyonları (-0,25 V) için güçlü bir indirgeyicidir [24,36,37]. Burada ilginç olan şudur ki normal banyo koşullarında nikel iyonlarının hipofosfitle indirgenememesine karşın standart elektrod potansiyelinden kaynaklanan termodinamik itici gücüyle bu gerçekleşir [38]. Bundan dolayı hipofosfit iyonları sulu çözeltilerde kayda değer bir elektrokimyasal oksidasyona sahiptir [24].

Fakat, spesifik yüzey katalizör görevi yaparak nikel iyonlarının hipofosfit ile indirgenmesini sağlar. Bu AN prosesisinin meydana gelmesinin temelini oluşturur. Demir, nikel, kobalt gibi metallerde kolaylıkla oluşur. Katalitik yüzeyde öncelikle nikel katmanı oluşur. Oluşan bu katman katalizör görevi üstlenerek, reaksiyonun kendi başına devam etmesini sağlar. Bu kaplama reaksiyonunun otokatalizörü olarak ifade edilir [36]. AN kaplamanın bu eşsiz özelliği yaygın elektro kaplama teknikleriyle kaplanması güç veya imkansız olan boruların, vanaların, somunların, cıvataların ve diğer kompleks şekilli parçaların iç yüzeylerinin kaplanmasına imkan tanır [24].

AN prosesinin kendine özgü karakteristikleri fosfor içeriğiyle değişim gösteren mikro yapıya bağlıdır. Duncan yaptığı çalışmada Ni-P alaşım kaplamasının dengesiz bir faz yapısına sahip olduğunu belirtmiştir [39]. Genellikle, fosfor içeriğine bağlı olarak mikrokristal, amorf veya bu iki faz yapısının karışımın elde edilebilir olduğu kabul edilmektedir [24, 40, 41].

3.5.2.2. Sodyum borhidrür esaslı banyolar

Sodyum borhidrür (NaBH₄⁻) iyonu AN kaplama için çok güçlü indirgeyici olarak kullanılabilir. Asidik veya nötr çözeltilerde borhidrür iyonlarının hidrolizi çok hızlıdır. Kaplama çözeltisinin pH oranı 12 ve 14 oranında sağlandığında nikel borit formasyonu bastırılır ve reaksiyon ürünü olarak elementel nikel elde edilir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 1 kg nikelin indirgenebilmesi için yaklaşık olarak 0,6 kg sodyum borhidrürün gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Borhidrür indirgeyici AN kaplama çözeltileri ağırlıkça %3-8 arasında bor içermektedir. Çizelge 3.2'de aminobor ve borhidrür indirgeyicili AN kaplama çözelti kompozisyonuna örnek verilmiştir [42].

Kimyasal	Aminobor		Borhidrür	
ixiiiy asai	Miktar (g/l)		Miktar (g/l)	
Nikel klorür (g/l)	30	24-48		20
Nikel sülfat (g/l)			50	
DMAB (g/l)		3-4,8	3	
DEAB (g/l)	3			
İzopropanol (m/l)	50			
Sodyum sitrat (g/l)	10			
Sodyum süksinat (g/l)	20			
Potasyum asetat (g/l)		18-37		
Sodyum prifosfat (g/l)			100	
Sodyum borhidrür (g/l)				0,4
Sodyum hidroksit				90
Etilen diamin %98 (g/l)				90
Talyum sülfat (g/l)				0,4
Çalışma				
Parametreleri				
pН	5-7	5,5	10	14
Sıcaklık (°C)	65	70	25	95
Kaplama hızı (µm/h)	7-12	7-12		15-20

Cizelge 3.2. Aminobor ve borhidrür indirgeyici AN kaplama çözeltileri [42]

Borhidrür iyonu güçlü bir indirgeyici olup redox potansiyeli $E_{Ca} = 1.24$ V olarak hesaplanmıştır. Basit çözeltilerde borhidrürün bozunması sonucu indirgeme reaksiyonu için 8 elektron açığa çıkmaktadır (Eş. 3.18).

$$NaBH_{4}^{-} + 8OH^{-} \rightarrow B(OH)_{4}^{-} + 4H_{2}O + 8e^{-}$$
 (3.18)

Her borhidrür iyonu teorik olarak 4 nikel iyonu indirgemektedir; $4Ni^{+2} + 8e^{-} \rightarrow 4Ni^{0}$ (3.19)

Verilen tüm reaksiyon:

$$4Ni^{+2} + BH_4^- + 8OH^- \rightarrow B(OH)_4^- + 4Ni^0 + 4H_2O$$
(3.20)

Fakat yapılan deneysel çalışmalar göstermiştir ki, borhidrürün bir molü yaklaşık olarak bir mol nikel indirgemektedir. İndirgeme reaksiyonu esnasında, çözeltinin pH değerinin düşmesi nedeniyle devamlı olarak bir alkali hidroksitin ilavesi gereklidir. Eğer banyonun pH değeri 12'nin altına düşerse çözeltide bozunma meydana gelebilir [35].

3.5.2.3. Aminobor esaslı banyolar

Aminobor ticari AN kaplama çözeltilerinde iki bileşik sınırlı olarak kullanılmaktadır. Bunlar; N-Dimetilamin Bor (DMAB) – (CH₃)₂ NHBH₃ ve N-Dietilamin Bor (DEAB) – (C₂H₅)₂ NHBH₃' dır.

Aminobor indirgeyicili AN kaplama çözeltilerinin pH değeri yüksek olup, bu değer genellikle 6-9 pH aralığındadır. Operasyon sıcaklığı 50-80 °C arasındadır. Buna karşın 30 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda da uygulanabilmektedir. Bu nedenle, aminobor banyolar, başlıca uygulama alanı olan plastiklerin ve metal olmayan malzemelerin kaplanmasında faydalıdır. Kaplama oranı, sıcaklık ve pH değişkenlerine bağlı olarak değişmektedir, fakat genellikle 7-12 μm/h kadardır. Kaplamanın bor içeriği ağırlıkça % 0,4-5 arasında değişmektedir. Çizelge 3.2'de bazı aminobor indirgeyicili AN kaplama çözeltisi bileşimleri verilmiştir [42].

DMAB ile nikel iyonlarının indirgenmesi aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmektedir:

$$3Ni^{+2} + (CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O \rightarrow 3Ni^0 + (CH_3)_2NH_2^+ + H_3BO_3 + 5H^+$$
 (3.21)

$$2[(CH_{3})_{2}NHBH_{3}] + 4Ni^{+2} + 3H_{2}O \rightarrow Ni_{2}B + 2Ni^{0} + 2[(CH_{3})_{2}NH_{2}^{+}] + H_{3}BO_{3} + 6H^{+} + \frac{1}{2}H_{2}$$
(3.22)

Yukarıdaki eşitliklere ve kaplamanın oluşmasını sağlayan reaksiyonlara ilaveten zararlı olarak nitelendirilecek ve DMAB'un hidroliz tarafından tüketilmesine ait asidik ve alkali reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Asit:

$$(CH_3)_2 NHBH_3 + 3H_2O + H^+ \rightarrow (CH_3)_2 NH_2^+ + H_3BO_3 + 3H_2$$
(3.23)

Alkali: $(CH_3)_2 NHBH_3 + OH^- \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2 NH + BO_2^- + 3H_2$ (3.24)

Nikelin indirgenmesiyle ilgili olarak yapılan çalışmalar deneysel çalışmalar tarafından destek bulmamaktadır. DMAB ile elde edilen kimyasal nikel kaplamayla ilgili yapılan çalışmalar indirgenen nikel iyonlarının molar olarak yaklaşık 1:1 oranında DMAB tükettiği belirlenmiştir [43].

3.5.2.4. Hidrazin esaslı banyolar ve reaksiyonları

Hidrazin (N_2H_4) AN kaplama elde etmek amacıyla kullanılabilmektedir. İlk olarak 1947 yılında Passel tarafından güçlü bir metal indirgeyici olarak kullanıldı ve patenti alındı [24]. Ortaya atıldığı ilk yıllarda başarılı olarak kullanıldı ve bu alanda çok sayıda çalışma gerçekleştirildi. Dini ve Coronado nikel-hidrazin esaslı çeşitli kaplama banyoları tanımladılar ve çözeltilerinden özelliklerini elde ettiler. Bu banyolarda meydana gelen reaksiyonlar Eş.3.25-3.29'da tanımlanmıştır [17].

$$Ni^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Ni(OH)_{2}^{+2}$$

$$(3.25)$$

$$Ni(OH)_{2}^{+2} + N_{2}H_{4} \rightarrow Ni(OH)_{ad}^{+1} + N_{2}H_{3}OH + H$$
 (3.26)

$$Ni(OH)_{ad}^{+1} + N_2H_3OH \rightarrow Ni + N_2H_2(OH)_2 + H$$
 (3.27)

$$2H \rightarrow H_2$$
 (3.28)

Toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir:

$$Ni^{+2} + N_2H_4 + 2OH^- \rightarrow Ni^0 + N_2 + 2H_2O + H_2$$
 (3.29)

Yukarıdaki eşitlikler kaplama reaksiyonu sırasında hidrojen iyonlarının (H^+) oluşumunu göstermemektedir. Yukarıda reaksiyonların ilk adımında da verildiği gibi alkali metal veya amonyum hidroksit ilavelerinden dolayı çözeltide hidroksil iyonları (OH^-) mevcuttur. Hidroksil iyonları çok azda olsa nikelle koordineli olarak su molekülerinin çözülmesiyle oluşmaktadır. Bu reaksiyonlara ilişkin eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eş.3.30-3.34).

$$2H_2O = 2H^+ + 2OH^-$$
(3.30)

$$Ni^{+2} + 2OH^{-} = Ni(OH)_{2}$$
 (3.31)

$$Ni(OH)_2 + N_2H_4 \rightarrow Ni^0 + N_2H_2(OH)_2 + 2H$$
 (3.32)

$$N_2H_2(OH)_2 + 2H = N_2 + 2H_2O + H_2$$
 (3.33)

Toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir:

$$Ni^{+2} + N_2H_4 \xrightarrow{H_2O} Ni^0 + N_2 + H_2 + 2H^+$$
(3.34)

Hidrazin indirgeyicili çözeltilerle elde edilen kaplamanın nikel oranı ağırlıkça % 97-99 oranındadır. Buna karşın kaplama metalik görünüme sahip değildir. Kaplama kırılgan, gerilimli ve düşük korozyon direncine sahiptir. Hidrazin indirgeyici çözeltilerle elde edilen kaplamanın sertliği tavlama yoluyla artmaz bu sebeple hipofosfit ve bor indirgeyicili nikele benzemez. Günümüzde hidrazin indirgeyicili AN çözeltiler ticari alanda çok az kullanım alanına sahiptir [35]. Çizelge 3.3'te hidrazin indirgeyicili AN kaplama çözelti kompozisyonlarına örnek verilmiştir.

Kimyasal	Miktar (g/l)			
Nikel klorür (g/l)	5			
Nikel asetat (g/l)		60	58	75
Hidrazin	30	100	125	100
Sodyum tetrat	7			
Glikolik asit		60	58	58
Na-EDTA		25	23	23
Çalışma				
Parametreleri				
pH	10	11	10,5	10,7
Sıcaklık (°C)	95	90	96	99

Çizelge 3.3. Bazı hidrazin indirgeyicili AN banyo çözelti kompozisyonları [28].

3.5.3. Reaksiyon oluşturucu (Kompleks madde)

Reaksiyon oluşturucu madde AN çözeltisinin kendiliğinden bozunmasını engellemek, reaksiyonu kontrol etmek ve reaksiyonun yalnızca katalitik yüzeyde meydana gelmesini sağlamak amacıyla çözeltiye katılır. Bu amaçla organik asitler veya diğer tuzlar reaksiyonun oluşması ve serbest nikel miktarının kontrol edilebilmesi amacıyla ilave edilir. Nikel fosfitin (Ni-P) çökelmesini yavaşlatarak çözeltide denge sağlarlar.

Kaplama çözeltisinde dengeyi sağlamanın yanı sıra indirgeyici reaksiyon sonucu oluşan hidrojen iyonlarının artmasıyla pH değerinin hızlı düşmesini engeller. İlk AN çözeltilerde glikolik, sitrik veya asetik asit tuzlarıyla reaksiyon oluşturulurken, daha sonraki AN çözeltilerde süksinik, laktik, propionik, glütarik, aminoasetik içeren asitler kullanılmıştır [28, 44].

3.5.4. Reaksiyon hızlandırıcılar (Accelerators)

Reaksiyon oluşturan maddenin kaplama hızını düşürmesi, kaplama oranı olarak ekonomik olmayabilir. Bunun üstesinden gelmek için hızlandırıcı olarak ifade edilen organik katkı maddeleri sık sık küçük miktarlarda kaplama çözeltisine ilave edilir. Hızlandırıcıların hipofosfit molekülündeki ($H_2PO_2^-$) hidrojen ve fosfor atomları

arasındaki bağı zayıflatarak daha kolay ayrışmasını ve katalitik yüzeyde absorbe edilmesini sağladığı düşünülmektedir.

Hipofosfit indirgeyicili çözeltilerde süksinik asit hızlandırıcı olarak sıklıkla kullanılırken, diğer karbonik asitler, çözülebilir floritler ve bazı solventler de hızlandırıcı olarak kullanılabilmektedir [28].

3.5.5. Reaksiyon yavaşlatıcılar (İnhibitörler)

Bir AN kaplama banyosunda indirgeme reaksiyonun ve meydana gelecek kaplama oranının kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunu gerçekleştirmek için, dengeleyiciler olarak da bilinen inhibitörler ilave edilir. AN kaplama çözeltilerde inhibitörsüz olarak beklenmedik bir bozulma olmadığı taktirde kaplama işlemi saatlerce hatta günlerce sürebilir. Bozulma genellikle çözeltide yabancı maddeler bulunması sonucu veya çözeltide ortofosfit konsantrasyonunun çözülebilir limiti aşmasından kaynaklanabilir.

Geleneksel hipofosfit indirgeyicili AN çözeltilerde inhibitör olarak; (a) sülfür bileşikleri (tiyoüre), (b) oksi anyonları (molibdatlar veya iyodatlar), (c) ağır metaller (kurşun, bizmut, kalay veya kadmiyum) kullanılmaktadır.

İnhibitörlerin ilavesi kaplama banyosu ve kaplama üzerinde hem zararlı hem de yararlı etkilere sahip olabilmektedir. Bazı inhibitörlerin küçük miktarları kaplama oranını ve/veya kaplamanın kırılganlığını arttırırken, özellikle metaller ve sülfür bileşikleri iç gerilmeleri, gözenekliliği ve sertliği arttırmakta bunun sonucunda da kaplamanın korozyon ve aşınma direnci düşebilmektedir [17, 28].

Kullanılan inhibitör miktarı kritiktir. Yalnızca HS⁻ iyonunun 1 mg/l oranında bulunması kaplama işlemini tamamen durdurabilir. Bu iyonun inhibitör etkisi göstermesi için kompozisyonda 0,01 mg/l oranında bulunmalıdır [17].

3.5.6. Reaksiyon ürünleri

AN kaplama çözeltilerinde kaplamaya ve kaplama parametrelerine doğrudan etki eden maddeler ise kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerdir. AN kaplama işlemi sırasında ortofosfit (HPO₃) veya borat (BO₂), hidrojen iyonları (H⁺) ve bunlarla birlikte çözeltide tam olarak çözünmeyen metaller açığa çıkmaktadır. Bunlar kaplama banyosunun performansını etkilemektedirler.

3.5.6.1. Ortofosfit

Nikelin indirgenmesi sırasında çözelti içerisinde reaksiyonun belirli aşamalarında ortofosfit iyonu (HPO $_3^-$) birikmesi olur. Ortofosfit konsantrasyonun artmasıyla, kaplamanın fosfor içeriğinde bir artma, kaplama oranında ise genellikle bir azalma meydana gelir. Ortofosfit birikmesi sonucu nikel-fosfitin çökelmesi sırasında pürüzlü ve gözenekli bir kaplama elde edilir. Çözeltideki fosfitin çözülebilirliği reaksiyon oluşturucu maddenin eklenmesiyle artmaktadır. Bu nedenle çözeltiye sitrik asit veya glikolik asit ilave edilir [44].

3.5.6.2. Boratlar

Boratların birikmesi bor indirgeyicili AN kaplama banyolarında söz konusudur. Aminobor ve borhidrür indirgeyicili AN banyolarda borhidrür veya borik asit (H₃BO₃)'in indirgenmesinde metal borat iyon birikmesi meydana gelir. Kaplama banyosunda borat iyon birikmesi, çözeltide bozunmaya yol açmayan ve kaplama oranı üzerinde çok az etkilere sahiptir [43].

3.5.6.3. Hidrojen iyonları (H+)

İndirgeme reaksiyonuyla açığa çıkan hidrojen iyonları banyonun pH değerini düşürür. Açığa çıkan hidrojen miktarı daha çok kullanılan indirgeyici maddeye bağlıdır. Hipofosfit indirgeyicili çözeltilerde bor bileşikli çözeltilere nazaran daha çok hidrojen açığa çıkmaktadır.

Kaplama işlemi sırasında pH değerinin sabit kalabilmesi için çözeltiye dengeleyiciler ilave edilir. Bu nedenle çoğunlukla asetat, propionat ve süksinik tuzları kullanılmaktadır. Buna ilaveten, kaplama işlemi sırasında alkali etki gösteren ve asit formu nötrleyen hidroksit, karbonat çözeltileri veya amonyak küçük miktarlarda periyodik olarak eklenir.

Banyonun pH değeri kaplama oranı ve kaplamanın bileşimi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu etkileri AN kaplamalarda etkili parametreler başlığı altında detaylı olarak değinilecektir [17].

3.5.7. Enerji

AN kaplama çözeltisindeki enerji miktarı veya sıcaklık kaplama üzerinde birçok önemli etkiye sahiptir. Bir kaplama banyosunun sıcaklığı onun enerji miktarının bir ölçüsüdür. Sıcaklığın, asit hipofosfit indirgeyicili çözeltilerin kaplama oranına etkisi çok büyüktür. Genellikle 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kaplama oranı çok düşükken sıcaklığın artmasıyla birlikte hızla artar.

Bor indirgeyicili kimyasal çözeltilerde sıcaklığın kaplamaya etkisi daha azdır. AN çözeltileri 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozulabilir. Günümüzde birçok çözelti için çalışma sıcaklık aralığı olarak 85-95 °C arasında seçilmektedir [17].

3.6. AN Kaplamalarda Etkili Parametreler

AN kaplama prosesinde birçok parametre vardır. AN metodunun etkili parametrelerini kaplama oranının bir fonksiyonu olarak ortaya atan ve bu alanın öncülerinden olan Riedel'in fonksiyonu aşağıdaki gibidir [29].

$$D = F(T, pH, C_{Ni^{2+}}, \text{Re } d, C_{\text{Re } d}, O/V, n_1, \dots)$$
(3.35)

Burada;

D = Kaplama oranı T = Sıcalık pH = Çözeltinin pH değeri $C_{Ni^{2+}} =$ Çözeltideki nikel konsantrasyonu Re d = İndirgen madde türü $C_{Red} =$ İndirgen madde konsantrasyonu O/V = Banyo yenilenmesi $n_1 =$ Karıştırma faktörü

3.6.1. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık AN kaplamalarda kaplama oranını etkileyen en önemli parametredir. Kaplama prosesindeki reaksiyonların çoğu endotermik reaksiyondur. Bunun sonucu olarak, sıcaklığın artmasıyla kaplama oranı da artmaktadır. Şekil 3.2.'de sıcaklığın kaplama oranına etkisi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi banyo sıcaklığının artmasıyla kaplama oranı da artmaktadır. Asidik banyoların çoğunda çalışma sıcaklığı 80-90 °C iken, alkali banyolarda daha düşük sıcaklıklarda (40 °C) olabilir. Alkali banyoların plastik esaslı parçaların kullanılmasında ki en büyük etken budur [24].



Şekil 3.2. Sıcaklığın kaplama oranına etkisi [24].

3.6.2. pH değerinin etkisi

AN prosesinde meydana gelen reaksiyonların çoğu çözeltideki pH değişimine karşı oldukça hassastır. pH değerinin artmasıyla nikel indirgeme reaksiyonu da hızlanmaktadır. Bunun tam tersine fosforun indirgenmesi ise yavaşlamaktadır. Burada fosfor indirgeme reaksiyonu hidroksit iyonlarının oluşumuna bağlıdır. Bu sebeple çözeltinin pH değerinin azalmasıyla kaplamanın fosfor içeriği artmaktadır. Ayrıca, kaplama oranını nikelin indirgeme reaksiyonu belirlediği için, çözeltinin pH değerinin kaplama oranı da artmaktadır. Şekil 3.3.'te pH değerinin kaplama oranı ve kaplamanın fosfor içeriğine etkisi görülmektedir [17].

Banyo pH değerinin artması aşağıdaki etkilere yol açmaktadır [29].

- Kaplama oranı hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır.
- Hipofosfit reaksiyonun, katalitik yüzeyin dışında, çözeltide homojen bir reaksiyona dönüşmesi sonucu banyoda nikelin çökelmesiyle çözelti aniden bozulabilir.
- Nikel fosfatın çözünürlüğü düşmesi sonucu istenmeyen bir durum olan kaplamanın bozulması veya daha sık oluşan pürüzlü kaplamaya neden olabilir.

• Kaplamanın fosfor içeriği düşer.

Banyo pH değerinin azalması aşağıdaki etkilere yol açmaktadır [29].

- Başlıca tuzların ve hidroksitlerin kaplanmasını engeller.
- Hipofosfitin indirgeme gücünü azaltır
- Banyodaki reaksiyon yavaşlatıcı kimyasallar daha etkili tamponlama yapar.



Şekil 3.3. Çözelti pH değerinin kaplama oranı ve kaplamanın fosfor içeriğine etkisi.

3.6.3. Banyo kompozisyonunun etkisi

Nikel konsantrasyonu ve $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranı kaplama oranını etkileyen iki önemli parametredir. Riedel tarafından yapılan çalışmanın neticesine göre [29]:

- Hiposfosfit konsantrasyonun 0,15 ve 0,35 mol/l, ve
- Optimum $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranını 0,25 ve 0,6 arasında, tercihen 0,3-0,45 arasında tutmak gerekmektedir.

Aşağıda reaksiyonda da görüldüğü gibi 1 mol Ni iyonu 3 mol hipofosfit tüketmektedir.

$$3NaH_2PO_2 + 3H_2O + NiSO_4 \rightarrow 3NaH_2PO_3 + H_2SO_4 + 2H_2 + Ni^{\circ}$$
(3.36)

Teorik olarak, $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranı 0,33 olacaktır ki bu değer 0,3-0,45 değerlerinden uzak değildir. Şekil 2.4 te de görüldüğü gibi en yüksek kaplama oranı, $Ni^{++}/H_2PO_2^$ oranı yaklaşık 0,45 olduğunda elde edilmektedir [24]. Eğer $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranı çok düşük olursa Ni iyonlarının azlığından dolayı kahverengi bir kaplama elde edilir. Üstelik $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranı düştüğünden hipofosfit iyonlarının konsantrasyonu çok yüksektir ve çözeltinin bozulması tehlikesini arttırır. Diğer yandan, eğer $Ni^{++}/H_2PO_2^$ oranı çok yüksekse kaplamanın fosfor içeriğini düşürür. Üstelik kaplama oranı daha az olacaktır. Bu oranın banyoda sağlana bilmesi için kaplama işlemi süresince banyonun yenilenmesi ve kontrolü gereklidir. Çoğu ticari uygulamada banyodaki nikel, hipofosfit ve ortofosfit kontrasyonunu hesaplamak için EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) ile analitik titrasyon metodu yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

3.6.4. Banyo yükünün etkisi

Banyo yükü kaplama tankındaki çözelti hacminin kaplanacak parçanın yüzey alanına oranı olarak tanımlanmaktadır. Ticari banyolarda banyo çözeltisine bağlı olarak banyo yükleme oranı 0,1-1,0 $dm^2 \cdot l^{-1}$ arasında gerçekleştirilmektedir [29].

3.6.5. Banyo ömrünün etkisi

Akımsız nikel banyoların ömürleri sınırlıdır. Banyo ömrü çözeltiye katılan nikel iyon içeriğinin tüketilmesi ve tüketilen miktarın takviye edilebilme miktarıyla tanımlanır. Genel olarak banyo 6 g/l Ni iyonu içerir. Kaplama işlemi süresince banyonun yenilenme oranına bağlı olarak bu miktar 30-80 g/l ye çıkar, bu şekilde kaplama banyosu 5-13 kez yenilenmiş olur. Her ne kadar tüketilen Ni iyon miktarı yenilense de açığa çıkan kaplama kalitesini ve kaplama reaksiyonunu etkileyen complexant ve

hızlandırıcıları da içeren kimyasalların bozulması ve açığa çıkan reaksiyon ürünleri, kaplama oranını ve banyonun verimliliğini düşürür.

Banyo ömrü AN kaplama bileşimi üzerinde büyük etkilere sahip olduğu gibi kaplamadaki iç gerilmeler, elastik özellikler, korozyon dayanımı ve yorulma dayanımı gibi kaplamanın özellikleri üzerinde de güçlü etkilere sahiptir. Riedel ve Duncan çalışmalarında banyonun 4-5 kez yenilendikten sonra kaplama oranının düştüğünü tespit etmişlerdir (Şekil 3.4) [29, 45]. Buna karşılık kaplama fosfor içeriğinin arttığı tespit edilmiştir [46].



Şekil 3.4. AN kaplamalarda banyo ömrünün kaplama oranı ve fosfor içeriğine etkisi [46].

3.7. Akımsız Nikel-Fosfor Kaplamaların Özellikleri

Akımsız Ni-P kaplamaların özelliklerini belirleyen esas parametre, kaplama fosfor oranıdır. Akımsız Ni-P kaplamalarda, kaplama fosfor oranına bağlı özellik ve özellik değişimleri detaylı olarak anlatılacaktır.

3.7.1. Akımsız Ni-P kaplamaların yapısı

Hipofosfit indirgeyicili AN, uygulama şekli ve sahip olduğu özellikler nedeniyle olağandışı bir mühendislik malzemesidir. Uygulamada nikel-fosfor kaplamalar üniform, sert, nispeten kırılgan, yağlayıcı etki gösteren, kolay lehimlenebilir ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Sertliği, düşük sıcaklıklarda yapılan tavlamayla

arttırılabilmektedir, bu şekilde elde edilen aşınma dayanımı, ticari sert krom kaplamaların aşınma direncine yakındır. Bu özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle AN kaplamalar birçok uygulama alanı bulmuştur. AN kaplamaların özelliklerini belirleyen en önemli faktör kaplamanın bileşimidir [17].

AN-P kaplamaların özellikleri doğrudan mikroyapı karakteristikleriyle ilgilidir. AN kaplamaların fosfor içeriği mikroyapısını ve özelliklerini kontrol eder [24, 41]. Yapılan çalışmalar AN fosfor kaplamaların kristal, amorf veya her ikisinin karışımı yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Çalışmalar ağırlıkça %1-5 fosfor (düşük fosforlu) içeren kaplamaların kristalik, % 6-9 fosfor (orta fosforlu) içeren kaplamaların kristalik mikroyapıda ve % 10-13 fosfor içeren (yüksek fosforlu) kaplamaların ise amorf yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Kaplamalara ısıl işlem uygulandığın da ise kristalize olduklarını, nikel ve nikel fosfitin değişik formlarına dönüştükleri belirlenmiştir. Kristalizasyon derecesi kaplamanın özelliklerini etkilemekle birlikte fosfor içeriği, ısıtma oranı, ısıl işlem sıcaklığı, o sıcaklıktaki bekleme süresi ve kaplamanın ısıl işlem geçmişi gibi birçok karmaşık faktöre bağlıdır [24].

Mikroyapı alanındaki çalışmalar bizlere kaplama mekanizmasını ve AN kaplamaların özelliklerini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Ni-P faz diyagramı ilk olarak Konstantinov tarafından 1908 yılında gerçekleştirildi. Bundan birkaç yıl sonra ise düzenlenmiştir (Şekil 3.5) [24]. Geleneksel faz diyagramları ergime sıcaklığının altında %15 fosfor içeren intermetalik bir bileşik olan Ni₃P ve nikel içerisindeki %0.17 fosfor katı eriyiği α fazı olmak üzere yalnızca iki faz göstermektedir. Bu iki faz bölgesinin arasındaki bölge ise α ve Ni₃P karışımını içermektedir. Geleneksel Ni-P faz diyagramı denge şartlarında alaşımın mikroyapısının tanımlanmasında kullanılabilmektedir. Ancak en çok yapılan hata, birçok yazarın ve araştırmacının akımsız nikel kaplamanın davranışlarını geleneksel Ni-P faz diyagramıyla açıklamış olmalarıdır [29]. Fakat AN kaplama kaplama olarak denge durumunda değildir [39]. Bu şekilde geleneksel faz diyagramlarından AN kaplamanın yapısını tahmin etmek doğru değildir. Şekil 3.6'da denge dışı Ni-P faz diyagramı görülmektedir.


Şekil 3.5. Geleneksel Ni-P denge diyagramı [48].



Şekil 3.6. Denge-dışı Ni-P faz diyagramı [49].

Denge dışı faz diyagramı, denge durumundaki N-P faz diyagramında olmayan iki ilave faz içermektedir. Bunlar, nikel içindeki kristalik bir eriyik olan β (ağırlıkça % 4,5 P içeren yapıdaki α fazı gibi). İkinci faz γ ; ağırlıkça %1-15 fosfor içeren kaplamadaki gibi tamamen amorf bir fazdır. Bu iki faz arasındaki bölge ağırlıkça %4,4-11 β ve γ bir arada bulunmaktadır.

Akımsız nikel-fosfor kaplamalar 220-260 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlandığında yapısında değişiklikler meydana gelir. Öncelikle, alaşım yapısı içinde nikel fosfor (Ni₃P) partikül yapıları oluşur. 320 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kaplama kristalize olmaya başlar ve amorf karakter yok olur. Isıtılmaya devam edildiğinde, nikel-fosfor partiküller birikmeye başlar ve iki fazlı alaşım formu olur. Bu değişiklikler nedeniyle kaplamanın sertliği ve aşınma dayanımı hızlıca artmasına karşın korozyon direncinde ve işlenebilirliğinde azalma meydana gelir [50].

AN kaplamaların son zamanlarda geliştirilmiş türü ise kompozit kaplamalardır. Kompozit kaplamalar, intermetalik bileşik veya akımsız nikel-fosfor matrix içine dağıtılmış elmas veya silisyum karbür partikülleri içeren bir yapıya sahiptirler. Özellikle elmas partikülü ihtiva eden kaplamalar yüksek sertlik, aşınma ve aşındırma direncine sahiptirler. Tipik olarak, ağırlıkça % 7-11 fosfor ihtiva eden AN bir kaplama hacimce % 20-30 oranında partikül içermektedir. Bu partiküller yaklaşık olarak 1-3 µm boyutundadır. Şekil 3.7'de elmas partikülleri içeren AN kaplamanın kesit ve yüzey görüntüsü verilmiştir. Elmas ve silisyum karbür partiküllerin sertliği 1000 ve 4500 HV kadardır. Tavlama işlemiyle sertleştirilmiş AN kaplamanın sertliği ise yaklaşık olarak 1000-1100 HV dir. Partikül ihtiva eden AN bir kaplamanın sertliği ise, 1300 HV veya daha üzerindedir. Buna karşın kompozit kaplamaların korozyon direnci normal AN kaplamalardan daha düşüktür [17].



Resim 3.1. Elmas partikülleri içeren kompozit AN kaplamanın (a) kesit, (b) yüzey görünümü [29].

3.7.2 İç gerilim

AN kaplamaların iç gerilimi kaplama kompozisyonunun esas fonksiyonudur. Çelik üzerine uygulanan ve ağırlıkça %10'dan fazla fosfor içeren kaplama basma etkisi gösterirken daha düşük oranda fosfor içeren kaplamada esas malzeme ile kaplama arasındaki termal genleşme farklılıklarından dolayı çekme gerilimi 15-45 MPa'a ulaşmaktadır (Şekil 3.7). Yüksek seviyedeki gerilme kaplamadaki gözenek ve çatlakları arttırmaktadır [50].



Şekil 3.7. Çelik üzerine uygulanmış AN kaplamanın iç gerilimine fosfor içeriğinin etkisi [17].

AN kaplama 220 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlandığında yapısal değişiklikler nedeniyle hacimsel olarak % 4-6 oranında çekme gösterir. Bu kaplamada çekme gerilimini arttırırken basma gerilimini azaltmaktadır.

Kaplamadaki iç gerilimi etkileyen diğer önemli faktör ise kaplama kompozisyonunda bulunan ağır metallerdir. Bazı metallerin çok küçük miktarları dahi iç gerilimi çok yüksek değerlere ulaştırabilir [17].

3.7.3. Uniform kaplama kalınlığı

Üniform kaplama kalınlığı akımsız nikelin ayrı bir faydalı özelliğidir. Elektrolitik kaplamalarda, kalınlık parçanın anoda olan uzaklığına ve parçanın şekline bağlı olarak önemli oranda değişebilir. Bu değişkenler kaplamanın performansını etkiler ve kaplamadan sonra ikinci bir yüzey işlemi gerektirebilir. AN kaplamalarda ise; kaplama kalınlığı, parçanın her yeri taze çözeltiyle temas ettiği sürece parçanın şekline ve büyüklüğüne bağlı olmaksızın, homojen olarak artar (Şekil 3.8), [17].



Şekil 3.8. (a) Otokatalitik (akımsız), (b) elektrolitik (akımlı) kaplama yöntemleriyle elde edilen kaplama kalınlıklarının şematik görünümü [38].

3.7.4. Yüzeye bağlanma

AN kaplamanın birçok metalle oluşturduğu bağ son derece mükemmeldir. Alt malzemenin yüzeyi iyi hazırlandığı taktirde banyo çözeltisi "submicroskobik" kalıntıları temizler ve kaplamanın alt malzemeye metalik olduğu gibi, mekanik bağ da oluşmasını sağlar. Tüm çelik ve metaller ile plastik ve metal olmayan malzemeler üzerine kaplama yapılabilmektedir. Ancak ciddi oranda kurşun, kalay, kadmiyum ve

çinko içeren alaşımları kaplamadan önce kaplamanın ana malzemeye yapışkanlığını arttırmak amacıyla ince bir bakır kaplama yapılmasına ihtiyaç vardır. Yüzeyi iyi hazırlanmış ve aktifleştirilmiş çelik alt malzemesine oluşan bağ kuvveti en azından 300-400 MPa kadardır. Paslanmaz çelik gibi katalitik olmayan veya pasif metal yüzeylerinde bağ kuvveti daha düşük olup 140 MPa kadardır [35].

3.7.5. Fiziksel özellikleri

AN kaplamanın yoğunluğu nikelin yanında bulunan elementler ve oranlarına bağlı olarak 8,5 ile 7,75 g/cm³ arasında değişir. Elektrik direnci 50–90 μ · Ω ·cm ve termal iletkenliği 0,001–0,14 cal/cm·s·°C arasında değişir. Bakır yada gümüşle karşılaştırıldığında iletkenliği daha düşüktür. Fakat alaşımdaki fosforun ısıl işlemle çöktürülmesi ile iletkenliği 4 kat artırılabilir. Fosfor yüzdesinin AN kaplamanın termal genleşmesi üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Fosfor yüzdesi 10 ve üzerinde olan kaplamalar tamamen manyetik olmayan kaplamalardır. Düşük fosfor yüzdeli AN kaplamalar ise çok az manyetik hassasiyete sahiptir [35].

3.7.6. Mekanik özellikleri

AN kaplamanın mekanik özellikleri diğer camsı malzemelerinkine benzer, yüksek mukavemet, sınırlı süneklik ve yüksek modüllü esneklik gibi mekanik özellikleri vardır. Ticari türlerinde en son gerilim mukavemeti 700 MPa'ın üzerindedir ve bu özelliği ile kötü kullanım sonucu meydana gelebilecek zarara karşı direnç sağlar. Süneklik özelliği mühendislik malzemelerinkinden düşük olmasına rağmen kaplamanın gerektirdiği düzeydedir (% 1- % 1,5 civarındadır). Kaplamanın ince uygulanması durumunda, malzeme yüzeyinde çatlamadan eğilebilir. Isıl işlemli sertleştirmeden sonra mukavemet ve süneklik özelliği azalır. Eğer 220 °C'nin üzerinde ısıl işlem uygulanırsa mukavemette % 80 -90 azalma görülür ve süneklik özelliği yok olur. Fosfor yüzdesi % 7 - % 11 arasında olan kaplamanın modül esnekliği 200 GPa civarındadır ki çeliğinkine çok yakındır. %10 veya daha fazla fosfor içeren AN kaplama çelik üzerine yapıldığı zaman gerilim nötr yada basma etkisi gösterir. Düşük fosfor alaşımlı kaplamalarda ise çekme gerilimi, malzeme ile

kaplama arasındaki termal genleşme farkı nedeniyle 15–45 MPa arasındadır. Kaplama içindeki gerilimin yüksek olması çatlak ve gözenek oluşmasını hızlandırır. 220 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem sonucu AN kaplamanın fiziksel yapısında % 5 ile % 6 arasında hacimce büzülmeye neden olur. Bu durum çekme gerilimini artırır, basma gerilimini ise azaltır. Sürtünme özelliği ise mükemmel olup, sert krom kaplamaya benzer. Kaplama bileşiminde bulunan elementlerin doğal bir kaydırıcılık özelliği vardır. Bu nedenle plastik kalıplarında rahatlıkla uygulanabilir. AN'nin çeliğe karşı sürtünme katsayısı, yağlama yapılan koşulda 0,13 yağlama yapılmayan koşulda 0,4 civarındadır [18].

3.7.7. Sertlik ve aşınma direnci

AN kaplandığı durumda mikrosertlik 500– 600 HV olup, yaklaşık olarak 48 – 52 HR_C'ye tekabül eder ki birçok sertleştirilmiş çelik alaşım malzemelerin sertliği ile hemen hemen aynıdır. 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem, yaşlanma yoluyla sertliğin 1000 -1100 HV (62-63 HR_C) yükselmesini sağlar ki birçok ticari sert krom kaplamanın sertliğinden daha iyidir. Şekil 3.9'da % 10,5 fosfor ihtiva eden AN kaplamanın farklı sıcaklıklarda 1 saat tavlanması sonucu elde edilen sertlik değerleri görülmektedir [35]. Uygulanan ısıl işlem 400 °C'nin altında uygulandığı için özellikle malzemelerde herhangi bir deformasyona veya mukavemet kaybına yol açmaz. Yüksek sertlik özelliğinden dolayı AN kaplamanın aşınmaya ve erozyona karşı direnci, ısıl işlem görmüş ve görmemiş her durumda gayet yüksektir. Yüksek ısıl işlem sıcaklıklarının uygulanamayacağı alüminyum türünden malzeme yüzeylerindeki kaplama sertleştirilmek istendiğinde düşük sıcaklıklarda daha uzun süreli ısıl işlem ile sertlik elde edilebilir [18].



Şekil 3.9. % 10,5 fosfor ihtiva eden AN kaplamanın farklı sıcaklıklarda 1 saat tavlanması sonucu elde edilen sertlik değerleri [35].

3.7.8. Korozyon direnci

AN polikristal malzemelere nazaran, amorf alaşımları gibi tane ve faz sınırları ihtiva etmediğinden ve yüzeylerdeki camsı film dokusundan dolayı korozif saldırılara karşı daha yüksek dirence sahiptir. Sertliği artırmak amacıyla gereğinde uygulanan ısıl işlem AN kaplamanın korozyon direncinde azalmaya yol açar. Bunun sebebi, ısıl işlem esnasında amorf dokunun kristal dokuya dönüşmesidir. Bu azalma mutlak olmayıp ısıl işlemin uygulandığı sıcaklık ve süreye bağlıdır. Dolayısıyla parçanın çalışacağı koşullara bağlı olarak istenen sertlik değerine ve korozyon direncine göre ısıl işlem prosesi düzenlenebilir.

Pasiflik derecesi ve korozyon direnci fosfor yüzdesi ile doğru orantılıdır. %10'dan daha fazla fosfor içeren alaşım kaplama, düşük yüzdeli alaşım kaplamadan daha fazla dirençlidir. Bu kaplamalar asidik ortamlarda daha etkilidir. %65'lik sülfürik asit içinde bir yılda aşınması 9 mikron, asetik asit içinde 0,8 mikron, deniz suyunda 0, %85'lik laktik asit içinde 1 mikrondur. Güçlü alkali ortamlarda çok iyi

direnç sağlar. AN içinde sıkışmış olarak bulunan bileşenler korozyona karşı dirençte fosfor yüzdesinden daha önemlidir. AN iyonları ile birlikte kaplanan bu elementler korozyon direncini 5 ile 40 kat arasında artırmaktadır [18]. Şekil 3.10-3.11 ve Çizelge 3.4'te farklı ortamlarda akımsız Ni-P kaplamaların korozyon dirençleri verilmiştir.



Şekil 3.10. 40 °C'de % 75'lik fosforik asitte AN kaplamanın korozyon direncine kompozisyonunun etkisi. (DP- Düşük Fosforlu, OP- Orta fosforlu, YP-Yüksek fosforlu) [51].



Şekil 3.11. 40 °C'de %45'lik sodyum hidroksitin AN kaplamanın korozyon direncine kompozisyonunun etkisi [51].

Çizelge 3.4.	Kostik çözeltileri	nde AN kaplar	naların korozyon	oranlarının	yaygın
	kullanılan diğer	malzemelerle	karşılaştırılması.	(Bütün ko	rozyon
	oranları µm/yıl, k	orozyona maruz	kaldıkları süre 10	0 gün) [51].	

	N02200	AN Kaplamalar			Alasımsız	\$31600
Kostik çözeltisi	Nikel (200)	DP	OP	YP	Çelik	(316 SS)
%45 NaOH+%5NaCl (40 °C)	2,5	0,3	0,3	0,8	35,6	6,4
%45 NaOH+%5NaCl (140 °C)	80	5,3	11,9	-	-	27,9
%35 NaOH (93 °C)	5,1	5,3	17,8	13,2	94	52,0
%50 NaOH (93 °C)	5,1	6,1	4,8	9,4	533,4	83,8
%75 NaOH (120 °C)	5,1	2,3	7,4	-	1448	332,7

3.8. AN Kaplamaların Uygulama Alanları

AN kaplamaların yüksek korozyon ve aşınma direncini bir araya getirmelerinin yanı sıra, parçanın şekil ve boyutlarından bağımsız olarak her yerinde eşit kaplama kalınlığı sağlamaları sebebiyle birçok alanda uygulama imkânı bulmaktadırlar. AN kaplamaların kullanıldığı alanlar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir [51].

AN kaplamalar beş farklı kazanım elde etmek amacı ile kullanılır. Bunlar;

- Korozyona karşı direnç kazandırmak
- Aşınmaya karşı direnç kazandırmak
- Kaydırıcılığının yüksek olması
- Lehimlenebilir olması
- Aşınmış parçanın ölçü toleranslarını değiştirmeden ve sonrasında taşlama gibi mekanik işlemlere gerek kalmadan kurtarılması.

3.8.1. Petrol, gaz ve kimya endüstrisi

AN kaplamalar kimya endüstrisinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Kimya endüstrisinde tercih edilmesinin en önemli nedeni sahip olduğu yüksek korozyon ve aşınma direncidir. Korozif etkilerin yanı sıra sıcaklığında etkili olduğu ortamlarda bu

etkilere dayanıklı malzemelerden imal edilmiş parçaların kullanımı yaygın olmakla birlikte ek bir maliyet getirmektedir. Özellikle bu gibi durumlarda korozyon dayanımı düşük malzemeden imal edilmiş parçaların AN kaplanarak kullanılması ekonomik olarak büyük avantajlar sağlamaktadır.

Kimyasal endüstrisinin en büyük gereksinimi yüksek saflıkta ürünler elde etmenin yanı sıra çevreyi kirletmemektir. Bu sonuçlara ulaşılabilmesi kullanılan sistemlerdeki korozyon oluşumuyla doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple korozyon dirençli sistemlerin kurulması en büyük gereksinimdir. Bu gibi durumlarda AN kaplamalar büyük avantajlar sağlamaktadır.

AN kaplamaların korozyon direncini etkileyen en önemli faktör sahip olduğu fosfor içeriğidir. Nötr ve asidik ortamlarda yüksek fosforlu kaplamalar, alkali ortamlarda ise düşük fosforlu kaplamalar bu ortamlara gösterdikleri yüksek direnç nedeniyle tercih edilmektedir.

AN kaplamalar daha çok klor-alkali endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bunladan önemli iki ürün olan klorür ve sodyum hidroksit 80 °C'de sodyum klorürün elektroliziyle elde edilmektedir. Bu sistemlerde özellikle, çelik kompresörler, kontrol valfları, cıvata, somun akımsız Ni-P kaplanmaktadır [51].

3.8.2. Otomotiv endüstrisi

Günümüzde özellikle otomotiv sanayinde kalite, performans, verimlilik ve uzun süreli garanti ön plana çıkmıştır. Yine bu alanda da AN kaplamalar sahip oldukları korozyon ve aşınma direnci, uniform kaplama kalınlığı ve kaplandığı yüzeyde yağlayıcı etki göstermesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca dekoratif olması bu alanda kullanılmasının diğer bir nedenidir [51]. Bu sebeplerle fren disklerindeki yastık tutucuları, fren silindirleri, şanzıman dişlileri, piston kolları, egzoz, debriyaj kutusu, kilit sistemlerinin kaplanmasında kullanılmaktadır.

2.8.3. Tıp, diş ve ilaç endüstrisi

Korozyona ve aşınmaya karşı süper direnci nedeni ile tıp, diş ve ilaç sektörüne ait cihazlarda kullanılır. Dezenfektan ortamlarda hizmet verebildiği ve sağlık açısından bünyesinde mikrop barındırmadığı için (amorf yapısı nedeni ile) oldukça pahalı olan paslanmaz çelik yerine çelik ya da alüminyum kullanılmasına imkân vermektedir.

Kullanıldığı yerler makaslar, akıtma iğneleri, klipsler, ilaçta yolluklar, ölçülendirme elekleri, hap taşıma hatları, doldurma donanımları [52].

3.8.4. Matbaa ve tekstil endüstrisi

Baskı merdane ve rulolarında çok eskiden beri kullanılmakta olup tekstilde ise son yıllarda kullanım alanları artmaya başlamıştır. Eşit ve homojen kaplanabilmesinden dolayı ölçü ve balans hassasiyetini korur. Kaplamadan sonra ilave bir mekanik işleme gerek kalmaz. (honlama, taşlama, ya da polisaj gibi) Kaydırıcılığının ve aşınma direncinin olması nedeni ile ekipmanların kullanım ömürlerini artırır. Tekstilde kullanıldığı yerler ise; iplik besleyicileri, kumaş makasları, iğneler, bobinler, mekikler, tığlar (rapier), koparma iğneleri [52].

3.8.5. Uzay endüstrisi

Uzay sanayinde ise hafif metalleri korozyon ve aşınmaya karşı koruduğu için tercih edilir. Kaplama öncesi parlatma yapıldığı zaman kaplama sonrası görünüm paslanmaz çelik görünümündedir. Uçak ya da hava araçlarının bir çok parçalarında kullanılır. Motor aksamları, yapısal hava çerçevelerinde, birçok dişli parçalarında, yakıt sistemlerinde kompresör kanatlarında ve servo vanalarında düzenli ve homojen kaplanabildiği için, tüm ulaşılması güç iç bölgelerde her tarafında aynı kalınlıkta kaplama yapılabildiği için kaynaklı tanklarda ve karmaşık hidrolik vanalarda ve manifold sistemlerinde, ABS sistemlerinde, yakıt enjeksiyon pompalarında, buzlanma kesici vanalarda, uçak motorunda, yağ pompalarında, şaselerde, kemerlerde ve karbüratörlerde kullanılmaktadır [52].

3.8.6. Paketleme, taşıma ve gıda endüstrisi

Paketleme makinelerinde taşıma ekipman ve araçlarında korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olan akımsız nikel kaplama kullanılır. Kimyasallardan etkilenmeyen yapısı ve temizlenmesinin kolay olması nedeni ile tercih edilir. Örneğin sodyum hidroksit, gıdaya uygun asitler balık yağının taşındığı taşıma araçları gibi. Hidrolik silindirlerde, besleme ve çıkış yataklarında, şaftlarda, yürüyen zincir ve bantlarda ve bağlantı elemanlarında yine homojen kaplandığı için tercih edilir. Gıda da ise kısıtlı uygulamaları pnömatik şekerleme makinelerinde hamburger kalıp ve grilerinde, ısıtma tablaların da pişirme kaplarında, tavalarda ve çikolata kalıplarındadır [52].

3.8.7. Maden endüstrisi

Madende kullanılan donanımlar asitli maden sularının yeraltında bulunması nedeni ile ayrıca çevre şartları bakımından da oldukça korozif ve aşındırmaya müsait ortamlardır. Çeliğin bu ortamlarda da çok çabuk korozyona uğrayıp malzemenin karıncalanması nedeni ile tercih edilir. Yeraltı madenlerin tozlu ortamlar olması sebebi ile de malzeme üzerinde meydana gelen erozyonu da engeller. Ağır maden şartlarında malzemelerin karıncalanmasını engeller. Bilinen uygulamaları; hidrolik parçalarda, çerçeve, jet pompalarının silindir başları, boru bağlantıları, tüpler, maden makine parçaları [52].

3.8.8. Ağaç ve kâğıt endüstrisi

Ağaç işleme el aletleri, yoğun korozif ve aşındırıcı ortamlarda çalışan kağıt ekipmanları. Ham ağaç içersinde bulunan tuz ve organik asitler bir çok malzemenin süratle zarar görmesine sebep olur. Akımsız nikel kaplama bu şartlara karşı koruma sağlar. Ayrıca bıçak görevi gören plakaların tutucularına zımpara plakalarına kesme ve ufalama makinelerinde, en fazla diferansiyel pim uygulanmaktadır [20 – 23].

3.8.9. Otomotiv endüstrisi

İlk zamanlarda plastiklerin kaplanması dışında kullanımı çok azdı Şimdilerde uzun ömürlü olması ve güvenlik nedeniyle otomotivde birçok parçalarda kullanılmaktadır. Fren disklerindeki yastık tutucuları, fren silindirleri, şanzıman dişlileri, piston kolları, egzos, debriyaj kutusu, susturucu, egzos borusu ve manifoldu, kilit sistemleri, diferansiyel pim kısıtlı uygulamalardır [52].

3.8.10. Kalıp endüstrisi

Akımsız nikel ve akımsız nikel/PTFE kaplamanın bütün yüzeylerde homojen kaplanabilmesi ve en çekinik bölgelerde bile kaplama oluşması nedeni ile kalıp yüzeylerinde de ikinci bir kalıp yüzeyi meydana getirir. Doğal kaydırıcılığı nedeniyle akıtma sırasında hem malzemenin kalıp üzerinden rahatlıkla akmasını hem de hızlı ve kolaylıkla sıyrılmasını sağlar. Artan sıcaklıkla oluşan yüksek sertliği ile kalıpların erozyon ve sürtünmeye uğramasını engelleyerek kalıp kullanım ömrünü artırır. ABS, PVC, polikarbonatlar, akrilikler ve bunların termoplastik haline dönüşmesini sağlayan katkıları enjeksiyon sırasında korozif duman üretirler. Akımsız nikel kaplama, kalıpları bu dumana karşı da tam korur [52].

3.8.11. Elektronik endüstrisi

Koaksiyal bağlantı elemanları, başlıklar, yerleştiriciler, şaselerde, kaynak makinelarında, diot kutularında, şalterlerde, sigortalarda, hafiza disklerinde ve dramlarda uygulamaları mevcuttur. Yüksek korozyon direnci ve lehimlenebilme özelliği, homojen kaplanabilirliği ve elektrik, termal ve fiziksel özellikleri nedeni ile tercih edilmektedir. [52].

3.8.12. Parça kurtarma ve tekrar onarım endüstrisi

İmalat maliyeti çok pahalı olan parçalarda yeniden imal etmek yerine akımsız nikel kaplayarak kurtarmak fiyat açısından oldukça avantajlıdır. Altlık oluşan bağ

kuvvetinin yüksek olması ve kontrollü bir şekilde istenen kalınlıkta homojen kaplanabilmesi nedeni ile ayrıca mükemmel aşınma ve korozyon direnci ile de hem fiyat hem de özellikleri açısından oldukça avantajlı bir yöntemdir. Yeni imal edilmiş bir parçanın verimliliğinde de daha yüksek üretim verimi elde edilir [52].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyal ve Metot

Çalışmada uygulanacak analiz ve testler için, kaplamaların uygulanacağı AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 olmak üzere üç farklı altlık malzeme kullanıldı. Bu malzemelere ait spektral analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 çeliklerinin kimyasal bileşimleri.

Malzeme	Cr	С	Si	Р	S	Mn	Мо	Cu	Ni	Fe
AISI 1010	0,03	0,09	0,34	0,01	0,01	0,4	-	0,024	0,02	
AISI 1020	0,05	0,18	0,22	0,03	0,04	0,6	-	0,027	0,09	Kalan
AISI 304	17,84	0,04	0,52	0,025	0,026	1,54	0,51	0,47	9,11	

Çalışmada altlık malzeme olarak düşük karbonlu çelik sınıfındaki AISI 1010 ve AISI 1020 malzemelerin kullanılmasının en önemli nedeni; pasif yüzey özelliğine sahip malzemeler gibi yüzeyine ön elektrolitik nikel kaplamaya gerek kalmaksızın AN kaplamaların başarıyla uygulandığı malzemeler olmalarıdır. Bunun yanı sıra düşük karbonlu çelik sınıfı içerisinde özellikleri iyi bilinen referans malzeme olmaları ve ısıl işlemle sertlik değerlerinin aşırı yükseliş ve düşüşler göstermemeleri sebebiyle, kaplamada meydana gelecek sertlik değişimlerinin daha iyi anlaşılmasını mümkün kılmaktadır.

Kullanılan diğer alt malzeme ise AISI 304, paslanmaz çeliktir. AISI 304 sahip olduğu pasif yüzey özelliği ile kaplama işleminden önce yüzey hazırlama ve aktivasyon işlemlerinin gerek duyulduğu bir malzemedir. Buna karşın pasif yüzey özelliği nedeniyle ara elektrolitik kaplama uygulanmadığı durumlarda, kaplamayla arasında oluşan bağ oldukça zayıftır ve numune deforme edildiğinde kaplama yüzeyden kolaylıkla kalkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı kaplamalara uygulanacak çeşitli karakterizasyon test ve analizlerinde kullanılacak kaplama Yapılacak analiz ve testler için, AISI 1010, AISI 1020 ve AISI 304 malzemelerden kaplama işlemlerinin uygulanacağı çeşitli boyutlarda numuneler hazırlandı. Hazırlanan numuneler ve ölçüleri Resim 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan örnek numuneler.



Şekil 4.1. Kaplama işlemlerinin uygulanacağı altlık malzeme ölçüleri

Resim 4.1.-a ve Şekil 4.1.-a'da görülen AISI 1010 malzemeden hazırlanan numuneler, zamana bağlı kaplama oranlarının belirlenmesinin yanı sıra kaplama parametrelerinin, (pH ve Sıcaklık) kaplama oranı ve bileşimine etkisinin tespitinde kullanılan altlık malzemedir. Resim 4.1.-b ve Şekil 4.1-b'de görülen Ø6x40 mm boyutlarındaki AISI 1020 malzemeden imal numuneler aşınma testlerinde, Resim 4.1.-c ve Şekil 4.1-c'de görülen AISI 1010 çeliğinde numuneler kaplamaların yüzey sertlik ve yüzey pürüzlülük deneylerinde, aynı boyutlarda imal edilen AISI 304 malzemeden numuneler ise kaplama metalini elde etme amaçlı kullanılmıştır. Şekil 4.1-d'de ölçüleri verilen AISI 1020 malzemeden imal numuneler ise kaplama kesitinden sertlik ölçümü yapmak amacıyla hazırlanmıştır.

4.2. AN Kaplama Çözeltileri ve Çalışma Parametreleri

Kaplama işlemleri için Çizelge 4.2'de bileşim ve çalışma parametreleri verilen üç farklı çözelti hazırlandı. Çözeltilerin bileşim ve parametreleri, akımsız Ni-P kaplamanın özelliklerini belirleyen en önemli parametre olan, kaplama fosfor oranı göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de verilen çözeltilerden NiP1, NiP2 ve NiP3 sırasıyla düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplamaların elde edildiği çözeltilerdir.

Çözeltiler		NGD1	N;D2	N;D2
Kimyasallar		INIP 2	MIPS	
Adı	Formülü			
Nikel sülfat hekza hidrat	NiSO ₄ -6H ₂ O			30 g/l
Nikel klorür hekza hidrat	NiCl ₂ -6H ₂ O	35 g/l	26 g/l	
Sodyum hipofosfit hidrat	NaH ₂ PO ₂ -XH2O	10 g/l	24 g/l	25 g/l
Laktik asit	C ₃ H ₆ O ₃		27 g/l	
Propionik asit	C ₃ H ₆ O ₂		2,2 ml/l	
Glisin	NH2CH2COOH			20 g/l
Tri Sodyum sitrat dihidrat	C ₆ H ₅ N8O ₇ .2H ₂ O	65 g/l		20 g/l
Amonyum klorür	NH4Cl	50 g/l		
Tiyoüre	CS(NH ₂) ₂		1 ppm	
pH ayarlayıcı		NH ₄ OH ⁻	NaOH	NaOH⁻
pH değeri		9	5	4,6
Sıcaklık		85°C	85°C	85°C

Çizelge 4.2. Akımsız Ni-P kaplama çözeltileri ve çalışma parametreleri.

Çözeltiler hazırlanırken her bir kimyasal ayrı ayrı saf suda çözündürüldükten sonra öncelikle 5 μm boyutunda gözenekli paslanmaz çelik elek, ardından da 1-2 μm boyutundaki partikülleri tutacak özellikteki polipropilen elyaf filtreden geçirilerek kaplama banyosuna ilave edilmişlerdir. Temel kimyasallardan indirgeme reaksiyonunu gerçekleştiren sodyum hipofosfit en son banyoya ilave edilmiştir. Son olarak pH ayarlayıcı ilave edilerek çözeltinin çalışma parametresinde belirtilen pH değerine ulaşması sağlanmıştır. pH değerinin ayarlanmasında asidik esaslı çözeltilerde suda çözündürülmüş sodyum hidroksit (NaOH⁻), bazik esaslı çözeltilerde ise amonyum hidroksit (NH4OH⁻) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında Merck, Aldrich ve Alfa Aesar gibi firmaların yüksek saflıktaki kimyasalları ile diğer ticari saflıktaki kimyasallar kullanılmıştır.

Kaplama işlemlerinde kaplama oranı ve bileşiminin istenilen değerlerde sağlanabilmesi ve uzun süreli kaplama işlemleri için kullanılan çözelti miktarı büyük önem arz etmektedir. Deneysel çalışmalarda çözelti miktarı kaplanacak yüzey alanı dikkate alınarak, 30 ml/cm² olarak uygulanmıştır.

4.3. AN Kaplama Düzeneği

Kaplama işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği, çözeltiyle reaksiyona girmeyecek, kaplama parametrelerini sağlayacak ve kaplama işlemi süresince kaplama parametrelerini ölçecek nitelikte donanımlar kullanılarak hazırlanmıştır. Deney düzeneği Resim 4.2'de ve Şekil 4.2'de şematik olarak görülmektedir.



Resim 4.2. AN kaplama düzeneği



Şekil 4.2. AN kaplama düzeneğinin şematik görünümü

Kaplama tankı; kaplama işlemleri için çeşitli kapasitelerde ısıya dayanıklı beherler kullanılmıştır. Kullanılan kaplar çözeltiyle reaksiyona girmeyecek niteliktedir.

Isitma ve isi kontrol ünitesi; kaplama reaksiyonunun oluşumunu, kaplama bileşimini ve kaplama oranını etkileyen faktörlerin başında çözelti sıcaklığı gelmektedir. Kurulan düzenekte isitma işlemi, isitma özelliği olan ve maksimum 550 °C tabla sıcaklığına ulaşabilen manyetik karıştırıcı (Arec Velp) tarafından sağlanmaktadır. Çözeltiyi istenilen sıcaklıkta veya sıcaklık aralığında sabit tutmak amacıyla manyetik karıştırıcıya, dijital termostat (Elimko E-48) bağlantısı yapılmıştır. Dijital termostat, çözelti içerisine daldırılan ve üzeri epoksi kaplı termokopuldan okuduğu değere bağlı olarak manyetik karıştırıcının ısıtma ünitesini açmakta veya kapamaktadır. Bu şekilde kurulan düzenek ± 2°C hassasiyetle çözelti sıcaklığını sabit tutmuştur.

Çözelti pH değerinin kontrolü; kaplama işlemi süresince sabit tutulması gerekli bir diğer parametre ise çözelti pH değeridir. AN kaplamalarda pH değeri kaplama bileşimi üzerinde etkili olması sebebiyle, istenilen bileşimde kaplama elde etmek için kaplama işlemi süresince sabit tulması gereklidir. Bu amaçla deneysel çalışmada yüksek sıcaklıkta (120°C), \pm 0,01 pH ve \pm 0,1 °C sıcaklık ölçüm hassasiyetine sahip Jenco 6230N marka pH metre kullanıldı (Resim 4.3).



Resim 4.3. Jenco6230N pH metre

Çözelti karıştırma ünitesi; *k*aplama işlemi sırasında çözelti bileşim ve sıcaklığının homojen şekilde dağılımını sağlamak amacıyla, mekanik (Resim 4.4-a) ve havalı (Resim 4.4-b) olmak üzere iki farklı karıştırma sistemi kullanılmıştır.



Resim 4.4. (a) Arec ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, (b) hava motoru

Karıştırma işlemi kaplama banyosu içerisinde çözelti homojenliğini ve ısı dağılımını sağlamanın yanı sıra kaplama reaksiyonu sonucu malzeme yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gaz kabarcıklarının yüzeyden uzaklaştırılmasını temin etmektedir.

4.4. Kaplama İşlemi Öncesi Yüzey Hazırlama İşlemleri

Yüzey hazırlama, kaplama işlemlerinde kaplama kalitesine etki eden önemli basamaklardan biridir. Yüzeydeki kaplamanın nüfuziyetini, yapışmasını ve çözeltinin yüzeyle temasını önleyerek reaksiyonun meydana gelmesine engel olabilecek kalıntıların giderilmesi gerekmektedir.

Kaplama işlemi öncesinde AISI 1010, AISI 1020 malzemelerden elde edilen numuneler için Şekil 4.3-a'da, AISI 304 malzemeden imal numuneler için 4.3-b'de verilen yüzey hazırlama işlem basamakları uygulandı.



Şekil 4.3. (a) AISI 1010 ve AISI 1020, (b) AISI 304 malzemeden imal numuneler için yüzey hazırlama işlem basamakları.

Yapılan çalışmada AISI 1020 aşınma test numuneleri Şekil 4.3-a'da verilen yüzey hazırlama işlemlerinden önce, aşınma yüzeylerini eşit kalitede elde etmek amacıyla, sırasıyla 600, 800, 1000 ve 1200 numara SiC zımparaya kadar zımparalandı.

4.5. Numunelerin Akımsız Nikel-Fosfor Kaplanması

Kaplama işlemleri için bileşimi Çizelge 4.2'de verilen çözeltiler hazırlanarak, belirtilen çalışma parametrelerinde kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda uygulanacak analiz ve testler için gerçekleştirilen kaplama işlemlerine detaylı olarak değinilecektir.

4.5.1. Kaplama oranlarının tespiti

Çizelge 4.2'de bileşim ve çalışma parametreleri verilen NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltilerinin kaplama oranlarını tespit etmek amacıyla hazırlanan ve Resim 4.1-a ve Şekil 4.1-a'da görülen küçük boyutlu numuneler 30, 60, 90, 120 ve 150 dak olmak üzere farklı sürelerde kaplama işlemlerine tabi tutuldu. Kaplanan numuneler epoksiye soğuk gömme yapıldıktan sonra metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutuldu ve optik mikroskopta kaplama kesitleri incelenerek kaplama kalınlıkları tespit edildi.

4.5.2. Çözelti pH ve sıcaklık değerlerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi

AN kaplamalarda çözelti pH ve sıcaklık değerlerinin kaplamanın bileşimi başta olmak üzere, çözeltinin kaplama performansı üzerinde de güçlü etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Kaplama parametrelerinin çözeltinin kaplama oranı ve bileşimine etkisini incelemek amacıyla asidik NiP3 çözeltisi seçildi. Şekil 4.1'de ölçüleri verilen numuneler üzerine banyo sıcaklığı (85 °C) sabit tutularak 30 dak süreyle pH değeri 3,5'ten başlanarak ve her kademede 0,5 artırılarak 6'ya kadar farklı pH değerlerinde kaplama işlemi gerçekleştirildi.

Sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisini ortaya koymak amacıyla da çözelti pH değeri 4,6'da sabit tutularak 75, 80, 85, 90 ve 95 °C sıcaklıklarda 30 dak kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Kaplama işlemleri sonrası kaplama kesit ölçümleri ve EDS analizleri yapılarak kaplama oranları ve bileşimleri tespit edildi.

4.5.3. Yüzey pürüzlülük ölçüm numunelerinin kaplanması

Yapılan çalışmada kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerine etkisini ölçmek amacıyla, ortalama yüzey pürüzlülük değeri (Ra) 0,945-1,047 arasında değişen ve 60x12x2 mm boyutlarındaki AISI 1010 malzemeden imal numuneler 25 µm kaplama kalınlığı elde edilecek sürelerde NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplandı. Kaplama öncesi yüzey pürüzlülük değerleriyle, kaplama sonrası değerler karşılaştırılarak kaplamaların yüzey pürüzlüğüne etkisi tespit edildi.

4.5.4. Sertlik ölçüm numunelerinin kaplanması

Kaplamaların sertlik değerlerini tespit etmek amacıyla Çizelge 4.2'de bileşim ve çalışma parametreleri verilen çözeltilerle, kaplamanın yüzey sertlik değerlerinin tespitinde Şekil 4.1-c'de belirtilen ölçülerde AISI 1010 ve kaplama kesit sertliklerinin ölçümü amacıyla da AISI 1020 malzemeden Şekil 4.1-d'de belirtilen ölçülerde numuneler 25 µm kaplama kalınlığı elde edilecek sürelerde NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplandı.

Sertlik ölçüm numunelerinden bir kısmı kaplama işleminin ardından ısıl işlemin kaplamaların sertlik değerlerine etkisini tespit etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda 1 h süreyle izotermal ısıl işleme tabi tutuldular. Uygulanan ısıl işlemlerle ilgili detaylı bilgi Başlık 4.6'da detaylı olarak verilecektir.

4.5.5. Aşınma numunelerinin kaplanması

Kaplamaların aşınma dayanımlarının tespitinde AISI 1020 malzemeden imal Resim 4.1-b görülen ve Şekil 3.1-boyutları verilen numuneler üzerine Çizelge 4.2'de bileşim ve çalışma parametreleri verilen AN çözeltileriyle 50 µm kaplama kalınlığı elde edilecek sürelerde kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Aşınma numunelerinde 50 µm kaplama kalınlığı elde edilmesi, kaplamaların aşınma süresince malzeme üzerinde tamamen aşınmadan kalmasını sağlayarak, kaplamaların aşınma dirençlerini birbirleriyle ve ana malzemeyle kıyaslamayı mümkün kılmasıdır.

4.5.6. AISI 304 malzemeden imal numunelerin kaplanması

Yapılan çalışmada yalnızca kaplama metalini elde etmek amacıyla AISI 304 paslanmaz çelik numuneler üzerine kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Pasif yüzey özelliğine sahip AISI 304 paslanmaz çelik malzemeler pasif yüzey özelliklerinden dolayı doğrudan AN kaplanamaz. Bu sebeple yüzey aktivasyon işlemine gerek duyulmaktadır. Genel uygulamalarda paslanmaz çelik ve diğer pasif yüzey özelliğine sahip malzemelerin kaplanmasında aktif yüzey elde etmek ve AN kaplamanın yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamak amacıyla ön bir elektrolitik nikel kaplama yapılmaktadır. Ancak yapılan çalışmada yalnızca kaplama metali elde edileceğinden kaplamanın alt tabakaya zayıf bağlanmasını temin edecek ve yalnızca kaplama reaksiyonunu gerçekleştirecek demir fosfat aktif yüzeyi elde edilmiştir. Bu amaçla hazır olarak temin edilen Duridine 7760 sulu çözeltisi, 5 g/l oranında saf su ile karıştırılıp ardından 55 °C ye ısıtılarak, bu sıcaklıkta kaplanacak parçalar çözeltiye daldırılıp 2 dak beklenmiştir. Bu süre sonunda çözeltiden çıkarılan parçalar saf suda yıkanmış ve ardından 25 µm kaplama kalınlığı elde edilecek sürelerde AN kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Kaplama işlemlerinin ardından kaplanan numuneler deformasyona uğratılarak (Resim 4.5-a) kaplamanın yüzeyden kabuk halinde kalkması sağlandı (Resim 4.5-b). Bu yolla elde edilen kaplama metallerine çeşitli karakterizasyon analizleri (SEM, EDS, DSC ve XRD) uygulandı.



Resim 4.5. (a) AISI 304 malzemenin deforme edilerek kaplamanın kaldırılması (b) kaplama metalleri.

4.6. Sertlik ve Aşınma Numunelerine Isıl İşlem Uygulanması

Kaplanmış ve kaplanmamış sertlik ölçüm numunelerine 100 °C'den başlanarak 700 °C'ye kadar, 50 °C'lik sıcaklık aralıklarıyla, akan Ar atmosferi altında 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulandı. Isıl işlem sonrası fırından çıkartılan numuneler havada soğumaya bırakıldı.

Isil işlem uygulanmış sertlik ölçüm numunelerindeki sertlik değişimleri ve DSC analizindeki kristal dönüşüm sıcaklıkları dikkate alınarak kaplanmış ve kaplanmamış aşınma numunelerinin bir kısmına 200, 300, 400 ve 500 °C sıcaklıklarda akan Ar atmosferi altında 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulandı. Isil işlem sonrası firindan çıkartılan numuneler havada soğumaya bırakıldı.

Isıl işlemler atmosfer kontrollü Protherm marka seramik tüp firinda ± 2 °C sıcaklık hassasiyetiyle gerçekleştirilmiştir.

4.7. Numunelere Uygulanan Karakterizasyon Analizleri ve Testler

Yapılan çalışmada ısıl işlem sonucu kaplamaların sertlik ve aşınma özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin tespitinin yanı sıra, kimyasal bileşimleri, ısıl işlem sonucu yapısında meydana gelen değişiklikler ve morfolojik özelliklerinin ortaya konması amacıyla aşağıda başlıklar halinde verilen test ve analizler uygulanmıştır.

4.7.1. Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDS) analizi

Elde edilen kaplamaların kimyasal bileşimlerini tespit etmek amacıyla, kaplamaların kesit ve yüzeylerinin EDS analizleri yapılmıştır. Analizler Jeol JSM-6060LV SEM cihazına bağlı IXRF sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrası kaplamaların kimyasal bileşimleri ve bu bileşimleri gösteren spektrumlar elde edilmiştir.

4.7.2. Diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) analizi

Yapılan çalışmada DSC analizi, kaplamaların kristal dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmek için yapılmıştır. Analizler Atom Enerjisi Kurumu Laboratuarında yer alan TA Instruments TG/DTA Q600 Termogravimetre cihazında gerçekleştirilmiştir. Mikrogram mertebesinde kaplama numuneleri oda sıcaklığından başlanarak 10 °C/dak ısıtma hızıyla Ar atmosferi altında, 550 °C'ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi sırasındaki ekzotermik ve/veya endotermik ısı değişimleri ölçülerek kristal dönüşüm sıcaklıkları tespit edildi. Cihazda referans malzeme kullanılmayıp boş alüminyum kap üzerinden analiz işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.7.3. X-ışını kırınım (XRD) analizi

XRD analizi kaplamaların kristal yapısını tespit etmek amacıyla uygulandı. AISI 304 paslanmaz çelik numune üzerine gerçekleştirilen kaplamalar, yüzeyden kabuk halinde kaldırılıp daha sonra agatta öğütülerek toz haline getirildi. Elde edilen toz numunelere DSC analizlerinde elde edilen dönüşüm sıcaklıkları dikkate alınarak 300 ve 450 °C sıcaklıklarda Ar atmosferi altında 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulandı. Isıl işlemsiz ve ısıl işlem görmüş toz numuneler XRD analizleri, Atom Enerjisi Kurumu laboratuarında, Bruker D8 Advence X-Ray Difractometer cihazında Cu K α radyasyonu kullanılarak 0,01° tarama hızında gerçekleştirildi.

4.7.4. Tarama elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları

Kaplamaların morfolojisinin tespiti amacıyla kaplamaların yüzey ve kesitlerinden SEM görüntüleri çekildi. SEM görüntüleme tekniği için Gazi Üniv. T.E.F. Malzeme Bilimi laboratuarında bulunan Jeol JSM-6060LV SEM cihazı kullanılmıştır.

4.7.5. Optik çalışmalar

Kaplama alt malzemesinin yapısını ve kaplama kesitlerini incelemek amacıyla kaplanmış ve kaplanmamış numunelerden alınan parçalar epoksiye soğuk gömme

yapıldı (Resim 4.6). Ardından SiC zımpara kâğıdı kullanılarak sırasıyla 240, 360, 400, 500, 600, 800, 1000 ve 1200 numaraya kadar zımparalandı, ardından elmas pasta (6–3–1 μ m) kullanılarak yüzeyleri parlatıldı. Nitrik asit- 5 ml, etanol - 95 ml (TS 1542) çözeltisi ile dağlandıktan sonra Leica DM4000M optik mikroskopta fotoğrafları çekildi.



Resim 4.6. Epoksiye gömme yapılmış (a) mikro sertlik, (b) kaplama oranı tespiti amacıyla kullanılan numuneler.

4.7.6. Sertlik testi

Mikrosertlik testleri kaplama ve ana malzemedeki ısıl işleme bağlı sertlik değerlerindeki değişimleri tespit etmek amacıyla uygulanmıştır. Sertlik değerleri Shimadzu HMV-2 tipi mikrosertlik cihazıyla 5 s süresince 100g yük uygulanarak elde edilmiştir.

Malzemelerin sertlikleri hakkında yorum yaparken yapılan diğer bir işlem ise, kırık yüzeylerinin incelenmesidir. Bu amaçla yapılan çalışmada, kabuk halinde ısıl işlem görmemiş kaplama metalleri kırılarak, kesit yüzeyleri SEM cihazında incelendi. Malzemelerin kırılma şekillerinden, birbirine göre sünek veya gevrek davranış gösterip göstermedikleri tespit edildi.

4.7.7. Yüzey pürüzlülük analizi

Malzemelerin aşınma özelliklerini etkileyen etkenlerin başında yüzey pürüzlülüğü gelmektedir. Bu amaçla NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle 25µm kaplama kalınlığı

sağlayacak sürelerde kaplanan Şekil 4.1-c'de boyutları verilen ve AISI 1010 malzemeden imal numunelerin yüzeyinden 4 mm'lik mesafede ve her numunede farklı doğrultularda 5 ölçüm yapılarak yüzey pürüzlülüğündeki değişimler tespit edildi. Ölçümler için bilgisayar bağlantılı TR-200 (Resim 4.7) tipi yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı kullanıldı. Yüzey pürüzlülük değerlerinin grafikleri TimeSurf V1.0 yazılımı kullanılarak grafik haline getirildi.



Resim 4.7. TR200 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı

4.7.8. Aşınma testleri

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamaların ve kaplama sonrası uygulanan ısıl işlemlerin, kaplamaların ve AISI 1020 düşük karbonlu çeliğinin aşınma ve sürtünme özelliklerine etkisini tespit etmek amacıyla aşınma testleri yapıldı. Hazırlanan numuneler, şematik görünümü Şekil 4.4'te verilen bilgisayar bağlantılı pin-on-disk tipi aşınma cihazında 20, 40 ve 60N'luk yükler altında 1 m.s⁻¹ sürtünme hızıyla, 1000 m'lik mesafede adhesif aşınma testine tabi tutuldu.



Şekil 4.4. Pin-on-disk aşınma cihazının şematik görünümü

Aşınma testi için AISI 52100 çeliğinden imal 60-62 HR_c sertlikteki ve ortalama yüzey pürüzlülük değeri (R_a) 0,052-0,085 aralığında olan diskler kullanılmıştır (Resim 4.8-a). Diskler her kullanımdan sonra, önce taşlama ardından zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutularak yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) 0,052-0,085 μ m değerlerinde elde edildi. Disklerin yüzey pürüzlülük değerleri, 1,75 cm mesafede Perthometer M1 (Mahr) (Resim 4.8-b) tipi yüzey pürüzlülük cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Aşınma deneyleri süresince ortamın sıcaklık ve nem oranı da ölçülerek kaydedilmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı 18-21°C ve nem oranı % 43-47 değerleri arasında ölçülmüştür.



Resim 4.8. (a) Aşınma deneyi yapılırken, (b) disk yüzey pürüzlülüğünün ölçümü

Aşınma miktarını tespit etmek amacıyla, aşınma öncesi ve aşınma sonrası ±0,0001 g hassasiyetinde ağırlık ölçümleri yapılarak ağırlık kayıpları tespit edildi. Aşınma sırasında meydana gelen sürtünme kuvvet değerleri, aşınma cihazına bağlı yük hücresi (load-cell) yardımıyla bilgisayar ortamına aktarılmış ve aşınma deneyi süresince DASYLab7-Net yazılımıyla kaydedilerek sürtünme kuvvet değerlerine ait grafik ve ortalama sürtünme kuvvet değerleri de elde edilmiştir. Elde edilen ortalama sürtünme kuvvet değerlerinden faydalanılarak Eş.4.1'de verilen formülle dinamik sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Ayrıca kaplama sertliğine bağlı aşınma miktarı grafikleri elde edilmiştir.

$$\mu_d = F_f / N \tag{4.1}$$

5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Ni-P Kaplamaların EDS Analiz Sonuçları

NiP1, NiP2 ve NiP3 AN çözeltileriyle elde edilen kaplamaların kimyasal bileşimlerini tespit etmek amacıyla, 25 µm kaplama işlemi uygulanış numune yüzeylerinden genel, alansal, çizgisel ve noktasal EDS analizleri gerçekleştirildi. Genel analizlerde NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltilerle elde edilen Ni-P alaşımlı kaplamaların sırasıyla ağırlıkça % 5-6, % 10-11 ve % 13-14 oranlarında fosfor içerdikleri tespit edildi. Kaplama yüzeylerinin farklı bölgelerinden alınan analizler Resim 5.1-5.3 ve analiz sonuçları Şekil 5.1-5.3'te verilmiştir.



Resim 5.1. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler.



Şekil 5.1. NiP1 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.1'de yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1. bölge (b) 2. bölge



Resim 5.2. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler.



Şekil 5.2. NiP2 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.2'de yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1.bölge (b) 2.bölge (c) 3.bölge



Resim 5.3. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve analiz alınan bölgeler.



Şekil 5.3. NiP3 çözeltisiyle elde edilen ve Resim 5.3'te yüzey SEM görüntüsü verilen kaplamanın EDS analiz sonuçları (a) 1. bölge (b) 2. bölge (c) 3. bölge

5.2. Çözeltilerin Zamana Bağlı Kaplama Oranları

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileri AISI 1010 çeliği üzerine başarıyla uygulanmıştır (Resim 5.4). Kaplama oranlarını tespit etmek amacıyla 2,5 saat süreyle yapılan kaplama işlemleri sonrası, kaplama kesitleri incelenerek kaplama oranları belirlendi. Çözeltilerin zamana bağlı kaplama oranları Şekil 5.4 ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Resim 5.4. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1010 numuneler.



Şekil 5.4. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen zamana bağlı kaplama kalınlıkları.

Süre (min)	AN Çözeltilerinin Kaplama Kalınlıkları (μm) [*]			
	NiP1	NiP2	NiP3	
30	5,2	9,5	7,3	
60	10,6	19,1	14,9	
90	16,2	25,4	21,1	
120	21,2	30,6	25,4	
150	23,7	33,2	27,5	
* Kaplama kalınlık değerleri kaplama kesitinden alınan 5 ölçümün				
ortalaması alınarak hesaplanmıştır				

Çizelge 5.1. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltilerinin zamana bağlı kaplama miktarları

Elde edilen kaplama kalınlık değerleri incelendiğinde her üç çözeltiyle de elde edilen kaplama miktarlarının zamana bağlı olarak arttığı ve en fazla kaplama kalınlıklarının sırasıyla NiP2, NiP3 ve NiP1 çözeltisiyle elde edildiği tespit edilmiştir. AN kaplamalarda kaplama oranını etkileyen birçok parametre vardır. Kaplama oranı üzerinde, nikel kaynağının indirgeyiciye oranı, çözeltideki diğer kimyasallar, indirgeyici türü, pH, sıcaklık gibi parametreler oldukça etkilidir. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplama oranın bileşime ilave edilen inhibitöre (tiyore) rağman daha fazla olmasının çözelti bileşiminde bulunan laktik ve propionik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözeltilerin sıcaklıklarının aynı olması sebebiyle bu sonuçta sıcaklık etkisi göz ardı edilebilir. Bir diğer parametre ise çözelti pH değeridir, asidik esaslı çözeltilerde pH kaplama oranı üzerinde daha etkilidir. NiP2 ve NiP3 cözeltilerinin pH değerleri dikkate alındığında, NiP2 cözeltisinin daha yüksektir bu parametreninde kaplama oranın artmasında etkili olduğu bilinmektedir (Başlık 5.2.1). Alkali esaslı NiP1 çözeltisinde kaplama oranının düşük olması amonia esaslı bileşenlerin kullanılması sebebiyle oldukça düşüktür. Bir diğer önemli etken ise nikel kaynağının indirgeyiciye oranıdır. Riedel'e göre $Ni^{++}/H_2PO_2^-$ oranı 0,45 olduğunda en yüksek kaplama oranı elde edilmektedir [29]. Her ne kadar yapılan çalışmada, banyoda kimyasal analiz yapma olanağı olmamasına karşın, NiP1 çözeltisinde 35 g nikel kaynağına karşılık 10 g indirgeyici kullanılmıştır. İndirgeyici oranının çok düşük olması indirgeme reaksiyonunu etkileyeceğinden kaplama oranın düşük değerlerde elde edilmesi olasıdır.

Her üç çözeltide de süreye bağlı olarak doğrusal oranda olmayan, azalan bir hızla artış meydana gelmiştir. Bu azalma 60-90 dakika kaplama süresi sonunda NiP1 ve NiP2 çözeltilerinde daha azken NiP3 çözeltisinde daha yüksek değerde elde edilmiştir. 30 ve 60 dakikada elde edilen kaplama miktarları dikkate alındığında, her üç çözeltide de 60 dakikada elde edilen kaplama kalınlığının özellikle 30 dakika süre sonunda elde edilen kaplama kalınlığının 2 katından biraz daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise kaplanacak parçanın kaplama banyosuna daldırıldığında soğuk olması ve kaplama reaksiyonu başlama evresinden dolayı reaksiyon ilk başta yavaş daha sonra yüzeyde meydana gelen kaplama filmiyle birlikte kaplama hızının arttığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.4'te yer alan grafik ve Çizelge 5.1'de verilen değerlerden de anlaşılacağı üzere çözeltilerin kaplama performansları zamanla azalmaktadır. Bu azalıştaki en önemli etkenin indirgeme reaksiyonuyla, çözeltideki nikel ve hipofosfit iyonlarının zamanla azalması, buna karşın reaksiyon ürünlerinin artarak çözeltinin tazeliğini bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca uzun süreli kaplama işleminde pH değerinin parametrelerde belirtilen değerde tutmak oldukça güçleşmektedir. pH değerindeki düşme ise kaplama oranının azalmasına neden olmaktadır. Bu konuda ayrıca yapılan çalışma Başlık 5.3'te detaylı olarak anlatılmıştır.

Zamana bağlı kaplama miktarındaki azalmayı Fields ve ark. özellikle hipofosfit indirgeyicili banyolarda reaksiyon sonucu oluşan orthofosfit (HPO₃) miktarındaki artışla birlikte kaplama miktarında bir azalmanın meydana geldiğini belirtmişlerdir [17]. Singh ve Dude, zamana bağlı kaplama miktarındaki düşüşü kaplama çözeltisinin pH değerinin zamanla düşmesinin sebep olduğunu tespit etmişlerdir [53]. Zangeneh-Madar ve Monir Vaghefi, yaptıkları çalışmada benzer bir sonuca ulaşmakla birlikte sebebi konusunda bir açıklama getirmemişlerdir [54]. Ashassi-Sorkhabi ve Rafizadeh, pH değerleri ve farklı sürelerde yaptıkları kaplama işlemlerinde zamana bağlı olarak kaplama miktarındaki artışın azaldığını tespit etmişlerdir [55].
5.3. Kaplama Oranı ve Bileşimine Kaplama Parametrelerinin Etkisi

Çözelti parametrelerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisini tespit etmek amacıyla seçilen NiP3 çözeltisiyle 30 dakika kaplama işlemi sonrası kimyasal bileşimleri tespit etmek amacıyla numune yüzeylerinden EDS analizi yapıldı. Kaplama oranlarını tespit etmek amacıyla epoksiye soğuk gömme yapılan numunelere metalografik prosedürler uygulanarak mikroskop altında kaplama kesit kalınlıkları ölçüldü. Aynı işlem bir diğer parametre olan sıcaklığı değiştirip pH değerini sabit tutarak tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar aşağıda iki ayrı başlık altında detaylı olarak değerlendirilmiştir.

5.3.1. NiP3 çözeltisinde pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi

Çizelge 5.2 ve Şekil 5.5'te görüldüğü üzere çözelti pH değerinin artmasına bağlı olarak kaplama miktarında artış gözlenirken kaplama fosfor oranında düşme meydana gelmiştir. Diğer bir ifadeyle pH değerine bağlı olarak kaplama fosfor oranı ile kaplama miktarı birbirlerine ters orantılı bir değişim göstermişlerdir. Kaplama hızındaki bu artış, reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen gaz kabarcıklarının oluşum hızıyla da gözlenebilmektedir.

рН	Kaplama kalınlığı (µm)	Kaplama fosfor oranı (% Ağırlıkça)				
3,5	4	18,11				
4	5	16,8				
4,5	8	13,7				
5	13	11,31				
5,5	16	9,6				
6	17	8,85				
Kaplama süresi 30 dakikadır.						

Çizelge 5.2. NiP3 çözeltisinde pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi



Şekil 5.5. NiP3 çözeltisinde, banyo pH değerinin kaplama oranı ve bileşimine etkisi

pH değeri 4'dün altındayken kaplama oranı oldukça düşük değerde elde edilirken 4,5 ve üzerinde hızlı bir artış göstermiştir. pH değeri 6'ya ulaştığında kaplama miktarında en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu değerde kaplama işlemi başladıktan yaklaşık 20 dakika sonra kaplama banyosunun dibinde katı partiküllerin çökelmeye başladığı, yaklaşık 30 dakikadan sonra da çözeltinin siyah bir renk aldığı ve tamamen bozulduğu gözlendi. Bu bozulmanın, kaplama metalinin pürüzlü ve gri renk almasına neden olduğu gözlenmiştir.

pH parametresinin belirlenmesinde kaplama süresinin 30 dakika ile sınırlandırılmasının birincil sebebi bu olmakla birlikte, bu süre çözeltilerin tazeliğini koruyarak kaplama kesitinde fosfor değerinin fazla değişmeden daha homojen şekilde elde edilmesini sağlamaktadır.

pH artışına bağlı olarak kaplama fosfor oranında da değişim meydana gelmiştir. Düşük pH değerlerinde kaplama fosfor oranı yüksekken, pH değeri arttıkça fosfor oranında da bir azalma gözlenmiştir. Resim 5.5'te elde edilen en yüksek Ni-P kaplamanın yüzey SEM görüntüsü ve yüzeyinin farklı bölgelerinde alınmış EDS analiz sonuçları ise Şekil 5.6'da verilmiştir.



Resim 5.5. Ağırlıkça %18 P içeren kaplamanın SEM yüzey görüntüsü.



Şekil 5.6. Resim 5.5'te kaplamanın EDS analiz spektrumları (a) genel, (b) 1. nokta, (c) 2. bölge, (d) 3. bölge

Elde edilen sonuçlar AN kaplamalarda çözelti pH değerinin kaplama parametreleri üzerinde ne denli etkili olduğunu göstermiştir. Bu konuda Ashassi-Sorkhabi ve Rafizadeh, 4,5-6 pH değerleri arasında farklı sürelerde elde ettikleri Ni-P kaplamaların kompozisyonun pH değerine bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. pH değeri 4,5 iken kaplama fosfor oranı 13,1, pH değeri 6 olduğunda ise bu oran 9,3 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca kaplama süresine bağlı olaraktan kaplama kesiti boyunca fosfor oranı başlangıçta yüksekken süre uzadıkça bu oranın düştüğünü tespit etmişlerdir. Buna karşın Singh ve Dube, kaplama süresinin artmasıyla kaplama fosfor oranının arttığını belirterek, bu artışı çözelti pH değerinin kaplama süresince azalmasıyla ilişkilendirmişlerdir [53]. Taheri, pH değerinin artmasıyla çözeltideki hidroksit iyonunun da arttığını, artan hidroksitin ise kaplama reaksiyonu sırasında fosforu indirgenmesini azatlığını ortaya koymuştur [24].

pH değerinin artmasıyla kaplama oranında meydana gelen artışla ilgili olarak Yan ve ark. yaptıkları çalışmada kaplama oranının numune yüzeyindeki serbest nikel iyonu, hipofosfit iyonu ve atomik hidrojene bağlı olarak arttığını tespit etmişlerdir. Burada hipofosfit ve atomik hidrojen sabit tutulup nikel iyon konsantrasyonu arttıkça kaplama miktarında da bir artış meydana geldiğini ve reaksiyon aşırı hızlandığında ise yüzeye indirgenmenin gerçekleşmeyerek, kaplanan malzeme miktarının düştüğü belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada da özellikle pH 6 değerinde iken çözeltinin bozulmasının nedeni olarak banyodaki nikel konsantrasyonunun artarak çözeltinin kendi içerisinde reaksiyona başlaması ve ardından çökelmesi olarak düşünülmektedir [56].

5.3.2. NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi

Çözelti sıcaklığının kaplama oranı ve kaplama bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla NiP3 çözeltisiyle, banyo pH değeri (4,6 pH) sabit tutularak 80 ve 95 sıcaklıkları arasında farklı sıcaklık kademelerinde 30 dakika süreyle yapılan kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Kaplama işlemi sonrası EDS analizleri yapılarak kaplama bileşimi ve mikroskobik çalışmalarla da kaplama kesitleri incelenerek

kaplama kalınlıkları tespit edildi. Elde edilen değerler Çizelge 5.3 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi

Sıcaklık	Kaplama	Kaplama fosfor oranı				
(°C)	kalınlığı (µm)	(% Ağırlıkça)				
80	5	13,7				
85	7,2	13,2				
90	11,4	12,8				
95	16	12,4				
*Kaplama	ı süresi 30 dakikad	ır.				



Şekil 5.7. NiP3 çözeltisinde sıcaklığın kaplama oranı ve bileşimine etkisi

Şekil 5.7'de verilen grafik incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte kaplama oranında da önemli miktarda bir artış meydana gelirken kaplama fosfor oranında azda olsa bir azalma meydana gelmiştir. Banyo sıcaklığı AN kaplamalarda katalizör görevi görmekte bu sebeple sıcaklık artışıyla kaplama reaksiyonunda da gözle görülür bir artış meydana gelmektedir. Yapılan çalışmada bu sonucu doğrulamaktadır. Kaplama miktarındaki artış 80 ve 85 °C sıcaklıklarında daha düşük değerlerde elde edilirken 90 ve 95 °C sıcaklık değerlerinde bu artış daha fazla olmuştur. Şekil 5.4'te de görüleceği üzere NiP3 çözeltisiyle pH değeri sabit tutularak 85 °C'de 1 saatte elde edilen kaplama kalınlığı ile 95 °C'de 30 dakika sürede yapılan kaplama işlemiyle elde edilen kaplama kalınlığının hemen hemen aynı olduğu tespit edildi. Bu sonuçta banyo sıcaklığının kaplama oranı üzerinde çok etkili olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın kaplama bileşimi üzerindeki etkisi ise çok az bir değişim ile kendini göstermiştir. Yapılan EDS analizlerinde 80 °C'de yapılan kaplama işleminde bileşim ağırlıkça % 86,3 Ni, % 13,7 P iken, 95 °C'de elde edilen kaplamada % 87,6 Ni, % 12,4 P olarak ölçülmüştür. Bu değişimde banyo sıcaklığının yanı sıra, kaplama reaksiyonun hızının artmasına paralel olarak kaplama çözeltisinin tazeliğinin bozulmasının da etkili olabileceği düşünülmektedir.

Pek çok kaplama işleminde olduğu gibi endotermik AN kaplama işleminde de enerjiye ihtiyaç vardır Reaksiyonun başlaması veya hızlanması için ısı verilmesi gereklidir. Isının artması veya azalması doğrudan reaksiyonun hızını da etkilemektedir. Yapılan çalışmada, bu doğrultuda sıcaklığın artmasıyla birlikte kaplama miktarında artış meydana gelmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Ancak artan sıcaklıkla birlikte fosfor oranındaki düşmeyi ortaya koyan çalışmalara rastlanmamıştır. Bu konuda yalnızca Riedel, Baldwin ve Such'ın yaptıkları çalışmaya atıfta bulunarak sıcaklık artışıyla birlikte kaplama fosfor oranının azaldığını ancak ulaşılan sonucun kesin olmadığını belirtmiştir [29].

5.4. Kaplamaların Morfolojik Özellikleri

Kaplamaların morfolojik özelliklerini tespit etmek amacıyla yüzey SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında çekildi. Elde edilen görüntüler Resim 5.6-5.8'de verilmiştir.

NiP1 çözeltisiyle veya diğer bir ifadeyle düşük fosfor oranına sahip kaplamanın yüzeyi incelendiğinde düzgün bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Buna karşın yüzeyde gözenek ve çok sayıda küçük çukurcukların olduğu tespit edilmiştir (Resim 5.6-d). Kaydedilen görüntülerden Resim 5.6-b'de kaplamanın büyümesinin daha hızlı olduğu bölgelerde tespit edilmiştir.



Resim 5.6. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri



Resim 5.7. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri



Resim 5.8. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın yüzey SEM görüntüleri

NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplama yüzeylerinde, kaplamanın büyümesi kabarcık şeklinde ve NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamadakine kıyasla daha belirgin olarak tespit edilmiştir. Bu büyümenin NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamada daha büyük ve belirgin şekilde kendini göstermesi (Resim 5.7-c) kaplamanın fosfor oranının artmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamaya ait yüzey SEM görüntülerinde kaplamadaki büyüme tüm yüzeye homojen ve hemen hemen aynı büyüklükte ve kabarcık şeklinde kendini göstermiştir (Resim 5.8). NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamalarda NiP1 çözeltisinde görülen gözenek ve çukurcuklara rastlanmamıştır.

5.5. AN Kaplamalarda Fosfor Oranının Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle sırasıyla 130, 70 ve 90 dakika kaplama işlemleri gerçekleştirilerek $\pm 1 \mu m$ hassasiyetle 25 μm kaplama kalınlıkları elde edildi. Kaplama işlemi gerçekleştirilmiş yüzey pürüzlülük numuneleri Resim 5.9'da görülmektedir. Kaplama işleminin ardından parçalar üzerinde tekrardan 4 mm'lik mesafede ve her numunede farklı doğrultularda 5 ölçüm yapılarak yüzey pürüzlülüğündeki değişimler tespit edildi. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası gerçekleştirilen yüzey pürüzlülük ölçümlerinde elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük (R_a) değerleri küçükten büyüğe doğru sıralanarak Çizelge 5.4'te verilmiştir.



Resim 5.9. yüzey pürüzlülük ölçümü için kaplama işlemi gerçekleştirilen numuneler.

	Ortalama Yüzey Pürüzlülük Değerleri, R _a (µm)							
Numune	Ölçüm 1 Ölçüm 2 Ölçüm 3 Ölçüm 4 Ölçüm 5 Ortalama d							
AISI 1010	0,945	0,959	0,983	1,047	1,102	1,0072		
NiP1 [*]	0,720	0,888	0,904	0,954	1,022	0,8976		
NiP2 [*]	0,952	1,006	1,251	1,379	1,399	1,1974		
NiP3 [*]	0,969	1,060	1,158	1,344	1,362	1,1786		
[*] 25 μm kaplanmış numunelerde elde edilen ölçüm değerleri								

Çizelge 5.4 Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde yüzey pürüzlülük değerleri.

Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) dikkate alındığında, NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1010 çeliğinin yüzey pürüzlülüğünde bir azalma gözlenirken, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünün arttırdığı ve birbirine yakın yüzey pürüzlülük değerleri verdikleri tespit edildi. Bu etki kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde daha rahat anlaşılacaktır (Resim 5.10).



Resim 5.10. Parça üzerinden tabaka halinde kaldırılan, (a) NiP1, (b) NiP2 ve (c) NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamaların üst yüzey ve kesit görünümleri.

Resim 5.10'da ki SEM resimlerinden de anlaşılacağı gibi, NiP1 çözeltileriyle elde edilen kaplamalarda daha düzgün yüzeyler elde edilirken, NiP2 çözeltisindeki kaplama büyüme bölgeleri daha büyük ve yükselti şeklinde oluşmuş, NiP3 çözeltisinde yükseltilerin daha az yükseklikte, homojen dağılımlı ve NiP2 çözeltisindeki kaplama büyüme bölgelerine göre daha küçük boyutlarda meydana gelmiştir. Şekil 5.8'de yüzey pürüzlülük ölçüm sonrası TimeSurf programı kullanılarak elde edilen ve Çizelge 5.4'te 1. ölçüm altında verilen en küçük ortalama yüzey pürüzlülük değerlerine ait grafikler verilmiştir. Şekil 5.13'te verilen pürüzlülük grafiği dikkate alındığında NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın AISI 1010 numunesinin yüzey pürüzlülüğünde kayda değer bir azalma sağladığı görülmektedir.



Şekil 5.8. Numunelerin yüzey pürüzlülük grafikleri (a) Kaplanmamış (b) NiP1, (c) NiP2 ve (d) NiP3 çözeltileriyle kaplanmış.

Bu konuda yapılan çalışmalarda Apachitei ve ark, farklı fosfor oranına göre elde ettikleri kaplamaların yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırarak, en düşük yüzey pürüzlülüğünü düşük fosforlu kaplamada elde etmişlerdir. Orta fosforlu kaplamada bu değer artmakta, yüksek fosforluda ise bu değer hem düşük fosforlu hem de orta fosforlu kaplamanın sahip olduğu yüzey pürüzlülük değerlerini içine alacak şekilde ancak orta fosforlunun maksimum değerinden daha az ve geniş bir aralıkta gerçekleşmiştir [57]. Taheri ise, yüksek fosforlu kaplama ile gerçekleştirdiği çalışmasında kaplama kalınlığıyla yüzey pürüzlülük değerlerini ele alarak, kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak kaplama yüzey pürüzlülüğünün de arttığını tespit etmiştir [24].

5.6. AN Kaplamaların DSC Analiz Sonuçları

Isil işlemin AN kaplamaların mikro yapısına etkisini incelemek amacıyla DSC analizleri gerçekleştirildi. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamalara ait DSC termografikleri sırasıyla Şekil 5.9-5.11'de verilmiştir. Her üç kaplama numunesinde de kristal dönüşüm sıcaklıkları egzotermik ısı akışı ile gerçekleşmiştir. Şekil 5.9'da düşük fosforlu AN kaplamaya ait grafik incelendiğinde iki pikin meydana geldiği tespit edildi. Birinci pik 114-260°C sıcaklık aralığında gerçekleşirken maksimum egzotermik ısı akışı 185 °C sıcaklıkta gerçekleşti. İkinci pik ise 390-415 °C sıcaklık aralığında gerçekleşirken maksimum egzotermik ısı akışı akışı 401,97 °C'de gerçekleşti.



Şekil 5.9. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın DSC termal grafiği

Yapılan birçok literatür çalışmasında düşük fosforlu AN kaplamalara ait DSC eğrilerinde sıcaklık değeri 250-300°C üzerinde başladığından daha zayıf olan birinci pik yer almazken, ikinci ve ana dönüşüm piki ısıtma hızına bağlı olarak 400 °C'nin biraz alt veya üst sıcaklık değerlerinde elde etmişlerdir. Ancak, Martyak ve ark [58], Keong ve ark [59], Hentschel ve ark [60], Hu ve ark [61] ve Guo [62], farklı ısıtma hızlarında da olsa birinci egzotermik piki elde etmişlerdir. Meydana gelen bu dönüşümün ısıtma ile kaplama yapısında mevcut olan mikro gerilimlerin rahatlamasının meydana getirdiği kristal dönüşüm olarak açıklamaktadırlar. İkinci ana ekzotermik pik ise kaplamanın sahip olduğu yarı kararlı amorf yapının, kararlı Ni ve Ni₃P fazlarına dönüşümü olarak açıklamışlardır. Ayrıca yapılan çalışmada ikinci ekzotermik kristal dönüşüm piki 401,97 °C'de elde edilirken, Hur [63], Park [64], Allen ve VanderSande [65], düşük fosforlu kaplamalar için bu dönüşüm pikini 403 °C olarak rapor etmişlerdir. Martyak [58], ise bu piki 5°C/dak ısıtma hızıyla 396 °C'de tespit etmiştir. Buda ısıtma hızının artmasına bağlı olarak dönüşüm sıcaklığının ötelendiğini göstermektedir.

Şekil 5.10'da NiP2 çözeltisiyle elde edilen orta fosforlu AN kaplamaya ait grafik incelendiğinde 333-380°C sıcaklık aralığında kristal dönüşüm sıcaklığı tek pik olarak gerçekleşirken maksimum egzotermik ısı akışı 337 °C'de gerçekleşti.



Şekil 5.10. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın DSC termal grafiği

Hur (2000) orta ve yüksek fosforlu kaplamalar için ekzotermik pikleri sırasıyla 337 ve 343 °C'de vermiş ve meydana gelen kristal dönüşümü de fosforca zengin matris yapının bozularak Ni ve Ni₃P kristallerine dönüşmesi olarak açıklamıştır. Yapılan çalışmada yüksek fosforlu kaplamanın DSC analizinde ekzotermik reaksiyon sonucu birbirini takip eden iki ayrı pik tespit edilmiştir (Şekil 5.11). Birinci pik 333 °C'de ekzotermik reaksiyon olarak başlayıp 338 °C'de maksimum ısı akışı göstermiş ardından, ikinci pik 346 °C'den başlayıp 352 °C'de maksimum ısı akışına ulaşmıştır. Benzer bir DSC eğrisini Taheri [24], yalnızca kaplama metallerine uygulayarak tespit etmiştir. Meydana gele çift pikli dönüşümü, birinci piki (340 °C) amorf matris yapıda YMK nikel kristallerinin oluşumu, ikinci piki (348°) ise tetragonal Ni₃P yapısının oluşumu olarak açıklamaktadır.



Şekil 5.11. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın DSC termal grafiği

Park ve Lee [64], AN kaplamaların dönüşüm sıcaklıklarının fosfor oranlarından bağımsız olduğunu ifade etmekte ve fosfor içeriğindeki değişime bağlı olarak amorftan kristal yapıya dönüşüm sıcaklığının da değişeceğini ifade etmektedirler. Buna karşın Allen ve Vandersande [65], Hur [63], kaplama fosfor içeriğine bağlı olarak dönüşüm sıcaklığının da değiştiğini göstermişlerdir. Bununda ötesinde Hur (1990), DSC taraması sırasında tek veya çift pik oluşumunun yalnızca kaplama fosfor içeriğine bağlı olmayıp, AN çözeltisinin bileşimine de bağlı olduğunu göstermiştir.

Krasteva ve ark. [66], yaptıkları çalışmada, Ni-P alaşımının fosfor oranına göre DSC termografiklerini, Şekil 5.12'de yer alan geleneksel Ni-P diyagramına atıfta bulunarak çıkarmışlardır. Kaplamadaki fosfor oranına göre kaplamayı hipoötektik (<%19 P), ötektik (~%19 P) ve hiperötektik (> %19 P) olmak üzere üç alaşım tipi olarak ele almış ve bu alaşımların gösterecekleri DSC termografikleri Şekil 5.13'te ki gibi tanımlamışlardır.



Şekil 5.12. Geleneksel Ni-P denge diyagramında hipoötektik, ötektik, ve hiperötektik alaşım oranları.



Şekil 5.13. Amorfsu Ni-P alaşımların kristalleşme işlemlerinin diferansiyel tarama kalorimetrik çalışması. a) hipotektik (< %19 P), b) ötektik (< %19 P), c) hiperötektik (< %19 P) alaşım [66].

Şekil 5.13'te verilen DSC termografiklerinde verilen pikleri ısıtma hızı ve sıcaklık aralığına bağlı olarak T_{xp} , T_x ve T_{xr} ifadeleriyle tanımlamışlardır. Burada T_x , kristalleşme sıcaklığı olup bu sıcaklığın üzerine numune tamamen kristaliktir. T_{xp} , Ni kristallerinin oluşmasını ifade etmektedir. T_{xr} , kristalleşme sıcaklığında ise Ni₅P₂ fazının bozunarak, final dengeli fazlara (Ni, Ni₃P) dönüşümünü ifade etmektedir.

Yapılan çalışmada kaplamaların DSC termografikleri ile Krasteva ve ark. elde ettiği grafikler benzerlik göstermektedir. Ötektik alaşım oranı olarak ifade edilen atomik % 19 P, ağırlıkça yaklaşık % 11 P oranına tekabül etmektedir. Yapılan çalışmada NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın alaşım oranıda ağırlıkça %10-11 P aralığındadır. Bu değerin altında ve üstünde elde edilen DSC termografikleri ise, hipoötektik ve hiperötektik alaşım oranlarında elde edilen grafiklerle benzerlik göstermektedir. Bu sebeple NiP1 çözeltisiyle elde edilen ve ağırlıkça % 5-6 P olan alaşım hipoötektik, NiP3 çözeltisiyle elde edilen ve ağırlıkça % 13-14 P olan alaşım ise hiperötektik alaşım olarak tanımlanabilir.

5.7. AN Kaplamaların XRD Analiz Sonuçları

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplamaların önemli mikro yapısal değişimlere bağlı olarak kristolografik yapısını tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapıldı. Kaplamalar toz haline getirildikten sonra, toz numunelerin bir kısmı DSC analizlerindeki dönüşüm sıcaklıkları dikkate alınarak, 300 ve 450 °C'de Ar atmosferi altında 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutuldu ve ardından XRD kırınım analizleri gerçekleştirildi. Isıl işlem görmemiş, 300 ve 450 °C'de ısıl işlem görmüş NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarına ait analiz sonuçları Şekil 5.14-5.16'da görülmektedir. Şekil 5.17-5.19'da 450 °C'de ısıl işlem görmüş kaplamalara ait, XRD cihazına bağlı bilgisayardan alınan orijinal grafikler verilmiştir.



Şekil. 5.14. NiP1 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın ısıl işlemsiz ve 1 saat süreyle 300 ve 450 °C'de ısıl işlem uygulanmış XRD analiz sonuçları.



Şekil. 5.15. NiP2 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın ısıl işlemsiz ve 1 saat süreyle 300 ve 450 °C'de ısıl işlem uygulanmış XRD analiz sonuçları.



Şekil. 5.16. NiP3 çözeltisiyle elde edilen kaplamanın ısıl işlemsiz ve 1 saat süreyle 300 ve 450 °C'de ısıl işlem uygulanmış XRD analiz sonuçları.

Isil işlemsiz ve isil işlem uygulanan toz halindeki kaplamalara uygulanan XRD analizi sonrası, isil işlemsiz numunelerde amorf yapılı malzemelere benzer şekilde geniş, tek bir pik elde edilmiştir. Pikin en yüksek noktası 44,494 °'de Ni (111) düzlemini vermektedir. 300 °C' isil işlem uygulanmış numunelerde ise 44,494 °'de Ni (111) düzemline ait pikin şiddetinde artma ve biraz daralma gözlenmiştir. NiP2 ve NiP3 kaplamalarda 51,84 °'de Ni (200) ve 76,37°'de Ni (220) pikleri elde edilmiştir. 450 °C'de yapılan ısıl işlem sonrasında ise amorf yapının büyük ölçüde kristalik yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Isil işlemler sonucu oluşan temel fazlar yüzey merkezli Ni ve tetragonal yapıdaki Ni₃P yanı sıra, nikel fosfitin yarı kararlı (Ni_xP_y) Ni₇P₃, Ni₁₂P₅ ve Ni₅P₂ bileşikleri de tespit edilmiştir.













5.8. AN Kaplamaların Sertliğine İsıl İşlemin Etkisi

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle 25 µm kalınlıkta kaplama işlemleri gerçekleştirilen ve bir kısmına farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle izotermal ısıl işlem uygulanan kaplamaların yüzey ve kesitlerinden alınan mikro serlik ölçümleri Çizelge 5.5 ve Şekil 5.20'de görülmektedir.

Isıl işlemsiz halde AN kaplamalarda fosfor oranına bağlı olarak mikrosertlik değerleri 483-715 $HV_{0,1}$ arasında ölçüldü. Kaplamaların fosfor oranının artmasına bağlı olarak mikrosertlik değerinde bir azalma meydana gelmiştir.

Isıl işlem aşamasında 100 °C'de uygulanan ısıl işlemde NiP1 kaplamasının sertliğinde çok azda olsa bir azalma meydana gelmiştir. Meydana gelen bu azalma düşük fosforlu kaplamanın sertliği üzerinde etkili olduğu düşünülen kalıntı gerilmelerin ısıl işlemle birlikte malzemede bir rahatlamaya yol açması olarak değerlendirildi.

	Alt Malzeme	Kaplamalar					
	AISI 1020	NiP1	NiP2	NiP3			
Sıcaklık (°C)*	Sertlik Değerleri (HV _{0,1}) ^{**}						
Isıl İşlemsiz	261	680	550	490			
100	262	675	565	502			
150	265	695	580	515			
200	269	729	610	532			
250	270	774	666	590			
300	274	828	784	738			
350	275	942	992	1012 1096 1084			
400	284	997	1056				
450	278	987	1046				
500	272	902	977	1046			
550	260	823	942	1007			
600	245	788	893	957			
650	650 242		858	942			
700	235	760	858	942			
 * Isıl işlem 1 saat süreyle izotermal olarak uygulanmıştır. ** Sertlik değerleri yapılan 5 ölçümün ortalama değerini ifade etmektedir. 							

Çizelge 5.5. AISI 1020 çeliği ve kaplamaların mikrosertlik değerleri



Şekil 5.20. AISI 1020 çeliği ve kaplamaların ısıl işlem sıcaklığına bağlı mikrosertlik değerleri

Her üç kaplamada da 200 °C sıcaklığa kadar uygulanan ısıl işlemlerde sertlik değerlerinde kayda değer bir artış ve azalma gözlenmezken 250 °C ve sonraki ısıl işlem sıcaklıklarında sertlik değerlerinde ani bir artış meydana gelmiş ve 400 °C'de kaplamalar en yüksek serlik değerlerine ulaşmıştır. 450 °C'de sertlik değerlerinde çok az bir azalma gözlenirken 500 °C' den başlayarak setlik değerlerinde azalmanın hızlandığı ve 650 °C'ye kadar devam ettiği gözlendi. 650 °C ve 700 °C uygulanan ısıl işlemlerde ise sertlik değerlerinin kayda değer bir azalma ve artma göstermeyip yatay bir seyre girdiği görüldü. Ayrıca Şekil 5.20'de ki grafik incelendiğinde 300 °C'ye kadar kaydedilen ortalama sertlik değerleri büyükten küçüğe sıralandığında NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarında elde edilirken, 350 °C ve sonraki ısıl işlem sıcaklarında bu sıralama NiP3, NiP2 ve NiP1 şeklinde ortaya çıkmıştır.

Tulsi ve ark [67], Parker ve ark [68] ve Keong ve ark [69], ısıl işlem uygulanmamış kaplamalarda özellikle fosfor oranı düşük kaplamalarda kaydedilen yüksek sertlik değerlerini yüksek iç gerilmelerle ilişkilendirmektedirler. 300 ve 350 °C'den sonra sertlik değerlerinin ani bir artış göstermesi, Şekil 5.19-5.11'de verilen DSC termal

grafiklerinden de anlaşılacağı üzere fosfor oranına bağlı olarak mikrokristal veya amorf yapı özelliği gösteren kaplamalarda Ni₃P fazının oluşmaya başlamasıyla açıklanabilir. Ayrıca bu dönüşüm 300°C'de ısıl işlem uygulanan kaplamaların XRD kırınım analizlerinde kısmen de olsa görülmektedir (Şekil 5.14-5.16). 400 ve 450 °C sıcaklıklarında maksimum sertliğe ulaşılmış olması kristalleşme sırasında kaplama yapısı içinde Ni kristalleri ile Ni₃P dengeli fazının oluşumuyla açıklanmaktadır. Tulsi ve ark [67], Leon ve ark [70] ve Apachitei ve ark'da [71] benzer sonucu ortava koymuşlardır. Yapılan çalışmada özellikle NiP3 çözeltisiyle elde edilen yüksek fosforlu kaplamaya 400 °C'de 1 saat izotermal ısıl işlem uygulanması sonucu oluşan yapıda, sertlik değeri 1210-1055 HV_{0.1} arasında ölçülmüş ve ortalama sertlik değeri 1096 HV_{0.1} hesaplanmıştır. Duncan [72], Bates [73], Zhang v ark [74] ve Wu [75] yaptıkları çalışmalarda 1100 $HV_{0,1}$ değerini ortaya koymuş ve elde edilen bu sertlik değerinin sert krom kaplamalara eşit olduğunu kaydetmişlerdir. 450 °C ve diğer yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem ise sertlik değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Sertlik değerlerindeki düşüş sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarında daha fazla olmuştur. Sertlik değerindeki bu azalmayı Keong ve ark [69], yüksek sıcaklıklarda Ni ve P atomlarının onların kafes düzlemlerinde daha kararlı konumlara kaymalarının bir sonucu olarak belirtmiştir. Ayrıca yüksek saklıkta Ni tane yapınsın büyümesi, Ni₃P çökelmesinin sertleşme etkisini azalttığı sonucuna varmıştır. Yüksek sıcaklıktaki sertlik kaybının yüksek fosforlularda daha az olmasını ise yapıdaki Ni₃P çökelmesinin daha fazla olmasıyla ilişkilendirerek, daha sert olan Ni₃P fazının düşük fosforlu kaplamalara göre daha baskın olmasına bağlamıştır.

Malzemelerin kırılma şekilleri onların sertlikleri konusunda fikir yürütülmesine olanak sağlamaktadır. Bu amaçla NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplama metalleri kırılarak, kesit yüzeyleri incelendi. Kaplamaların kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri Resim 5.11-5.13'te verilmiştir.



Resim 5.11. NiP1 çözeltisiyle elde edilen düşük fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü.



Resim 5.12. NiP2 çözeltisiyle elde edilen orta fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü.



Resim 5.13. NiP3 çözeltisiyle elde edilen yüksek fosforlu kaplamanın kırılma kesit yüzey SEM görüntüsü.

Kırılma şekillerine bakıldığında düşük ve orta fosforlu kaplamada gevrek malzemelerin karakteristik kırılma şekline benzer bir kırılma yüzeyi görülürken, yüksek fosforlu kaplama kesitinde çok azda olsa uzama şeklinde bir kesit yüzey elde edilmiştir. Buda yüksek fosforlu kaplamanın orta ve düşük fosforlu kaplamaya göre daha yumuşak ve sünek olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaplama sertlik değerlerinde ve aşınma deneylerinde de alt malzeme olarak kullanılan \emptyset 6x10 mm boyutlarındaki AISI 1020 çelik numunenin eksenine dik yüzeylerinden merkeze yakın bölgelerinden alınan sertlik değerlerinde ise aşırı bir artış ve azalış gözlenmedi. Isıl işlem görmemiş malzemede ortalama sertlik değeri 261 HV_{0,1} ölçülmüştür. Ancak 100 °C ısıl işlem sıcaklığından başlayan ve çok az sertlik artış değerleriyle 400 °C'de maksimum ortalama sertlik değeri 284 HV_{0,1} olarak ölçüldü. 450 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda sertlik değerinde azalma meydana gelmiştir. Resim 5.14'te ısıl işlemsiz ve 1 saat süreyle izotermal ısıl işleme tabi tutulmuş AISI 1020 malzemeden imal \emptyset 6 mm çaplı malzemenin kesitinden alınan mikroskobik resimleri görülmektedir. Resimler incelendiğinde mikroskobik görüntülerde yapıda ısıl işleme bağlı olarak kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.



Resim 5.14 Isıl işlemsiz ve 1 saat süreyle izotermal ısıl işleme tabi tutulmuş AISI 1020 malzemeden imal Ø 6 mm çaplı malzemenin kesitinden alınan mikroskobik resimler. (a-b) ısıl işlemsiz, (c-d) 200 °C, (e-f) 300 °C, (g-h) 400 °C, (1-i) 500 °C ısıl işlemli.

5.9. Aşınma Deney Sonuçları

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle yaklaşık 50µm kaplama kalınlığı elde edilecek sürelerde kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Her üç çözeltiyle de 50 µm'nin biraz üzerinde, 51-54 µm aralığında kalınlık değerleri elde edildi (Resim 5.15).



Resim 5.15. AN kaplanmış aşınma numunelerinin kaplama kesit yüzeyleri (a) NiP1, (b), NiP2, (c) NiP3

5.9.1. Aşınma miktarları

Kaplanmış ve kaplanmamış AISI 1020 numunelerin, ısıl işlem ve yüke bağlı ortalama aşınma miktarları, sürtünme kuvvet ve sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 5.6.'da verilmiştir. Bu bölümde aşınma deneleri sonucu elde edilen, aşınma miktarları, sürtünme kuvvetleri ve dinamik sürtünme katsayıları ayrı ayrı bölümler halinde değerlendirilecektir.

AŞINMA DENEY SONUÇLARI										
	YÜK ►	20 N			40 N			60 N		
Numune ▼	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C) ^{**} ▼	Ağırlık Kaybı (g) [*]	Ortalama sürtünme kuvveti (N) [*]	Dinamik Sürtünme Katsayısı (µ _k) [*]	Ağırlık Kaybı (g) [*]	Ortalama sürtünme kuvveti (N)*	Dinamik Sürtünme Katsayısı (µ _k) [*]	Ağırlık Kaybı (g)*	Ortalama sürtünme kuvveti (N)*	Dinamik Sürtünme Katsayısı (µ _k) [*]
	-	0,0631	6,4433	0,32	0,0675	10,3898	0,26	0,0397	13,115	0,22
	200	0,0746	3,408	0,17	0,0773	6,8707	0,17	0,0391	10,2356	0,17
AISI 1020	300	0,0876	4,8493	0,24	0,0896	8,3622	0,21	0,0735	12,6248	0,21
	400	0,0744	4,483	0,22	0,0737	6,0835	0,15	0,0379	10,0604	0,17
	500	0,0596	4,0538	0,2	0,0582	6,9555	0,17	0,0517	13,768	0,23
	-	0,0018	6,1045	0,31	0,018	14,1691	0,35	0,0311	22,769	0,38
	200	0,0027	5,9587	0,3	0,0098	15,4025	0,39	0,0213	23,4009	0,39
NiP1	300	0,0026	4,5747	0,23	0,0028	14,7761	0,37	0,0083	22,3496	0,37
	400	0,002	6,9119	0,35	0,0029	15,5391	0,39	0,004	25,433	0,42
	500	0,0014	5,5212	0,28	0,0026	14,9654	0,37	0,0046	23,92	0,4
NiP2	_	0,003	5,789	0,29	0,0219	14,561	0,36	0,0442	22,181	0,37
	200	0,0042	5,449	0,27	0,0105	12,5697	0,31	0,0135	22,732	0,38
	300	0,0015	5,7487	0,29	0,0036	11,6722	0,29	0,0097	21,137	0,35
	400	0,0021	6,0219	0,3	0,0039	13,1698	0,33	0,0059	21,3755	0,36
	500	0,0024	6,72	0,34	0,004	14,4366	0,36	0,0068	22,7239	0,38
	-	0,0284	7,1087	0,27	0,0449	10,8543	0,28	0,0487	16,643	0,33
	200	0,0153	5,8724	0,27	0,0232	11,9449	0,29	0,0386	16,426	0,3
NiP3	300	0,0024	5,1125	0,24	0,0055	9,7724	0,26	0,0045	16,6466	0,28
	400	0,0013	6,1461	0,25	0,0045	10,0704	0,31	0,0035	19,0801	0,32
	500	0,0015	6,1393	0,24	0,0053	9,6759	0,31	0,0039	19,9984	0,33
* Tabloda yer alan ağırlık kaybı ve sürtünme kuvvet değerleri 5 numuneden elde edilen değerlerin ortalamasını ifade etmektedir.										

Çizelge 5.6. Kaplanmış ve kaplanmamış AISI 1020 numunelerin, ısıl işlem ve yüke bağlı ortalama aşınma miktarları, sürtünme kuvvet ve sürtünme katsayısı değerleri.

** Isıl işlem süresi 1 saattir.

5.9.1.1. Kaplanmamış AISI 1020 malzemede yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı aşınma miktarları

AISI 1020 çeliğinde aşınma miktarı uygulanan yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimler göstermiştir (Şekil 5.21). 20 ve 40 N yükleri, ele alındığında artan yükle birlikte, ısıl işlem görmemmiş ve 200, 300 °C sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerde aşınma miktarında, yükün artmasına bağlı olarak bir artma gözlenirken 400 ve 500 °C sıcaklıklarda tam tersi bir durum ortaya çıkmıştır. 60 N yük altında yapılan aşınma deneylerinde 300 ve 500 °C ısıl işlem görmüş numunelerde az olmakla birlikte ısıl işlem görmemiş, 200 ve 400 °C ısıl işlem görmüş numunelerde aşınma değerlerinde büyük ölçüde azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.21. AISI 1020 çeliğinin aşınma miktarına ısıl işlem sıcaklığı ve aşınma yükünün etkisi.

20 ve 40 N'luk yükler altında özellikle 200 ve 300 °C ısıl işlem görmüş numunelerdeki aşınma miktarındaki artışı, düşük karbonlu çeliklerde rastlanan ve mavi gevreklik olarak tanımlanan malzemenin gevrekliğinin artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Gevrek özellik gösteren 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde abrasif aşınma daha fazla görülmektedir (Resim 5.16). Gevrek malzemelerde aşınma sırasında yüzeyden malzeme kolaylıkla koparken, sünek davranış gösteren 500 °C'de

ısıl işlem görmüş malzemelerde yükün artmasıyla birlikte aşınma yüzeyinde daha çok deformasyon olayı gözlenmekte (Resim 5.17-5.18) ve aşınma yüzeyinin sonunda malzeme parça üzerinden ayrılmayıp bir yığılma göstermektedir (Resim 5.19). Yapılan makroskobik incelemelerde bu yığılma sünek özellik gösteren malzemelerde daha fazla oranda gerçekleşmiştir. Aşınma miktarı ağırlık kaybıyla ölçüldüğünden, numune üzerinden ayrılmayan ve yığılan bu malzemeler, aşınma miktarının tespitinin doğru ve hassas şekilde yapılmasına olanak tanımamaktadır. Kaplanmamış AISI 1020 numunelerde mavi kırılganlığın neden olduğu gevrek özellik sebebiyle, malzemeler daha düşük oranda süneklik gösterdiklerinden aşınma yüzeyinden abrasif ve/veya adhesif aşınma yoluyla ayrılan parçalar sıvanmadan ve aşınma yüzeyi sonunda birikmeden uzaklaştıklarından, aşınma miktarının daha yüksek değerlerde çıktığı düşünülmektedir.



Resim 5.16. 300 °C'de ısıl işlem uygulanmış AISI 1020 numunelerde 60 N'luk yük altında aşınma yüzeyinde meydana gelen aşınma tipleri.



Resim 5.17. 500 °C'de ısıl işlem uygulanmış AISI 1020 numuneler 60 N'luk yük altında aşınma yüzeyinde meydana gelen deformasyon ve aşınma tipleri.



Resim 5.18. AISI 1020 numunelerin aşınma kesit yüzey görünümü (a) ısıl işlemsiz (b) 300°C ısıl işlemli.



Resim 5.19. Isil işlem uygulanmamış AISI 1020 numunelerde, 60 N'luk yük altında meydana gelen deformasyon ve yığılma.

20 ve 40 N yük altında aşınma deneyine tutulan numunelerdekine benzer şekilde, 60 N yük altında, 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde aşınma miktarında belirgin bir artış gözlenmiş, bu artış yine mavi gevreklikle ilişkilendirilmiştir. Mavi gevrekliğin bir göstergesi ve bu olaya ismini veren etken malzemenin dış yüzeyinin ısıl işlem sonrası mavi renk almasıdır. Bu olay ısıl işlem uygulanmış numunelerde makroskobik olarak gözlenmiştir.

60 N yük altında yapılan aşınma deneylerinde tüm ısıl işlem sıcaklıklarında aşınma miktarlarında önemli miktarda azalma göstermiştir. Meydana gelen bu azalma artan yükle birlikte aşınma yüzeyinde meydana gelen deformasyon sertleşmesiyle açıklanmaktadır. Meydana gelen deformasyon sertleşmesi, malzemenin aşınma direncini de arttırmıştır. Resim 5.20'de aşınma yüzey kesitinde yapılan sertlik ölçümleri ve Şekil 5.22'de ise elde edilen ölçüm değerlerine ait grafik görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı üzere deformasyonun sebep olduğu sertleşmenin maksimum değeri 440 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. Ancak bu değerin uç kısımlarda daha yüksek değerlere ulaştığı düşünülmektedir. Yüzeyden malzemenin içine doğru yapılan ölçümlerde sertliğin azaldığı tespit edilmiştir.



Resim 5.20. Isil işlem uygulanmamış AISI 1020 numunelerde, 60 N'luk yük altında meydana gelen deformasyonun sertliğe etkisini incelemek amacıyla aşınma kesit yüzeyinde yapılan sertlik ölçümleri.



Şekil 5.22. Isıl işlem uygulanmamış AISI 1020 numunelerde, 60 N'luk yük altında meydana gelen deformasyon sertlik değerleri.

5.9.1.2. NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 malzemede yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı aşınma miktarları

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplanan, ısıl işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıl işlem uygulanmış AISI 1020 malzemelere 20, 40 ve 60 N'luk yükler altında uygulanan aşınma deneylerinde elde edilen malzeme kayıp değerlerine ait grafik Şekil 5.23-5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.23. NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin aşınma miktarına ısıl işlem sıcaklığı ve aşınma yükünün etkisi.



Şekil 5.24. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin aşınma miktarına ısıl işlem sıcaklığı ve aşınma yükünün etkisi.



Şekil 5.25. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin aşınma miktarına ısıl işlem sıcaklığı ve aşınma yükünün etkisi.
Şekil 5.23-5.25'te verilen grafikler incelendiğinde, ısıl işlem görmemiş, 200 ve 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerdeki aşınma miktarları en fazla NiP3 kaplamasında gerçekleşirken en az malzeme kaybı NiP1'de elde edilmiştir. Bu değerlerin elde edilmesindeki en önemli etken kaplamaların farklı sertliklerde olmalarıdır. Kaplama sertlik değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.5, Şekil 5.20) ısıl işlem görmemiş halde, NiP1 kaplamasının (~ 680 HV_{0,1}), NiP2 kaplamasının (~ 550 HV_{0,1}) ve NiP3 kapamasının (~490 HV_{0,1}) sertlik değerlerinde oldukları görülecektir. 200 °C'de yapılan ısıl işlemde kaplamaların yapısında bir değişiklik yapmadığı Şekil 5.9-5.11'de verilen DSC termal grafiklerinden ve Şekil 5.14-16'da verilen XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Bu sebeple kaplama fosfor oranının fazla olmasından dolayı, daha yumuşak olan NiP3 kaplamasında malzeme kaybı daha fazla gerçekleşmiştir. 400 ve 500 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin aşınma miktarları incelendiğinde ise, yukarıda ifade edilen sonuçların tersine en az malzeme kaybı NiP3 kaplamasında elde edilmiştir.

400 °C'de 1 saat süreyle uygulanan ısıl işlem sonrasında elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.5, Şekil 5.20) NiP1 kaplamasının (~ 997 HV_{0,1}), NiP2 kaplamasının (~ 1056 HV_{0,1}) ve NiP3 kaplamasının (~ 1096 HV_{0,1}) sertlik değerlerine ulaştıkları görülecektir. Kaplama sertliklerindeki bu değişim aşınma miktarlarını da etkileyerek, ısıl işlem uygulanmamış, 200 ve 300 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerde elde edilen sonuçların tam tersi bir sonuç ortaya koymuştur. Elde edilen bu sonuçlar sertlik değerlerinde ulaşılan sonuçlara paralel olarak matris yapıdaki Ni₃P çökelmesinin daha fazla olduğu düşünülen NiP3 ve NiP2 kaplamalarında aşınma miktarını önemli ölçüde azalttığı düşünülmektedir. NiP1 kaplamasında Ni₃P çökelmesinin daha az gerçekleştiği Şekil 5.17-19'da verilen XRD grafikleri karşılaştırıldığında kolaylıkla anlaşılabilmektedir.

500 °C'de 1 saat süreyle uygulanan ısıl işlem sonrasında 400 °C'de elde edilen serlik değerlerinin altında değerler ölçülmüştür (Çizelge 5.5, Şekil 5.20). Sertlik değerindeki bu düşme, özellikle 60 N yük uygulanarak gerçekleştirilen aşınma testlerinde aşınma miktarının azda olsa artmasına neden olmuştur.

Aşınma deneyleri sonrası kaplanmış numune yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Resim 5.21-5.23'te verilmiştir. Yapılan makroskobik incelemelerde ısıl işlem görmemiş NiP3 çözeltisiyle kaplanan numunelerden 2 tanesinde aşınma yüzeyinden kaplama metalinin tamamen kalktığı tespit edilmiştir. NiP1 ve NiP2 kaplanmış numunelerde ise aşınma yüzeyinde alt malzemenin kısmi olarak açığa çıktığı görülmüştür.



Resim 5.21. NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altında aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve (a) 500 °C ısıl işlemli.



Resim 5.22. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altında aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve (a) 500 °C ısıl işlemli.



Resim 5.23. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 çeliğinin 60 N yük altında aşınma SEM görüntüleri (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ve (a) 500 °C ısıl işlemli.

5.9.2. Aşınma yükünün aşınma miktarlarına etkisi

Kaplanmamış ve NiP1, NiP2, NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1020 çeliklerinin aşınma yükü ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı aşınma miktarlarına ait grafikler Şekil 5.26-5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.26. 20 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları.

Şekil 5.26'da verilen ve 20 N yük altında aşınma miktarlarını gösteren grafik incelendiğinde en fazla kayıp AISI 1020 çeliğinde gözlenmiştir. AISI 1020 çeliğindeki kayıp ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak 200 °C'de bir miktar artış gösterip, 300 °C'de maksimum aşınma miktarları tespit edilmiştir. Sonraki sıcaklıklarda (400, 500 °C) aşınma miktarında azalma meydana gelmiştir. Kaplanmış numunelerde ise yalnızca NiP3 çözeltisiyle (yüksek fosforlu) kaplanmış, ısıl işlem görmemiş ve 200 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde önemli miktarda malzeme kaybı meydana gelirken, NiP1 ve Ni2 çözeltileriyle düşük ve orta fosforlu kaplanmış numunelerde aşınma çok az miktarlarda kaydedilmiş ve bu kayıplar ısıl işleme bağlı bir değişim göstermeyip yatay bir seyir izlemiştir.



Şekil 5.27. 40 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları.

Şekil 5.27'de verilen ve 40 N yük altında malzeme kayıp miktarlarını gösteren grafik incelendiğinde en fazla kayıp AISI 1020 çeliğinde gözlenmiştir. AISI 1020 çeliğindeki kayıp 20 N yük uygulanan numunelerdekine benzer şekilde fakat ısıl işlem görmemiş, 200 ve 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde çok az miktarlarda artış tespit edilirken, 400 ve 500°C'de ısıl işlem görmüş numunelerde bu kayıp daha az gerçekleşmiştir. Kaplanmış numunelerden, NiP3 çözeltisiyle (yüksek fosforlu) kaplanmış, ısıl işlem görmemiş ve 200 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde önemli miktarda malzeme kaybı meydana gelmişken, artan yükle birlikte NiP1 ve Ni2 çözeltileriyle düşük ve orta fosforlu kaplanmış, ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma miktarlarında da bir artış gözlenmiştir. Bu artış ısıl işlem görmemiş numunelerinde daha fazla iken 200 °C'ısıl işlem görmüş numunelerde bu kayıplar birbirlerine yakın ve çok düşük değerlerde gerçekleşmiştir.



Şekil 5.28. 60 N yük altında malzemelerin aşınma miktarları.

Şekil 5.28'de verilen ve 60 N yük altında malzeme kayıp miktarlarını gösteren grafik incelendiğinde AISI 1020 çeliğindeki malzeme kayıplarında büyük oranda azalma meydana gelmiştir. Isıl işlem görmemiş, 200 ve 400 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde malzeme kaybı hemen hemen yakın değerlerde elde edilmiştir. En fazla kayıp 300 °C'de ısıl işlem görmüş kaplanmamış numunelerde meydana gelmiştir. Kaplanmamış numunelerde 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerdeki bu kayıp, daha öncede açıklandığı gibi mavi gevrekliğin neden olduğu, malzemenin gevrek davranış göstererek yüzeyden kopmaların fazla olması ve kopan partiküllerinde abrasif aşınma etkisi göstererek malzeme kaybını arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ısıl işlem görmemiş kaplanmamış ve kaplanmış numunelerdeki malzeme kaybı karsılastırıldığında sırasıyla, NiP3, Ni2, AISI 1020 ve NiP1 numunelerde gerçekleşmiştir. Kaplanmış numunelerde ise artan yükle birlikte ısıl işlem görmemiş ve 200 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerin aşınma miktarlarında da önemli artışlar kaydedilmiştir. 300 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş kaplanmış numunelerde en az kayıp NiP3 (yüksek fosforlu) numunelerde kaydedilmiştir.

5.9.3. Sürtünme kuvvet değerleri

Kaplanmamış ve NiP1, NiP2, NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1020 numunelerine ait yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri Şekil 5.29-5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.29. AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri.

Kaplanmamış AISI 1020 numunelerde uygulanan yüke bağlı olarak sürtünme kuvvetinde de bir artış meydana gelmiştir. Sürtünme kuvveti uygulanan yüke bağlı olmakla birlikte, malzemenin niteliğine ve yüzey özellikleri gibi etkenlere de bağlıdır, dolayısıyla uygulanan ısıl işlemin meydana getirdiği yapısal değişiklikler sürtünme kuvvetini de etkilemektedir. Malzemede 300 °C'de uygulanan ısıl işlemle meydana geldiği düşünülen mavi gevreklik ve daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemlerin meydana getirdiği sünek yapı, sürtünme kuvvet değerlerini de etkilemektedir.

Şekil 5.30-5.32'de verilen ve sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen sürtünme kuvvet değerlerinde de kaplamasız numunelerdekine benzer şekilde uygulanan yükün artmasına bağlı olarak, sürtünme kuvvetinde de bir artış meydana gelmiştir.



Şekil 5.30. NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri.



Şekil 5.31. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri.



Şekil 5.32. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme kuvvet değerleri.

Özellikle 60 N yük uygulanarak elde edilen ortalama sürtünme kuvvet eğrileri dikkate alındığında 300 °C sıcaklıkta azalma, sonraki sıcaklıklarda ise bir artış meydana gelmiştir. Farklı sıcaklık kademelerinde uygulanan ısıl işlemlerin kaplama yapısında meydana getirdiği değişiklikler, kaplamanın her kademede farklı sürtünme kuvvet değerleri vermesine neden olmuştur. Genel olarak elde edilen sürtünme kuvvet değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamalarda elde edilmiştir. Bu bakımdan kaplama bileşimleri dikkate alındığında kaplamadaki fosfor oranı arttıkça kaplamada yağlayıcı bir etki gösterdiği ve sürtünme kuvvet değerini azalttığı tahmin edilmiştir.

5.9.4. Dinamik sürtünme katsayısı

AISI 1020 malzemeden hazırlanmış numunelerin ve NiP1, NiP2, NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1020 numunelerine ait yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama sürtünme katsayısı değerleri Şekil 5.33-5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.33. AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.

AISI 1020 çelik numunelere ait ortalama dinamik sürtünme katsayı değerlerine ait Şekil 5.33'te verilen grafik incelendiğinde yükün artmasıyla birlikte ısıl işlemsiz ve 300°C'de ısıl işlem görmüş numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinde de bir düşüş meydana gelmiştir. 200 °C'de ısıl işlem görmüş AISI 1020 çeliğinde ise her üç yükte de hemen hemen aynı sürtünme katsayı değerleri ölçülmüştür. 400 ve 500 °C ısıl işlem görmüş numunelerde ise 20 N yük uygulandığında ölçülen değerler, 40 N uygulandığında bir düşüş, 60 N yük altında ise tekrardan artmıştır.

AISI 1020 çeliklerindeki elde edilen değerler yükün meydana getirdiği plastik deformasyon sonucu malzemenin sertleşmesi ve bu etkinin sonucu olarak dinamik sürtünme katsayısının da düştüğü tahmin edilmektedir. 400-500 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde ise ısıl işlemin malzemenin sertliğini düşürdüğü bunun sonucu oluşan sünek yapının sürtünme katsayı değerlerinin ısıl işlem görmemiş, 200 ve 300 °C'de ısıl işlem görmüş numunelere göre daha yüksek değerlerde elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.34. NiP1 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.



Şekil 5.35. NiP2 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.



Şekil 5.36. NiP3 çözeltisiyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde yük ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri.

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplanmış AISI 1020 numunelerde ise, aşınma yükünün artmasıyla birlikte kaplanmamış AISI numunelerin tersine, dinamik sürtünme katsayı değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Elde edilen değerler karşılaştırıldığında en büyük değerler sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle kaplanmış, düşük, orta ve yüksek fosforlu kaplamalarla elde edilmiştir. Bu noktada kaplamadaki fosfor oranının artmasının kaplamaya yağlayıcı etki kazandırarak dinamik sürtünmeyi azalttığı düşünülmektedir.

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Kurulan kaplama düzeneği, çözelti parametrelerinin istenilen değerlerde ve hassasiyette sağlamıştır.

AISI 1010 ve AISI 1020 düşük karbonlu çelik malzemeler ile, yüzey aktivasyonu yapılan AISI 304 serisi paslanmaz çelik numuneler, hipofosfit indirgeyicili AN kaplama çözeltileriyle başarıyla kaplanabilmektedir. Kaplama reaksiyonlarının Eş-3.1-3.17'de denklemleri verilen reaksiyonlar çerçevesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Kaplama işlemleri gerçekleştirilen NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle sırasıyla düşük fosforlu (% 5-6 P), orta fosforlu (% 10-11 P) ve yüksek fosforlu (% 13-14 P) kaplamalar elde edilmiştir (Resim 5.1-5.3), (Şekil 5.1-5.3).

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde süreye bağlı olarak doğrusal olmayan ve zamanla azalan bir artış meydana gelmiştir. Kaplama oranı büyükten küçüğe sıralandığında, sırasıyla NiP2, NiP3 ve NiP1 çözeltileriyle elde edilmiştir (Şekil 5.4, Çizelge 5.1).

Çözelti pH değerinin kaplama oranı ve bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla NiP3 çözeltisi ile yapılan kaplama işlemlerinde, çözelti pH değerinin artmasına bağlı olarak kaplama miktarının arttığı buna karşı kaplama fosfor bileşiminin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.5, Çizelge 5.2).

Çözelti sıcaklığının kaplama oranı ve bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla NiP3 çözeltisi ile yapılan kaplama işlemlerinde, sıcaklığın artışının katalizör görevi görerek kaplama miktarını arttırdığı buna karşı kaplama fosfor bileşimini azda olsa azalttığı tespit edilmiştir (Şekil 5.7, Çizelge 5.3).

Kaplamaların morfolojik incelemelerinde düşük fosforlu kaplamaların (NiP1), düzgün bir yüzeye sahip olduğu (Resim 5.6), orta fosforlu kaplamalarda (NiP2), kaplamanın büyümesinin belirli noktalarda büyük kabarcıklar şeklinde kendini gösterdiği (Resim 5.7), yüksek fosforlu kaplamalarda (NiP3) ise, büyümenin kaplama yüzeyine homojen olarak dağıldığı ve orta fosforlu kaplamaya göre daha küçük boyutlu kabarcıklar şeklinde bir kaplama sağladığı belirlenmiştir (Resim 5.8).

NiP1, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri karşılaştırıldığında, NiP1 çözeltisi elde edilen düşük fosforlu kaplama, alt malzemenin yüzey pürüzlüğünü azaltırken, NiP2 ve NiP3 çözeltileriyle elde edilen orta ve yüksek fosforlu kaplamaların yüzey pürüzlülüğünde azda olsa bir artışa neden oldukları tespit edilmiştir (Şekil 5.8, Çizelge 5.4, Resim 5.10).

NiP1, NiP2 v NiP3 kaplamalarının kristalleşme sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla yapılan DSC analizlerinde, NiP1 düşük fosforlu (% 5-6 P) kaplama ile birincisi 185 °C'de, ikincisi 401°C'de olmak üzere iki ekzotermik ısı akışı tespit edilmiştir. Birinci pik YMK Ni kristalinin ilk kristalleşme başlangıcı olup ikinci pik HMT Ni₃P bileşiğinin oluşum sıcaklığını vermektedir. NiP2 orta fosforlu (% 10-11 P) kaplamada 337 °C'de tek ekzotermik pik tespit edilmiştir. Elde edilen bu pik YMK Ni kristali ile HMT Ni₃P bileşiğinin oluşum sıcaklığını oluşum sıcaklığını vermektedir. NiP2 orta fosforlu (% 10-11 P) kaplamada 337 °C'de tek ekzotermik pik tespit edilmiştir. Elde edilen bu pik YMK Ni kristali ile HMT Ni₃P bileşiğinin oluşum sıcaklığını vermektedir. NiP3 yüksek fosforlu (% 13-14 P) kaplama ile birincisi 338 °C'de, ikincisi 352 °C'de olmak üzere birbirini takip eden iki ekzotermik ısı akışı tespit edilmiştir. Birinci pik YMK Ni kristalinin, ikinci pik ise Ni₅P₂ yarı kararlı nikel-fosfit bileşiğinin HMT Ni₃P'e dönüşüm sıcaklığını vermiştir (Şekil 5.9-5.11).

Isil işlemsiz ve isil işlem uygulanan toz halindeki kaplamalara uygulanan XRD analizi sonrası, isil işlemsiz numunelerde amorf yapılı malzemelere benzer şekilde geniş, tek bir pik elde edilmiştir. Pikin en yüksek noktası 44,494 °'de Ni (111) düzlemini vermektedir. 300 °C' isil işlem uygulanmış numunelerde ise 44,494 °'de Ni (111) düzemline ait pikin şiddetinde artma ve biraz daralma gözlenmiştir. NiP2 ve NiP3 kaplamalarda 51,84 °'de Ni (200) ve 76,37°'de Ni (220) pikleri elde edilmiştir. 450 °C'de yapılan ısıl işlem sonrasında ise amorf yapının büyük ölçüde kristalik yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Isıl işlemler sonucu oluşan temel fazlar YMK

Ni ve HMT Ni₃P'ün yanı sıra, nikel fosfitin yarı kararlı (Ni_xP_y) Ni₇P₃, Ni₁₂P₅ ve Ni₅P₂ bileşikleri de tespit edilmiştir (Şekil 5.14-5.19).

Kaplamalar üzerinde yapılan mikrosertlik ölçümleri neticesinde ortalama sertlik değerleri NiP1'de 680 HV_{0,1}, NiP2'de 550 HV_{0,1} ve NiP3'te 490 HV_{0,1} olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlarla kaplama fosfor oranının artmasına bağlı olarak kaplama sertliğinin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 5.5, Şekil 5.20).

Kaplama sertliklerine ısıl işlemin etkisini tespit etmek amacıyla Ar atosferi altında 1 saat süreyle gerçekleştirilen izotermal ısıl işlemler neticesinde; ısıl işlemin kaplama yapısında meydana getirdiği yapısal değişiklikler sonucunda, sertliğin 200 °C'den başlayarak arttığı ve 400 °C'de en yüksek değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir. 400 °C'de ısıl işlem görmüş kaplamalarda NiP1'de 997 HV_{0,1}, NiP2'de 1056 HV_{0,1} ve NiP3'te 1096 HV_{0,1} ortalama sertlik değerleri ölçülmüştür. Sertlik değerlerinin artışında YMK Ni matris yapısında çökelen HMT Ni₃P bileşiğinin etkili olduğu görülmüştür. Kaplama halinde en yüksek sertlik değerleri sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarına aitken, 350 °C ve sonraki ısıl işlem sıcaklıklarında sıralama tam tersi şekilde oluşmuştur. Bunda en büyük etki yapıdaki fosfor oranının artması yapı içerisinde çökelen HMT Ni₃P oranının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.17-5.19). 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kaplama sertliklerinde azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi olarak Ni tane yapısının büyümesinden dolayı yapıda çökelen Ni3P'ün sertleştirme etkisini azalttığı ve kaplama sertliğinde azalmanın meydana geldiği düşünülmektedir (Şekil 5.20).

Kaplama sertliklerinin tespitinde uygulanan diğer bir yöntem ise kaplama kırık yüzey incelemesidir. NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarına ait SEM görüntülerinde NiP1 ve NiP2 kaplamalarında gevrek kırılmanın karakteristik özelliklerini gösterdikleri, NiP3 kaplamasının ise nispeten daha sünek bir kırılma kesit yüzeyi gösterdiği tespit edilmiştir (Resim 5.11-5.13).

AISI 1020 düşük karbonlu çelik üzerinde yapılan sertlik ölçümlerinde, ısıl işlemsiz halde 261 $HV_{0,1}$ değeri ölçülürken ısıl işlemle bu sertliğin çok az artarak 400°C'de

284 HV_{0,1}'ye çıktığı, sonraki ısıl işlem sıcaklıklarında ise azalarak 700 °C'de 235 HV_{0,1} değerine düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 5.5, Şekil 5.20).

Yapılan aşınma deneyleri neticesinde kaplanmamış numunelerde, aşınma yükü 20 N'dan 40 N'a yükseltildiğinde aşınma miktarında da artış olmuştur. Aşınma yükü 60 N'a yükseltildiğinde ise aşınma değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 5.21). Her üç yükte de aşınma miktarları dikkate alındığında 300 °C'de izotermal ısıl işlem gören numuneler de en yüksek aşınma miktarları tespit edilmiştir.

Kaplanmış numunelerde ise aşınma miktarı, kaplanmamış numunelere göre daha az miktarda gerçekleşmekle birlikte, ısıl işlem görmemiş ve 200 °C ısıl işlem görmüş numunelerde en fazla kayıp NiP3, NiP2 ve NiP1 kaplanmış numunelerde gerçekleşmiştir. 300 °C'de ısıl işlem görmüş kaplanmış numunelerdeki aşınma miktarları birbirine çok yakın değerlerlerde elde edilmiştir. 400 ve 500 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerde ise aşınma miktarı sırasıyla NiP1, NiP2 ve NiP3 kaplamalarında meydana gelmiştir. 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerde kaplama fosfor oranı aşınma miktarında etkili olurken, bu sıcaklıkğın üzerindeki sıcaklıklarda, kaplamanın kristalleşmesi sonucu yapıda çökelen Ni₃P bileşiği etkili olmaktadır (Şekil 5.23-5.25, Şekil 5.26-5.28)

Aşınma deneyleri sırasında ölçülen ortalama sürtünme kuvvet değerleri dikkate alındığında en yüksek sürtünme kuvvet değerleri büyükten küçüğe sıralandığında, sırasıyla NiP1, NiP2, NiP3 ve kaplanmamış AISI 1020 numunelerde gerçekleşmiştir. Kaplanmış numunelerde kaplama fosfor içeriği sürtünme kuvvet değerlerinde etkili olmuş ve sürtünme kuvvetini düşürmüştür (Şekil 5.29-5.32).

Aşınma deneyleri sırasında ölçülen ortalama dinamik sürtünme katsayısı değerleri AISI 1020 düşük karbonlu çeliğinde artan aşınma yüküyle birlikte düşerken, kaplanmış numunelerde artış tespit edilmiştir. Kaplanmış numunelerde en düşük dinamik sürtünme katsayısı NiP3 çözeltisiyle elde edilen yüksek fosforlu kaplamalarla elde edilmiştir (Şekil 5.33-5.36).

Akımsız nikel-fosfor kaplamalar, ısıl işlemli veya ısıl işlemsiz kaplandıkları AISI 1020 çeliğinin aşınma ve sertlik özelliklerini iyileştirmiştir. Ancak uygulanan ısıl işlem sonucu kaplama yapısının değişerek kristalize olması ve oluşan yeni yapıların, kaplamanın özelliklerini de etkileyeceği düşünülmektedir. Bu sebeple ısıl işlem uygulanmadan sürtünme, sertlik ve aşınma özelliklerini geliştirmek amacıyla kompozit kaplamaların uygulanmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1. Şafak, H.E., "Yüzeyi PVD yöntemiyle kaplanmış metallerde tribolojik özelliklerin belirlenmesi", Yüksek Lisas Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 8-10 (2008).
- Bhushan, B., "Principles and applications of tribology", John Wiley and Sons Inc, New York, 1-28 (1999).
- 3. Stachowiak, G.W., and Batchelor, A.W., *Enginering Tribology*, America, 447-662 (2005).
- Larsen-Basse, J., "Introduction of friction", *ASM Handbook*, America, 18:12-40 (1992).
- 5. Babalık, F.C., "Makine Elemanları ve Konstrüksiyon Örnekleri", *Vipaş A.Ş.*, Bursa, 2 (2000).
- 6. Çelikyürek, İ., "Demir aluminatların borlanması ve asınma özelliklerinin belirlenmesi", Doktora Tezi, *Eskisehir Osmangazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 10-12 (2006).
- Yıldırım, M.M., Buytoz, S. and Ulutan, M., 2007, "Mikrostrukutrelle anderungen an SiC beschichteten und mit WIGschweistechnik erzeugten metalloberflachen eines 45Mn5 stahls", *Prakt. Metallogr.*, 44:59-69 (2007).
- 8. Hogmark, S., Jacobson, S., and Vingsbo, O., "Surface damage", ASM Handbook, America, 18:322 (1992).
- 9. Akkurt M., Makina Elemanları, Birsen Yayınevi Ltd. Şti., 1-2 (2000).
- 10. Değirmencioğlu, S.D., "Akımsız nikel kaplamanın demir esaslı T/M malzemelerde aşınma dayanımına etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15-20 (2005).
- 11. Ürün, R. "Sürtünme ve aşınma test cihazı tasarımı ve imalatı", Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 20-21 (2008).
- 12. Smith., W.F., "Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri", *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara (2000).
- 13. Asthana, R., Kumar, A., and Dahotre, N.B., "Coatings and surface engineering", *Materials Science in Manufacturing*, USA, 313-394 (2006).

- 14. Çömez E., "Kobalt esaslı elektrotlarla kaplanan malzemelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 13-45 (2003).
- 15. İzciler M., Çelik H., "Two-anda tree-boddy abrasive wear beaviour of different heat-treated boron alloyed high chromium cast iron grinding balls", *Journal of Materials Processing Technology*, 105:237-245 (2000).
- 16. Henry, J.R. "Electroless (Autocatalytic) Plating", *Metal Finishing Guidebook and Directory Issue*, 95: 412-416 (1997).
- 17. Fields W.D., Duncan, R.N., and Zickgraf, J.R., "Electroless nickel plating", *Plating and Electropolishing*, 219-243 (1984).
- Erbil, T. "İki yeni mühendislik yüzey işlemi: electroless nickel ve hard anodizing", *Metalurji Dergisi*, 86:42-46 (1993).
- 19. Parker, K. "Recent advances in electroless nickel deposits", 8th Interfinish Conference, Basel (1972).
- Khoperia T.N., Tabatadze T.J., and Zedgenidze T.I., "Formation of microcircuits in microelectronics by electroless deposition", *Electrochemica Acta*, 42:3049-3055 (1997).
- Gemmler A., Zbolch T., Gut H., and Keller W., "Mechanism of electroless nickel deposition and its utilization in expert systems", *Proc. 77th AESF Annual Tech. Conf.*, Boston, 595-608 (1990).
- 22. Gawne, D.T. and Ma, U., "Structure and wear of electroless nickel coatings", *Mater. Sci. and Tech.*, 3:228-238 (1987).
- Biddut, A.Q., "Micro-grooving on electroless nickel plated die materials", The Degree Of Master Of Engineering, *National University Of Singapore*, *Department of Mechanical Engineering*, Singapore, 25-29 (2005).
- Taheri, R. "Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings", The Degree of Doctor of Philosophy, *University of Saskatchewan The Department* of Mechanical Engineering, Saskatchewan, 47-49 (2003).
- 25. Dennis, J.K., Such, T.E., "Nickel and chromium plating", *London: Newres-Butterworths*, London, 287-295 (1972).
- Jiaqiang, G., Yating, W., Lei, L., Bin, S. and Wenbin, H., "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys", *Materials Letters*, 59:1665-1669 (2005).

- 27. Tomlinson W.J., and Rhodes H.G., "Kinetics of intermetallic compound growth between nickel, electroless, Ni-P, electroless Ni-B and Tin at 453 To 493 K", *Journal of Materials Science*, 22:1769-1772 (1987).
- 28. Mallory G.O., Hajdu, J.B., "Electroless plating: fundamentals and aplication", *American Electroplaters and Surface Fnishers Society*, America, 207-228 (1991).
- 29. Riedel, W., "Electroless nickel plating", ASM International, Metals Park Ohio, USA/Fnishing Publications LTD., Stevenage, Hertfordshire, England, (1991).
- 30. Lukes R., *Plating*, 51: 969-971 (1964).
- 31. Donahue, F. and Yu, C., *Electrochem Acta*, 15:237 (1970).
- 32. Mainier F.B. and Araujo M.M., "On the effect of the electroless nickelphosphorus coating defects on the performance of this type of coating in oilfield environments", *IPE Advanced Technology Series*, 2: 63-67 (1994).
- 33. Mallory, G.O., "The electroless nickel plating bath", *Electroless Nickel Conference*, Cincinati, (1979).
- 34. Bielinski, J., *Metalloberflache*, 20-26 (1984).
- 35. Gawrilow G.G., "Chemical EN plating" Protcullis press Ltd., 101 (1979).
- Barker D., "Electroless deposition of metals", *Trans. Inst. Metal Finish.*, 7:121 (1993).
- 37. Gawne D.T. and Ma U., "Structure and wear of electroless nickel coatings", *Mater. Sci. and Tech.*, 3:228-238 (1987).
- Gemmler A., Zbolch T., Gut H., and Keller W., "Mechanism of electroless nickel deposition and its utilization in expert systems", *Proc. 77th AESF Annual Tech. Conf.*, Boston, 595-608 (1990).
- 39. Duncan R.N., "Metallurgical structure of EN deposit", *Plating and Surface Finishing*, 83:65 (1996).
- 40. Hur K., Jeong J., and Lee D.J., "Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits", *J. Mater. Sci.*, 25: 2573-2584 (1990).
- Park, S.H. and Lee, D.N., "A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits", *J. Mater. Sci.*, 23:1643-1654 (1988).

- 42. Stallman, K. and Speckhardt, H. "Deposition and properties of nickel-boron coatings", *Metalloberfliche Angewandte Elektrochemie*, 22-27 (1981).
- 43. Mallory, G.O., "The electroless nickel-boron plating bath, effects of variables on deposit properties", *Plating*, 58:319-322 (1971).
- 44. Mallory, G.O., "Influence of the electroless plating bath on the corrosion resistance deposits", *Plating*, 61:1005-1008 (1974).
- 45. Duncan R.N., "Effect of solution age on corrosion resistance of en plating", *Surface Finishing*, 10:64-68 (1983).
- 46. Linka, G. and Riedel, W.F., "Corrosion resistance of nickel-phosphorus alloy coatings deposited by chemical-reduction", *Galvanotechnik*, 568-573 (1986).
- Goldstein A.W., Rostoker W., and Rezek J.J., "Electron microscope study of the nucleation and growth of electroless cobalt and nickel", *Electrochem. Soc.*, 119:1614-1619 (1972).
- 48. Okamoto, H., "Ni-P (nickel-phosphorus)", *Journal of Phase Equilibria an Diffusion*, 31:200-201 (2010).
- 49. Duncan, R.N., "The phase diagram for Ni-P", *International Workshop on Surface Engineering and Coatings*, 25-30 (1998).
- 50. Duncan R.N., "Properties and application EN". *Finisher's management*, 26-20 (1981).
- 51. Parkinson, R., "Properties and aplications of electroless nickel", *Nickel Developmen Institute*, 1-33 (1997).
- 52. Pala, Ö., "Yumuşak çelik üzerine nikel bor kaplama uygulaması" Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 13-15 (2007).
- 53. Singh, D. and Dube, R.K., "Electroless nickel coating of sintered iron compacts", *powder Metallurgy*, 38:52-54 (1995).
- 54. Zangeneh-Madar, K., Monir Vaghefi, S.M., "The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni–P coated low alloy steel", *Surface and Coatings Technology*, 182:65-71 (2004).
- 55. 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. Coat. Technol.*, 176:318-326 (2004).

- 56. Yan, M., Yinh, H.G., Ma, T.Y., "Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating", *Surface and Coating Technology*, Accepted Manuscript (2008).
- 57. Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Duszczyk, J., and Katgerman, L., "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic nip and Nip–SiC coatings", *Surface and Coatings Technology*, 149:263–278 (2002).
- 58. Martyak, N.M., Drake, K., "Peak-profile analysis of electroless nickel coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, 312:30-40 (2000).
- 59. Keong, K.G., Sha, W., and Malinov, S. "Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content" *Journal of Alloys and Compounds*, 334:192-199 (2002).
- Hentschel, T., Isheim, D., Kırchheim, R., Muèller, F., and Kreye, H., "Nanocrystalline Ni±3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atomprobe field-ion microscopy", *Acta mater.* 48:933-941 (2000).
- Hu, Y., Wang, T., Meng, J., and Rao, Q. "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–W–P on aluminium alloy", *Surface & Coatings Technology*, 201:988-992 (2006).
- 62. Guo, Z., Keong, K.G. and Sha, W., "Characterisation of crystallisation behaviour of electroless NI-P plating during heating", *2002 Int'l Symposium on Electronic Materials and Packaging*, 451-456 (2002).
- Hur K., Jeong J. and Lee D.J., "Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits", *Mater. Sci.*, 25:2573-2584 (1990).
- 64. Park S.H. and Lee D.N., "A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits", *J. Mater. Sci.*, 23:1643-1654 (1988).
- 65. Allen R.M. and VanderSande J.B., "Structure of electroless ni-p films as a function of composition". *Scripta Metall*. 16:1161-1164 (1982).
- 66. Krasteva, N., Armyanov, S., Georgieva, j., Avramova, N, and Fotty, V. "Thermal stability of electroless NiMeP amorphous alloys", *Journal of Electronic Materials*, 24:941-946 (1995).
- 67. Tulsi, S.S., "Properties of electroless nickel", *Trans. Inst. Metal Finish.*, 2:73 (1986).
- 68. Parker, K., "Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits", *Plat. Surf. Finish.*, 12:71 (1981).

- 69. Keong, K.G., Sha, W., and Malinov, S., "Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing", *Surface and Coatings Technology*, 168:263-274 (2003).
- 70. Leon, O.A., "Influence of heat treatment on tribological behavior of Ni-P autocatalytic coatings" *M.H. Surf. Eng.*, 5:391 (1999).
- Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Duszczyk, J., and Katgerman, L., "Effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 149:263 (2002).
- 72. Duncan, R.N., "Electroless nickel: alternative to chromium coatings", *Metal Prog.*, 127:31 (1985).
- 73. Bates, J., "Why use electroless nickel today?", Plat. Surf. Finish., 85:14 (1998).
- 74. Zhang, Y.Z., Zhang, K., Fan, J.H., Zhang, S.M., "Trans. nonferr.", *Metal Soc.*, China, 8:642 (1998).
- 75. Wu, Y.C., Li, G.H., and Zhang, L., "Wear resistance of electroless deposited ni-p and ni-p/sic composite coatings on low alloy cast iron", *Surf. Eng.*, 16:506 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: MATİK, Ulaş
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 16.06.1977 Çemişgezek
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: 0555 272 73 89
Faks	:
e-mail	: ulasmatik@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniye	et tarihi
Yüksek lisans	Zonguldak Karaelmas Üniv./ Metal Eğitin	ni A.B.D	2003
Lisans	Zonguldak Karaelmas Üniv./ Metal Öğret	menliği	2000
Lise	Ankara Abidinpaşa E.M.L /Metal İşleri		1994

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2006	Balçık Isı Elemanları	Üretim Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1. Matik, U., Çorlu, Z., Çitak, R., "Toz Metalurjisi İle Üretilmiş Demir Parçaların Akımsız Kaplama Yöntemi ile Nikel Kaplanabilirliği" *3. Uluslar arası Toz Metalürjisi Konferansı*, Gazi Üniversitesi, Ankara, (2002).
- 2. Matik, U., Çitak, R., "Toz Metalurjisi İle Üretilmiş Demir Esaslı Parçaların Akımsız Nikel Kaplanmasında Asidik ve Bazik Çözeltilerin Kaplama Miktarına Etkisi" *TEKNOLOJİ Dergisi*, (8):51-56, (2005).

- Matik, U., Çitak, R., "Toz Metalurjisi İle Üretilmiş Demir Esaslı Parçalarda Asidik Ve Bazik Akımsız Nikel Çözeltilerin Kaplama Kalitesine Etkisi", *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, (20):239-246 (2005).
- Matik, U., Çitak, R., "Effect of Electroless Nickel Coating on Fatigue Strenght on Iron Parts Produced by Powder Metallurgy", *RoPM 2005, Third International Conference & Exhibition on Powder Metallurgy*, Technical University of Cluj-Napoca, Romania, 2005
- Matik, U., Çıtak, R., "Bakır parçaların Akımsız Kaplama Yöntemiyle Nikel Kaplanabilirliği ve Kaplama Şartlarının İncelenmesi" 13. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi, TMMO, İstanbul, 2006
- Matik U., Gül F., Çıtak, R., "Effect of electroless nickel coating on the adhesive wear behavior of low carbon steel", *The 7th International Conference of the Egyptian Society of Tribology*, Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt, 26-28 (2006).
- Matik, U., Çıtak, R., "Effect of Electroless Ni-P Coating on The Adhesive Wear Behavior of Iron Based PM Components" 5th International Powder Metallurgy Conference, Turkish Powder Metallurgy Association, TOBB University (2008).

Hobiler

Seyahat etmek, yüzmek, bilgisayar teknolojileri