



**AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN
KOROZYON ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Cihan ESEROĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Cihan ESEROĞLU tarafından hazırlanan “AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN KOROZYON ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ramazan ÇITAK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: Dr. Sedat SÜRDEM

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Adem KURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ramazan KARSLIOĞLU

Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zühtü Onur PEHLİVANLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 27/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Cihan ESEROĞLU

27/06/2019

AKIMSIZ Ni-B KAPLAMALARDA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN KOROZYON ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Cihan ESEROĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, farklı konsantrasyonlarda indirgeyici içeren akımsız kaplama banyolarında nikel-bor (Ni-B) kaplamaları üretmek, indirgeyici miktarının korozyon ve mikroyapı özelliklerine etkilerini incelemektir. Bu kapsamda, düşük karbonlu çelik (St-37) üzerinde Ni-B biriktirmek için indirgeyici olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) içeren alkali banyolar kullanılmıştır. Kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri, bor içerikleri, sertlik ve yapıları; alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), nanoindentasyon ve X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Bunun yanı sıra, kaplamaların korozyon davranışları %3,5'lik sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Analizlere göre, kaplamaların yapısının, mikrokristalin nikel ve amorf Ni-B fazlarının karışımından oluşan bir yapıya sahip olduğu ve amorf faz oranının bor içeriği ile arttığı belirlenmiştir. Belirlenen optimum parametrelerle üretilen kaplamaların, karnabahar benzeri bir mikroyapıya sahip olduğu görülmüştür. Kaplamaların korozyon özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve sonuçlara göre indirgeyici oranının artmasıyla ilk olarak korozyon direncinin yükseldiği daha sonra düşmeye başladığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91510

Anahtar Kelimeler : Akımsız Ni-B kaplama, korozyon, sodyum borhidrür

Sayfa Adedi : 63

Danışman : Prof. Dr. Ramazan ÇITAK

İkinci Danışman : Dr. Sedat SÜRDEM

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF COATING PARAMETERS ON
CORROSION IN ELECTROLESS Ni-B COATINGS

(M. Sc. Thesis)

Cihan ESEROĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

The aim of this study is to produce Ni-B coatings in coating baths with different reductant concentrations and to investigate the effects on the corrosion resistance and microstructure properties. For this purpose, the alkaline baths involving sodium borohydride (NaBH_4) as reducing agent was used to deposit nickel–boron (Ni–B) on mild steel (St-37) samples. The surface and cross morphology, boron content, hardness and structure of the coatings were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), nanoindentation and X-ray diffraction (XRD). In addition, the corrosion behaviors of the coatings were investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in a 3.5 wt.% sodium chloride (NaCl) solution. According to analyses, it was determined that the structure of the coatings is a mixture of microcrystalline nickel and amorphous Ni-B phases with columnar structure. The quantity of amorphous phase increased with boron content. The coatings produced with the optimum parameters determined have a cauliflower-like microstructure. The corrosion properties of the coatings were examined comparatively and with the increase of the reductant rate, the corrosion resistance was enhanced initially and thereafter started to decrease.

Science Code : 91510

Key Words : Electroless Ni-B coating, corrosion, sodium borohydride

Page Number : 63

Supervisor : Prof. Dr. Ramazan ÇITAK

Co-Supervisor : Dr. Sedat SÜRDEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca katkılarından dolayı danışmanlarım Prof. Dr. Ramazan ÇITAK ve Dr. Sedat SÜRDEM’e teşekkürlerimi sunarım.

“Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü” akademisyenlerine ve “Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü”nden Prof. Dr. Hatem AKBULUT başta olmak üzere Dr. Öğr. Üyesi Mehmet UYSAL, Şeyma ÜRDEM, Erhan DURU, Abdülkadir AKYOL’a ve çalışma arkadaşım Serhat YILDIZ’a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

En önemlisi hayatımın her noktasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşime, anneme, kardeşime ve hayatımıza renk katan biricik kızıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) ’nün desteklediği 2017-31-07-25-001 kodlu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. BOREN ve Enstitü Başkanımız Doç. Dr. Abdulkerim YÖRÜKOĞLU başta olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma çalışmam süresince bana verdikleri her türlü imkan ve destekten dolayı teşekkür ederim.

Bu tezi babama ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAPLAMA YÖNTEMLERİ	3
2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	3
2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	4
2.3. Elektrolitik Kaplama.....	4
2.4. Akımsız Kaplama.....	5
2.5. Termal Sprey.....	5
2.6. Kaynak Kaplaması	5
2.7. İyon İmplantasyonu.....	6
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	7
3.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyoları	9
3.1.1. Nikel iyonu kaynağı	9
3.1.2. İndirgeyici kimyasallar.....	9
3.1.3. Kompleks oluşturmalar	14
3.1.4. Hızlandırıcılar.....	15

	Sayfa
3.1.5. Dengeleyiciler	15
3.1.6. Yüzey aktif maddeler.....	16
3.1.7. Tamponlayıcılar.....	17
3.1.8. Enerji.....	17
4. AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ	19
5. KOROZYON.....	25
5.1. Korozyon Çeşitleri	25
5.1.1. Homojen dağılımlı (Üniform) korozyon	26
5.1.2. Çukur korozyonu.....	26
5.1.3. Galvanik korozyon	26
5.1.4. Çatlak korozyonu	27
5.1.5. Taneler arası korozyon	27
5.1.6. Erozyonlu korozyon	27
5.1.7. Kavitasyon.....	28
5.1.8. Seçimli korozyon	28
5.1.9. Aşınmalı korozyon	28
5.1.10. Stres korozyonu.....	29
5.1.11. Yorulmalı korozyon	29
5.1.12. Hidrojen hasarları	29
5.2. Korozyon Hızının Belirlenmesi	30
5.2.1. Potansiyostatik yöntem	30
5.2.2. Galvanostatik yöntem.....	31
5.3. Korozyon Hızı Tayin Metotları.....	31
5.3.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi	31

	Sayfa
5.3.2. Lineer polarizasyon yöntemi	32
5.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Yöntemi (EIS)	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1. Materyal ve Metot	35
6.2. Kaplama Banyosunda Kullanılan Kimyasallar ve Kullanım Amaçları	36
6.3. Akımsız Ni-B Kaplama Banyolarının Hazırlanması.....	37
6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	39
6.4.1. Mikroyapı incelemeleri	39
6.4.2. XRD analizleri	40
6.4.3. Kaplamaların kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi.....	40
6.4.4. Sertlik ölçümleri.....	41
6.4.4. Korozyon testleri.....	41
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	43
7.1. Mikroyapı İncelemeleri.....	43
7.1.1. Kaplamaların yüzey incelemeleri.....	43
7.1.2. Kaplamaların kesit incelemeleri.....	47
7.2. XRD İncelemeleri	48
7.3. Kaplamaların Kimyasal Bileşimleri	50
7.4. Sertlik İncelemeleri	51
7.5. Korozyon Testleri.....	52
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Akımsız nikel banyolarında kullanılan bazı kompleks oluşturucular	15
Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan banyo bileşenleri ve parametreleri.....	38
Çizelge 7.1. Kaplamaların sertlik değerleri	51
Çizelge 7.2. Ni-B kaplanmış numunelerin E_{cor} ve I_{cor} değerleri	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, dimetilamin boran ve hidrazinin kimyasal formül ve yapıları.....	10
Şekil 4.1. Ni-B faz diyagramı	20
Şekil 5.1. Genel olarak korozyon çeşitleri	25
Şekil 5.2. Potansiyostatik yöntem ile korozyon hızı tayin düzeneği	30
Şekil 5.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.....	32
Şekil 5.4. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon	32
Şekil 7.1. Kaplamaların XRD diyagramları.....	49
Şekil 7.2. Nikel XRD diyagramı örneği.....	49
Şekil 7.3. İndirgeyici (NaBH_4) konsantrasyonunun kaplamanın bor miktarına etkisi ...	51
Şekil 7.4. Farklı indirgeyici konsantrasyonuna sahip banyolarda üretilen kaplamaların Tafel eğrileri	52
Şekil 7.5. Farklı indirgeyici konsantrasyonuna sahip banyolarda üretilen kaplamaların Nyquist eğrileri.....	54

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Akımsız Ni-B kaplamanın (a) kesit ve (b) yüzey yapısı SEM görüntüsü....	21
Resim 4.2. Yumuşak çeliğin (St-37) farklı daldırma sürelerinde oluşan SEM yüzey görüntüleri. (a) 15 sn, (b) 4 dk, (c) 7 dk, (d) 10 dk, (e) 30 dk, (f) 60 dk.	22
Resim 4.3. Ni-B kaplanmış yüzeylerin morfolojik değişimlerini gösteren SEM görüntüleri (a) ısıt işlem görmemiş, (b) 250 ° C, (c) 400 ° C, (d) 550 ° C ve (e) 700 ° C'de 3 saat boyunca ısıt işlem görmüş	23
Resim 6.1. Kullanılan hassas terazi ve kimyasallar	35
Resim 6.2. Parlatılmış çelik numune örnekleri	36
Resim 6.3. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaBH_4 çözeltilerinin hazırlanması	37
Resim 6.4. Ni-B kaplama banyoları	38
Resim 6.5. FEI Quanta FEG 450 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.	39
Resim 6.6. Perkin Elmer ICP-MS cihazı.....	40
Resim 6.7. Anton Paar nanoindentasyon test cihazı.....	41
Resim 6.8. Testlerde kullanılan korozyon hücresi.....	42
Resim 7.1. NiB1 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	44
Resim 7.2. NiB2 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	44
Resim 7.3. NiB3 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	45
Resim 7.4. NiB4 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	45
Resim 7.5. NiB5 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	46
Resim 7.6. NiB6 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü	46
Resim 7.7. a) NiB1, b) NiB2, c) NiB3, d) NiB4, e) NiB5, f) NiB6 numunelerinin FE-SEM kesit görüntüleri	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Å

Angstrom

cm²

Santimetrekare

E_{cor}

Korozyon potansiyeli

I_{cor}

Korozyon akımı

mg

Miligram

mm

Milimetre

mV

Milivolt

sn

Saniye

Z

Empedans, ohm

µm

Mikrometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

CVD

Kimyasal buhar biriktirme

DEAB

Dietilaminboran

DMAB

Dimetilaminboran

EDA

Etilendiamin

EIS

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EMI

Elektromanyetik girişim

FESEM

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu

HV

Vickers sertliği

HVOF

Yüksek hızlı oksit yakıt

ICP

Endüktif eşleşmiş plazma

MEMS

Mikro elektro mekanik sistemler

Ni-B

Nikel-bor

Ni-P

Nikel-fosfor

PTFE

Politetrafloroetilen (Teflon)

Kısaltmalar**Açıklamalar****PVD**

Fiziksel buhar biriktirme

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SCE

Doygun kalomel elektrot

XRD

X-ışınları kırınımı

YMK

Yüzey merkezli kübik

1. GİRİŞ

Akımsız kaplamalar, indirgeyici kimyasallar yardımıyla elektrik akımına ihtiyaç duyulmadan bakır, nikel, gümüş, altın vb. metal iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesiyle üretilen kaplamalardır. Korozyon ve aşınma uygulamaları için en önemli akımsız kaplamalar nikel-fosfor ve nikel-bor içermektedir [1].

Akımsız nikel kaplamalarda banyodaki nikel iyonları, hipofosfit, aminboran ve borhidrür gibi bileşikler kullanılarak otokatalitik bir kimyasal indirgenme reaksiyonuyla kaplama yapılacak malzeme üzerine biriktirilir. Bu işlemde malzeme; metal tuzları, indirgeyici ajan, pH ve reaksiyon hızlarını kontrol eden diğer kimyasalları içeren sulu bir çözelti içine daldırılır. İndirgeyici, metal iyonunun indirgenmesine neden olur ve malzeme üzerindeki nikel kaplama, iyonların katottan elektronları topladığı elektrolitik kaplamadan farklı olarak kaplama işlemi süresince bir katalizör gibi davranmaya devam eder [1,2].

Akımsız nikel kaplamalar, üniform kaplama kalınlığı, yüksek korozyon ve aşınma direnci, lehimlenebilirlik ve kaynak kabiliyeti, yüksek kaplama sertliği, yağlayıcılık gibi özelliklerinden dolayı kimya, petrol, plastik, optik, baskı, madencilik, havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kağıt ve gıda endüstrisi dahil olmak üzere birçok alanda kullanım olanağı sunmaktadır [1,2].

Yüksek sertliğe sahip olan Ni-B kaplamalar ısıtılma işlem sonrası sert krom kaplamalara göre çok daha yüksek sertliklere ulaşabilmektedir. Aynı zamanda Ni-B kaplamalar yüksek aşınma direncine sahip olmakla birlikte kaplamanın yapısı tamamen amorf olmadığı için korozif etkilere karşı direnci Ni-P kaplamalara göre daha düşük kalabilmektedir [1,2].

Bu çalışmanın amacı kaplama türleri arasında önemi her geçen gün artan Ni-B kaplamalarını farklı banyo parametreleriyle üretmek ve banyo parametrelerinin kaplama özellikleri üzerine etkilerini incelemektir. Akımsız Ni-B ve Ni-B nanokompozit kaplamalar konusunda literatürde birçok çalışma mevcut olsa da özellikle banyoda kullanılan yüksek indirgeyici miktarlarının mikroyapı ve korozyon özelliklerine etkileri konusunda çok sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu kapsamda altlık olarak düşük karbonlu çelik (St37) kullanılmış ve kaplama banyolarında optimum şartların belirlenmesi

için yapılan n çalışmalarda nikel iyonu kaynağı olarak kullanılacak kimyasal, kompleks oluşturucular, dengeleyiciler, karıştırma hızı ve banyo pH'si belirlenmiştir. Daha sonra indirgeyici (NaBH_4) miktarındaki artışa bağlı olarak kaplama özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarında ilk olarak farklı miktarlarda NaBH_4 içeren banyolarda elde edilen kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri FESEM cihazında incelenerek kaplamanın kalınlık ölçümleri yapılmış ve yüzeyde oluşan yapılar incelenmiştir. Kaplamaların başarıyla üretildiği belirlendikten sonra XRD analizleri, sertlik testleri yapılmış ve kaplamadaki bor miktarları ICP-MS cihazı yardımıyla belirlenerek banyodaki indirgeyici oranının kaplama yapısına geçen bor miktarına etkileri incelenmiştir.

Korozyon davranışlarının belirlenmesi için kaplamalar, %3,5'luk NaCl zltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiş, Tafel ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Tafel eğrileri ile farklı kaplamalar için korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akımları (I_{cor}) hesaplanarak korozyon özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

2. KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Kaplama; bir malzemenin, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla diğer bir malzeme üzerine uygulanarak tabaka biriktirilmesi işlemidir. Yüzey kaplama, çok çeşitli teknikler içeren bir süreç olup işlemin asıl amacı aşınma dayanımı ve yorulma ömrünü artırmak aynı zamanda korozyon direncini iyileştirmektir [2,3]. Malzeme yüzeyi ile ilişkili olan bazı özellikler;

- Aşınma ve sürtünme özellikleri
- Korozyon dayanımları
- Yorulma gibi yüzeye bağlı mekanik özellikler
- Görünüm, renk ve optik özellikler
- Fotoelektrik özellikleri
- Isıl elektron emisyon özellikleridir [4].

Kaplama ve yüzey modifikasyonları; sert krom kaplama, akımsız kaplama, termal spreyci, kaynak kaplaması, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, iyon implantasyon, lazer yüzey işleme gibi yöntemleri içermektedir [2].

2.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme, kaplanması istenilen kimyasalların altlık yüzeyinde tepkimeye girerek katı bir ürünün oluşturulduğu yöntemdir. Kimyasal buhar biriktirme işlemi; mühendislik malzemelerinin, özellikle aşınma ve korozyona karşı korunması amacıyla uygulanır. CVD uygulamalarının çoğu yüzeylere katı ince film kaplamaların uygulanmasını içerir. Fakat bunun yanında yüksek saflıkta bulk malzemeler ve tozlar üretmek, infiltrasyon teknikleriyle kompozit malzemeleri imal etmek için kullanılır. Birçok farklı bileşen CVD yöntemi ile biriktirilebilse de genel olarak düşük sıcaklıkta uçuculuk gösteren halojenürler veya hidrokarbonlar tercih edilir [5,6].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, gaz fazındaki reaktanlar altlık yüzeyine kaplanır. Biriktirme işlemi gaz fazında gerçekleştirildiği için üniform bir kaplama kalınlığı elde edilir. Buna bağlı olarak farklı geometrilerdeki yüzeylere bu yöntemle kaplama işlemi

uygulanabilmektedir. CVD yönteminde kaplama işlemi; gaz fazın oluşumu, gazın yüzeye transferi, altlık yüzeyinde adsorpsiyon, adsorblanmış fazların parçalanması, istenen fazların kaplanması ve uçucu reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu ve bu ürünlerin yüzeyden uzaklaşması adımlarıyla gerçekleşmektedir [6,7].

2.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi maddenin katı ya da sıvı bir kaynaktan atomlar ya da moleküller biçiminde buharlaştırıldığı, buharın vakum veya düşük basınçlı gaz halindeki bir ortamdan taşındığı ve bir alt tabaka üzerinde yoğunlaştığı biriktirme yöntemidir [1].

PVD prosesleri bazı polimer malzemelerin yanı sıra elementel, alaşımlı ve bileşik materyallerin filmlerini biriktirmek için kullanılabilir. Tipik olarak, PVD prosesleri, birkaç nanometre ile binlerce nanometre arasında bir kalınlık aralığındaki filmleri çöktürmek için kullanılır. Genel olarak PVD biriktirme oranları 10-100 Å/sn arasında değişir. Fiziksel buhar biriktirme işlemi; vakumda buharlaştırma, sıçratma yöntemi, ark buhar biriktirme ve iyon kaplama gibi kategorilere ayrılmaktadır [1,8].

CVD yönteminin aksine, PVD yöntemlerinde istenilen ürün (örneğin bir film tabakası) kimyasal tepkime yolu ile elde edilmez. Filmin büyümesi, kaynak bir malzemeden gelen atomların bir araya gelmesi ve çekirdekleşme yolu ile gerçekleştirilmektedir. Buharlaştırma yöntemi üç ana aşamadan oluşmaktadır. Bunlar;

- Film yapısı için kullanılacak malzemenin buhar fazına dönüşmesi
- Elde edilen buharın altlığa aktarılması
- Buharın altlık üzerinde kondensasyonu ve tabakaların oluşmasıdır [9].

2.3. Elektrolitik Kaplama

Elektrolitik kaplamalar, metal ya da alaşımların akım geçirilen bir banyoda altlık üzerine biriktirildiği elektrokimyasal işlemidir. Metal ve alaşımların elektrokimyasal olarak kaplanma işlemi, sulu, organik ya da ergimiş tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemde genel olarak yüzeyi kaplanacak malzeme katot, biriktirilecek metal ise anot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır [10].

Elektrolitik kaplama yöntemiyle bakır, nikel, altın, gümüş, krom, demir, kurşun, kalay, çinko, paladyum vb. gibi birçok metal ve pirinç, bronz gibi bazı alaşımlar uygun altlıklar üzerine kaplanabilmektedir [11].

2.4. Akımsız Kaplama

Akımsız kaplama yöntemi, indirgeyici kimyasallar yardımıyla elektrik akımı kullanılmadan bakır, nikel, gümüş, altın vb. metal iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile yüzeye biriktirilmesidir. Akımsız nikel kaplamalar ve özellikleri Bölüm 3’te detaylı olarak verilecektir.

2.5. Termal Sprey

Termal sprej, metalik, seramik, polimerik ve kompozit esaslı kaplamaların uygulanabildiği bir grup kaplama teknolojisinin genel adıdır. Kaplama malzemesi (toz, tel, çubuk formunda) bir enerji kaynağı yardımıyla ısıtılır ve eriyik ya da yarı eriyik forma dönüştürülür. Isıtılan partiküller gaz veya atomizasyon jetiyle hızlandırılır. Isıtılan ve hızlandırılan partiküller altlık üzerine çarptırılır ve altlığa yapışır [2].

Termal sprej kaplamaların sık kullanılan yöntemleri; alev sprej, elektrik ark sprej, plazma spreji, soğuk sprej ve yüksek hızlı oksit yakıt (HVOF) spreji olarak sınıflandırılabilir. Termal sprej kaplamalar; aşınma, korozyon, iletkenlik veya oksitlenme özelliklerinin iyileştirilmesi, malzemeye fonksiyonel özellikler kazandırma gibi amaçlar için uygulanabilmektedir [2,12,13].

2.6. Kaynak Kaplaması

Kaynak kaplaması, alt tabakaya göre üstün özelliklere sahip olan kaynak malzemelerinin alt tabakaya kaynaştığı işlemdir. Bu işlem, özellikle aşınma direncinin artırılması için uygulanmaktadır. Yaygın kaynak kaplama teknikleri ark, üfleç ve diğer proseslerdir.

Kaynak kaplaması düşük karbonlu çelik gibi alt katman malzemeleri için uygun bir işlemdir. En yaygın kaynak malzemeleri aşınma direnci ve yüksek stres aşınması için

kullanılan nikel alaşımları ve demir/krom alaşımlarıdır. Bunun yanında mangan alaşımları, kobalt temelli alaşımlar, takım çelikleri de kaynak kaplamasında kullanılmaktadır [14].

2.7. İyon İmplantasyonu

İyon implantasyonu, bir malzemenin iyonlarının başka bir katı maddeye implante edilerek malzeme yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirildiği yüzey işlemidir. İyon implantasyon yönteminde, bir iyon kaynağı, bir hızlandırıcı ve bir hedef bulunmaktadır. İyonların enerjisi, iyon türleri ve hedefin bileşimi; kazandırılan fonksiyonları ve katı madde içindeki iyonların penetrasyon derinliğini belirlemektedir [15].

3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Yirminci yüzyılın ortalarında, Brenner ve Riddell tarafından geliştirilen akımsız nikel kaplama yöntemi, elektrik akımı kullanılmadan nikelin altlık üzerinde biriktirilmesidir. Akımsız nikel kaplamalar, indirgeyici kimyasallar yardımıyla nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile üretilirler. Kaplamanın kendisi indirgeme reaksiyonuna katalitiktir. Altlık (kaplanacak malzeme) banyo çözeltisine temas ettiği sürece ya da çözelti çözünen metal iyonlarını tüketene kadar bu reaksiyon devam etmektedir [16,17].

Elektrik akımına gerek duyulmadan gerçekleşen otokatalitik akımsız kaplamalarda banyo bileşenlerinin değişmesiyle kaplamaların aşınma, mekanik ve korozyon özellikleri de değişmektedir [16,18,19].

Elektrolitik nikel kaplamayla kıyaslandığında tek farklılık elektrik akımı kullanılmaması değildir. Bunun yanında, bu yöntemle elde edilen kaplamalarda nikelle birlikte belirli oranlarda metal olmayan elementler de kaplamaya katılır. Böylelikle amorf özellik gösteren kaplamalar oluşturulabilir. Bu kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde elektrolitik kaplamalardaki tane sınırları gözlenmez. Ayrıca kaplama genel anlamda amorf yapıya sahip olduğu için, kristal yapılarda gözlenen boşlukların meydana getireceği galvanik hücreler söz konusu değildir. Bu nedenle saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek korozyon direncine sahip kaplamalar elde etmek mümkündür [20,21]. Akımsız nikel kaplamaların başlıca avantajları;

- Üniform kaplama kalınlığı ($\pm 2,5 \mu m$)
- Çok yüksek korozyon direnci
- Aşınmaya karşı yüksek dayanım
- Kimyasallara karşı dayanım
- Lehimlenebilirlik ve kaynak kabiliyeti
- Yüksek kaplama sertliği
- Amorf ya da mikrokristalin biriktirme olanağı
- Kendiliğinden yağlama
- Yüksek yansımaya derecesi
- Düşük işçilik giderleri ve kolay uygulama özellikleri

- Farklı malzemelere uygulanabilme olanağı
- Yüksek elektrik dirençleri
- Manyetik özellik seçiciliği
- Düşük sürtünme katsayısıdır [16,18,22].

Tüm bu olumlu özellikler nedeniyle akımsız nikel kaplamalar farklı alanlarda kullanım olanağı sunmakta olup bazı örnek uygulamaları;

- Petrol ve gaz endüstrisi (Pompalar, vanalar vb.)
- Otomotiv sanayii (Dişliler, krank milleri ve hidrolik silindirler, ısı alıcıları, pistonlar, motor yatakları, hortum bağlantıları, karbüratör parçaları vb.)
- Gıda sanayii (Paketleme aparatları, plastik, cam kalıplar vb.)
- Kimya sanayii (kontrol valfleri, ısı dönüştürücüleri, pompalar vb.)
- Savunma sanayii (Ateşli silah, motor parçaları vb.)
- Havacılık Sanayii (İniş takımı, kapak ve aktüatör bileşenleri, seyir sistemleri, metalik optikler sistemler vb.)
- Elektronik (Devreler, rezistanslar, sıcaklık sensörleri, manyetik bantlar, baskılı devreler vb.)
- Tekstil sanayii (Kumaş bıçakları, dokuma mandalları ve örgü iğnesi vb.)
- Kesme takımları
- Madencilik (Borular, bağlantı parçaları vb.)
- Atmosfer şartlarına ya da suya maruz kalan bileşenler veya yapılar için korozyona dayanıklı kaplamalardır [17,23].

Ayrıca, akımsız kaplamanın son zamanlardaki bazı kullanım alanları MEMS, elektromanyetik girişim (EMI), toz metalurjisi, membran reaktörleri ve bakteriyel yapışmayı azaltma gibi uygulamalardır [19,24].

Akımsız metal kaplamaların ticari olarak en büyük öneme sahip olan türü akımsız nikel kaplamalardır. Bu kaplamalar, saf nikel kaplamalar, nikel alaşımlı kaplamalar ve nikel kompozit kaplamalar olarak sınıflandırılabilir [19,24].

Akımsız nikel alaşımlı kaplamalar kendi içinde asidik/alkali Ni-P ve Ni-B kaplamalar, polialaşım (üçlü, dördü) olarak gruplara ayrılırken, akımsız nikel kompozit kaplamalar ise Ni-P-X ve Ni-B-X olarak gruplandırılabilir. Kompozit kaplama üretiminde Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, BN, Si_3N_2 , C, PTFE vb. gibi bileşenler kullanılmaktadır [19,24].

3.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyoları

Akımsız nikel kaplama prosesi için asidik ve alkali olmak üzere başlıca iki tür banyo bulunmaktadır. Bu banyoları oluşturan bileşenler aşağıda sıralanmıştır:

- Nikel iyonları kaynağı
- Nikelin indirgenmesi için elektron sağlayacak indirgeyici ajanlar
- Reaksiyona hazır olan serbest nikel iyonlarını kontrol etmek için kompleks oluşturmalar
- Reaksiyon hızının artmasını sağlayan hızlandırıcılar
- İndirgenme reaksiyonunu kontrol eden dengeleyiciler
- Banyo pH'ını kontrol etmek için tamponlayıcılar
- Yüzeylerin ıslanabilme özelliğini arttıran yüzey aktif maddeler
- Kaplamanın yapılabilmesi için gereken enerji (ısı) [18,19,24].

3.1.1. Nikel iyonu kaynağı

Akımsız nikel kaplamalarda nikel iyonu kaynağı olarak kullanılan başlıca tuzlar; nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), nikel sülfat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), nikel asetat ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), nikel sülfamat ($Ni[SO_3NH_2]_2$) ve nikel hipofosforik asittir.

Kaplama çözeltilerinde nikel iyonu kaynağı olarak hangi bileşiğin kullanılacağı belirlenirken saflık, çözünürlük ve maliyet gibi özelliklere dikkat edilmelidir [25,26].

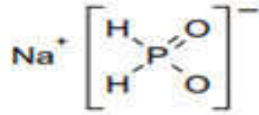
3.1.2. İndirgeyici kimyasallar

Nikelin sulu çözeltilerden kimyasal olarak indirgenmesinde genel olarak dört farklı indirgeyici kullanılır. Bunlar; sodyum borhidrür, sodyum hipofosfit, aminboran ve

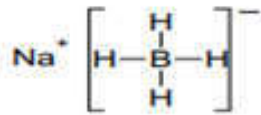
hidrazindir. Bu dört indirgeyici kimyasal iki veya daha fazla aktif hidrojen içermesinden dolayı yapısal olarak benzerlik gösterir [27].

Akımsız Ni-B kaplamalarda indirgeyici olarak aminboranlar ve sodyum borhidrür, akımsız Ni-P kaplamalarda sodyum hipofosfit, saf nikel kaplamalarda ise hidrazin kullanılmaktadır. Sodyum hipofosfit ve aminboran içeren kaplama banyoları asidik ya da bazik özellik gösterebilirken, sodyum borhidrür ve hidrazin içeren banyolar bazik özellikte olmalıdır [27,28].

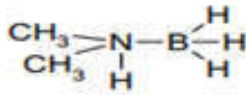
Sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2)



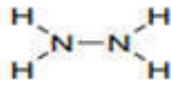
Sodyum borhidrür (NaBH_4)



Dimetilamin boran ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)



Hidrazin (N_2H_4)



Şekil 3.1. Sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, dimetilamin boran ve hidrazinin kimyasal formül ve yapıları [27]

İndirgeme kimyasallarını tanımlamadan önce kaplama banyosunda gerçekleşen reaksiyonlarla ilgili aşağıda verilen bilgiler önem taşımaktadır:

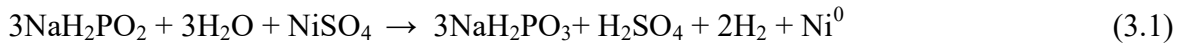
- Nikelin indirgenmesi her zaman hidrojen gazı oluşumu ile birlikte gerçekleşir.
- Kaplama sadece nikelden oluşmaz, kullanılan indirgeyici kimyasala bağlı olarak fosfor, bor ya da azot içerebilir.

- İndirgenme reaksiyonları sadece belirli metallerin yüzeyinde gerçekleşir fakat aynı zamanda altlık üzerine biriken metal yüzeyinde bu reaksiyonlar da gerçekleşmelidir.
- Hidrojen iyonları, indirgeme reaksiyonunun bir yan ürünü olarak ortaya çıkar.
- Metalin kaplanması için gereken indirgeyici kimyasalın kullanımı %100'den oldukça düşüktür.
- Altlık yüzeyine kaplanan nikelin tüketilen indirgeyici kimyasalına molar oranı genellikle bire eşit ya da daha düşüktür [27].

Sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2)

Akımsız nikel kaplama yönteminde indirgeyici olarak çoğunlukla (>%70) sodyum hipofosfit kullanılmaktadır. Bu çözeltilerin sodyum borhidrür veya hidrazin ile indirgenmiş olanlara kıyasla temel avantajı, maliyetlerinin daha düşük ve proses kontrolünün daha kolay sağlanmasıdır [18].

İndirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılan banyolarda nikel iyonunun indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi gerçekleşir:



Bu reaksiyonlar, 60°C-95°C arasında katalitik aktif yüzeylerde gerçekleşir. Nikelin yanında hidrojen oluşur ve H^+ iyonları çözeltiyi asidikleştirir [16, 29].



Ayrıca (3.4) ve (3.5) reaksiyonlarına göre; nikel ile birlikte fosfor da oluşmaktadır ve elde edilen kaplamalar % 3-15 P içeren Ni-P alaşımı şeklindedir. Genel olarak ortalama %37 verimle 200 g nikeli indirgemek için 1 kg sodyum hipofosfit gerekir [19,29].

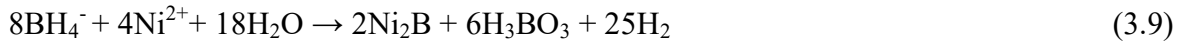
Sodyum borhidrür (NaBH₄)

Sodyum borhidrür, akımsız nikel kaplama için mevcut olan en güçlü indirgeyicidir. Banyoda suda çözünebilen herhangi bir borhidrür bileşiği kullanılabilir fakat en iyi sonuçlar için sodyum borhidrür tercih edilir [18]. Sodyum borhidrürün hidroliz oranı düşük pH' lerde veya yüksek sıcaklıklarda daha yüksektir. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu,



oda sıcaklığında nispeten yavaştır ve alkali bir çözelti oluşana kadar sürmektedir. Alkali ortamda görülen hidroliz çok yavaş olup bu tür çözeltiler kararlı olarak kabul edilmektedir [9].

Sodyum borhidrür, asidik ve nötr pH'ye sahip banyolarda kolayca hidrolize olur ve nikel iyonları ile birleşerek nikel borürleri meydana getirir. Redükleyici olarak sodyum borhidrür kullanılan banyolarda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir [27,29]:



Eğer çözeltinin pH' si 12-14 arasında tutulursa nikel borürlerin oluşumu önlenir ve reaksiyon sonucunda oluşan ürün nikel elementi olur (3.10). 1 kg nikeli indirgemek için 600 gr sodyum borhidrür gereklidir.

Nikel hidroksitin çökmesine engel olmak için 12-14 pH aralığında etkili olan kompleks oluşturmalar (etilendiamin vb.) kullanılmalıdır. Fakat kompleks oluşturmaların varlığı reaksiyon hızını azaltmakta ve buna bağlı olarak kaplama hızı da düşmektedir. İndirgeme sırasında çözeltinin pH'ı her zaman düşme eğiliminde olduğundan sürekli alkalin hidroksit ilavesine ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer banyonun pH değeri 12'den aşağı düşerse çözelti bozunur [18,19].

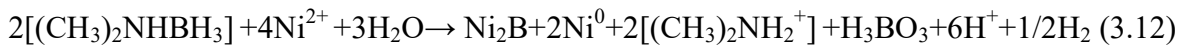
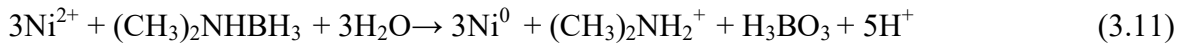
Aminboran

Akımsız nikel kaplama banyolarında ticari olarak kullanılan iki çeşit aminboran vardır. Bunlar N-dimetilaminboran (DMAB)- $(CH_3)_2NHBH_3$ ve N-dietilaminboran (DEAB)- $(C_2H_5)_2NHBH_3$ 'tür.

Aminboranlar, borhidrüllere kıyasla daha geniş bir pH aralığında etkili indirgeyicilerdir. Uygun parametreler sağlanarak hem asidik hem de alkali banyolarda indirgeyici olarak kullanılabilirler. Kaplama hızı; banyo sıcaklığı ve pH gibi parametrelere bağlı olmakla birlikte genellikle saatte 7-12 μm ' dir. Kaplamanın bor içeriği %0,4-5 arasında değişmektedir.

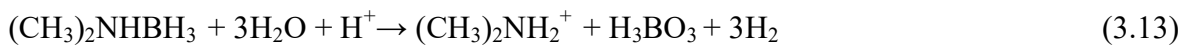
Genel olarak banyo çözeltisindeki 1 kg nikelin indirgenmesi için 1 kg dimetilaminboran gereklidir. Aminboranlar; plastikler, metal olmayan elementler ve ayrıca bakır, altın, gümüş ve kobalt gibi diğer metallerin akımsız kaplanmasında indirgeyici olarak kullanılabilir [18,19].

DMAB kullanılan banyolarda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşerek nikel iyonları indirgenir:

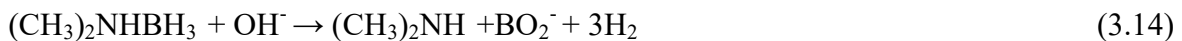


Kaplama reaksiyonları yanında DMAB'ın hidroliz sonucu tüketilmesine ait reaksiyonlar aşağıdadır. Kaplama banyolarında bu reaksiyonların gerçekleşmesi olumsuz olarak nitelendirilir [30].

Asit



Alkali



Hidrazin (N_2H_4)

Kaplama banyolarında indirgeyici olarak kullanılan bir diğer bileşik olan hidrazin saf nikel kaplamalar elde etmek için kullanılmaktadır. Hidrazinli banyoların çalışma sıcaklıkları genel olarak 90-95°C ve pH aralığı 10-11'dir. Hidrazinin yüksek sıcaklıklardaki kararsızlığından dolayı bu banyoların kontrolleri zor ve ticari kullanımları sınırlıdır.

Kaplama, yüksek miktarda nikel içermesine rağmen metalik görünüme sahip değildir ve uygulamalarında kırılğan, yüksek gerilmeli özellikler göstermektedir. Sodyum hipofosfit ve sodyum borhidrürün indirgediği kaplamalardan farklı olarak hidrazinin indirgediği kaplamaların sertliği ısıtılma işlemi sonucunda değişmemektedir [12,18].

3.1.3. Kompleks oluşturmalar

Kompleks oluşturmalar, çözeltilerin ayrışmasını önlemek ve reaksiyonun yalnızca katalitik yüzey üzerinde gerçekleşmesini sağlamak için eklenir. Kompleks oluşturmalar kimyasallar reaksiyon mekanizması ve kaplama hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [19].

Kompleks oluşturmaların kaplama banyosundaki üç temel işlevi;

- Çözeltinin pH'ının çok hızlı bir şekilde düşmesini önleyen bir tamponlama işlemi uygulamak,
- Banyoda nikel tuzlarının çökmesini önlemek,
- Serbest nikel iyonlarının konsantrasyonunu azaltmaktır.

Kompleks oluşturmalar kimyasallar inorganik pirofosfat anyonları, amonyum iyonu dışında, organik asitler veya bunların tuzlarıdır. Akımsız nikel kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan kompleks oluşturmalar Çizelge 3.1'de verilmiştir [12,27].

Çizelge 3.1. Akımsız nikel banyolarında kullanılan bazı kompleks oluşturmucular [27]

Kompleks Oluşturucu	Kimyasal Yapısı
Asetat	CH_3COOH
Propiyonat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Süksinat	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Hidroksiasetat	HOCH_2COOH
α -hidroksipropiyonat	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
Aminoasetat	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Etilendiamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
β -aminopropiyonat	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Malonat	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Pirofosfat	$\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$
Malat	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
Sitrat	$\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{COOH})\text{COOH}$

İndirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanılan banyolar için en uygun kompleks yapıcı kimyasalın bulunması için çeşitli araştırmalar yapılmış ve etilendiaminin en uygun kompleks oluşturmucu olduğu belirlenmiştir [31].

3.1.4. Hızlandırıcılar

Kompleks oluşturmucuların kaplama hızını düşürmesini engellemek için hızlandırıcı olarak adlandırılan organik katkı maddeleri kaplama çözeltisine ilave edilir. Hızlandırıcı olarak kullanılan kimyasalların hipofosfit molekülünde bulunan H ve P atomlarının daha kolay ayrışmasını ve altlık yüzeyinde adsorbe edilmesini sağlamaktadır.

İndirgeyici olarak hipofosfitin kullanıldığı banyolarda hızlandırıcı olarak genellikle süksinik asit kullanılır. Bunun yanında; karbonik asitler ve çözünebilir floritler de hızlandırıcı olarak kullanılabilmektedir [30].

3.1.5. Dengeleyiciler

Akımsız nikel kaplama banyolarında indirgeyici kimyasalların yüksek reaktivitesinden dolayı banyonun dengesi bozulabilmektedir. Kaplama sırasında bu tür banyolar çok hızlı bir şekilde kararsızlaşmaktadır. Bu kararsızlık nikelin toz nikel, indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılan çözeltilerde nikel fosfit, indirgeyici olarak bor bileşiklerinin kullanıldığı çözeltilerde ise nikel borür şeklinde çökmesine neden olur.

Banyonun bölgesel olarak fazla ısınması, indirgeyici kimyasalların yüksek konsantrasyonda katılması, banyodaki kolloidal maddelerin yüzeyinde indirgenmenin başlaması, banyonun indirgenmeyi hızlandıran iz elementlerini içermesi gibi nedenlerden dolayı banyo kararsızlaşabilir.

Kaplama çözeltisinde kolloidal, çok küçük tane boyutunda katı nikel ya da farklı metal çekirdeklerinin bulunması çökmenin en önemli sebebidir. Bu parçacıkların yüzey alanlarının fazla olması bu yüzeylerde çok hızlı şekilde indirgenmenin gerçekleşmesine ve banyonun bozulmasına neden olur.

Sodyum hipofosfit içeren banyolarda dengeleyici olarak tiyoüre gibi kükürtlü bileşikler, molibdat veya iyodat gibi oksianyonlar ve kurşun, bizmut, kalay, kadmiyum gibi ağır metal iyonları, oleatlar ve bazı doymamış asitler gibi organik bileşikler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür ya da aminboran içeren banyolarda ise kurşun, selenyum, talyum gibi elementleri içeren bileşikler kullanılmaktadır.

Banyoya eklenen dengeleyici miktarı çok önemlidir. Çok düşük oranlarda kullanılan bazı dengeleyiciler kaplama hızını ve/veya kaplamanın parlaklığını arttırıcı yönde etki yapabilir. Özellikle metal ve sülfür bileşikleri iç gerilmeleri ve poroziteyi arttırıcı etki yaratabilir ve bu da kaplamanın korozyon ve aşınma direncini düşürür. Bazı durumlarda dengeleyici etkisiyle banyoda gerçekleşen reaksiyonlar tamamen durabilir [26].

3.1.6. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, kaplama banyosu çözeltisinin yüzey gerilimini düşüren ıslatma etkisini arttırmak için kullanılır. Kaplama banyosunda yüzey aktif maddelerin yeterli kullanımı, kaplama maddesinin düzgün bir şekilde yayılmasını kolaylaştırır ve ilişkili çözelti molekülleri veya bir çözelti ile bir katı yüzeyi arasındaki ara yüzey gerilimini azaltır [20].

Alkoller, sülfonatlar, yağ asidi sülfonatları ve etilen oksit türevleri yüzey aktif madde olarak kullanılabilir. Yüzey aktif maddelerin Ni-P kaplama banyolarında kullanımıyla ilgili birçok çalışma mevcutken Ni-B banyosunda kullanımına genellikle ihtiyaç duyulmaz [31,32].

3.1.7. Tamponlayıcılar

Banyo reaksiyonları sırasında oluşan hidrojen iyonları nedeniyle çözeltinin asitlik derecesi artar. Kaplama banyolarının pH değeri, kaplama işlemi için son derece önemli bir parametredir. Örneğin; indirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanılan banyolarda pH değerinin 12-14 aralığında olması gerekir. Bu koşullar sağlanamazsa pH'nin düşmesi çözeltideki NaBH_4 hidrolizine neden olur ve kaplama işlemi sonlanır.

Kompleks oluşturu kimyasallar pH'yi sabit tutma yönünde etki gösterirler ancak bazı durumlarda banyoya hidroksitler, amonyak ya da karbonatların ilavesi ile pH'nin kontrolü sağlanır [12,32].

3.1.8. Enerji

Akımsız nikel kaplama gibi katalitik reaksiyonlar devam etmek için enerjiye gereksinim duymaktadır. Bu enerji, ısı formunda sağlanır. Sıcaklık, kaplama banyosunun enerji (ısı) içeriğinin bir ölçüsüdür. Kaplama banyosuna eklenen enerji, diğer kimyasallar gibi banyo değişkeni olarak düşünülür.

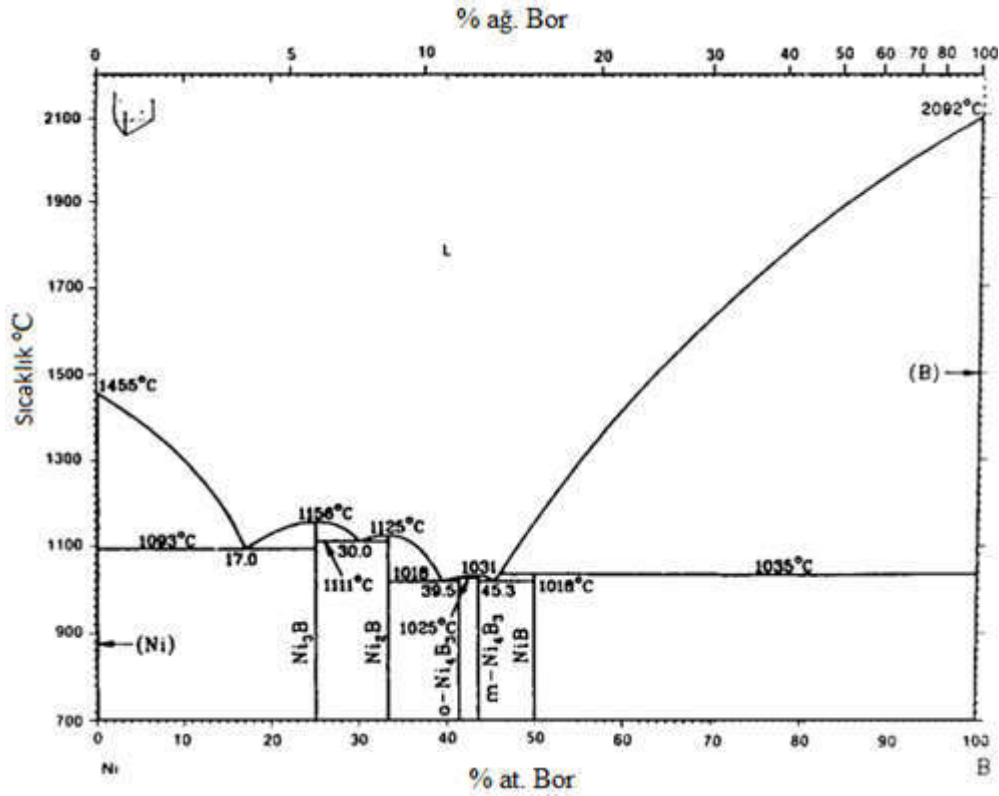
Akımsız nikel banyolarında enerji miktarı birikim oranını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kaplama oranı, 65°C'nin altındaki sıcaklıklarda düşüktür ve sıcaklıktaki artışla birlikte artar. Bu hemen hemen tüm sistemler için geçerlidir. Genellikle, çalışma sıcaklığı yaklaşık 90°C'dir, bunun üstünde banyo kararsız olma eğilimindedir [27].

4. AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ

Bor içerikli kaplamalar üstün özellikleri nedeniyle uzun zamandır araştırılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamalarda daha önce de belirtildiği gibi sodyum borhidrür veya aminboran gibi bor içerikli indirgeyiciler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür indirgeme oranı aminboran ve sodyum hipofosfitten daha yüksektir. Aynı reaksiyon için sodyum hipofosfit ile sağlanabilen iki elektrona karşılık, bazı metallerin indirgenmesi için sekiz elektron sağlayabilmektedir. Yüksek indirgeme verimliliğinin yanı sıra, sodyum borhidrür kullanılan banyolar, maliyet etkinliği açısından dimetil aminboran bazlı banyolara tercih edilmektedir. Bununla birlikte borhidrür iyonları, asit veya nötr çözeltilerde kolayca hidrolize olur ve kaplama banyosunda nikel iyonlarının varlığında kendiliğinden nikel borür üretir. Banyo çözeltisinin kendiliğinden ayrışmasını önlemek ve çalışma maliyetini düşürmek için pH' nin kontrolü önemlidir [16,33,34].

İndirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanılan akımsız nikel kaplamaların özellikleri genellikle diğer bor bileşikleriyle veya sodyum hipofosfitle indirgenen kaplamalara göre daha üstün özellikler göstermektedir. Bu kaplamaların başlıca avantajları, yüksek sertliği ve aşınma direncidir [34,35].

Akımsız Ni-B kaplamalar aşırı doymuş ve yarı kararlı alaşımlardır. Nikel bor faz diyagramı incelendiğinde çevre sıcaklıklarında nikel içinde borun katı halde çözünürlüğünün olmadığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak kaplamaların Ni_3B bileşimini içermesi beklense de kaplama süresince karşılaşılan ortam koşulları bu bileşiklerin oluşmasını engeller. Yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısından dolayı, her nikel atomunun 12 adet komşusu bulunmaktadır. Kaplama sırasındaki yapıda borun tutulması bu atom düzeninin (yüzey merkezli kübik) geniş yüzeylere yayılmasını imkansız hale getirmektedir. Eğer bu yapı yeterince korunamazsa kaplama amorf yapıda olacaktır. Şekil 4.1'de Ni-B faz diyagramı görülmektedir [12,27].



Şekil 4.1. Ni-B faz diyagramı [27]

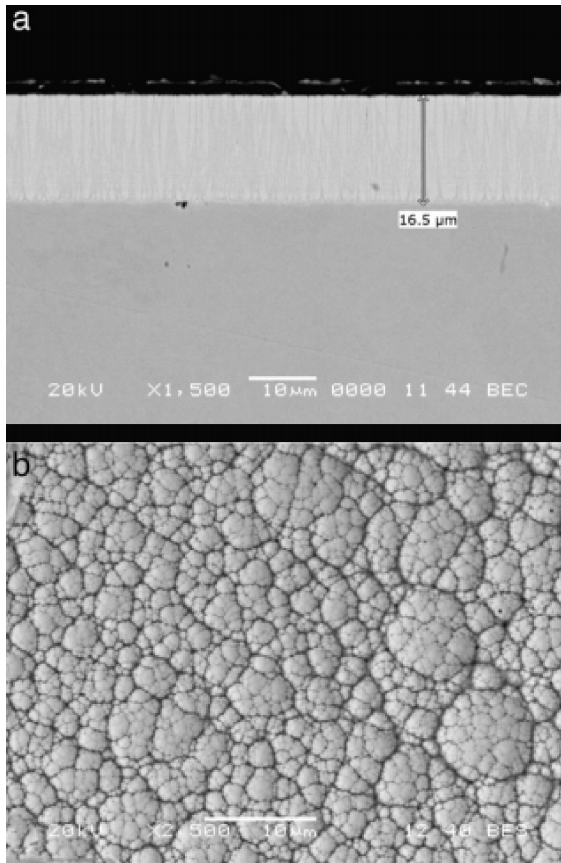
İndirgeyici olarak bor bileşiklerinin kullanıldığı akımsız Ni-B kaplamaların yapısında bulunan bor miktarı uygulamaya bağlı olarak %1-10 arasında değişmektedir. Aminboran kullanılan banyolarda % 0,2-4 arasında, NaBH₄ kullanılan banyolarda ise % 4-10 arasında B içeren kaplamalar elde edilir. Eğer kaplamada ağırlıkça %2 den daha az B varsa kaplamanın mikroyapısı kolonsal yapıda mikrokristalin, bor içeriği ağırlıkça % 2-6 arasındaysa kaplama amorf ile mikrokristalin karışımı bir faz ve kaplamada %6'dan fazla B varsa kaplama amorf yapıda olmaktadır [27,36,37].

Ağırlıkça %5 bor içeren kaplamaların sünekliği yüksek fosforlu kaplamaların yaklaşık beşte biridir. İndirgeyici olarak NaBH₄ kullanılarak üretilen kaplamalar %0,2 maksimum uzama değerlerine ulaşmaktadır. Ni-B ve Ni-P alaşımlarının yoğunlukları aynı metal konsantrasyonunda birbirlerine çok yakındır. İndirgeyici olarak NaBH₄ kullanılan banyolarda NaH₂PO₂ indirgediği kaplamalardan farklı olarak ısıtılmanın süneklik ve yoğunluk üzerindeki etkisi çok düşüktür. Farklı indirgeyicilerle üretilen kaplamaların ergime noktaları karşılaştırıldığında ise “Sodyum borhidrür T_{erg}=1080°C” ve “DMAB T_{erg}=1350-1390°C” dir. Ni-B kaplamaların ergime noktaları Ni-P (890°C) kaplamalara göre daha yüksektir [12,38].

Sodyum borhidrürün yükseltgenmesi sonucunda bor, kaplama yapısına geçmektedir. Kaplama banyosunda bu reaksiyonların kinetiğini hem sodyum borhidrür derişimi hem de diğer bileşenlerin (kompleks yapıcı ajan, dengeleyici) derişimleri ile kaplama parametreleri (sıcaklık, pH) etkilemektedir [39].

Akımsız Ni-B kaplamalara kaplama kesitinden bakıldığında kolonsal bir yapıya sahip olduğu görülür. Kaplamanın kolonsal büyümesi yüzey morfolojisinin nodüler yapıda olmasına öncülük eder. Banyodaki sodyum borhidrür konsantrasyonundaki artış oluşan nodüllerin boyutunu artırmaktadır [40,41].

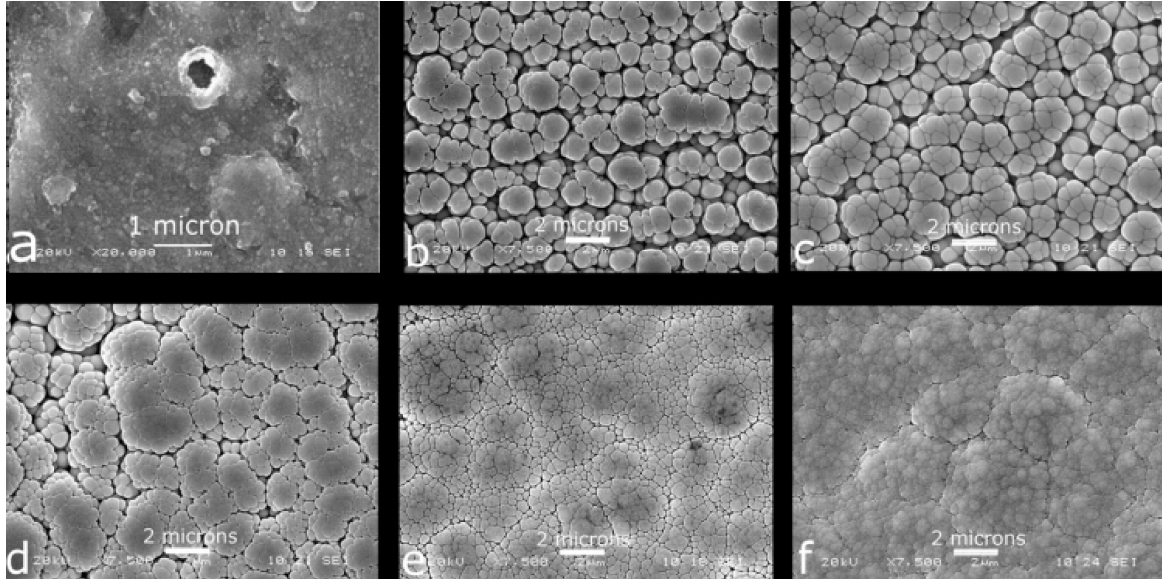
Ni-B kaplamaların tipik morfolojik özelliği olan karnabahar yapısı, yüzeyin temas alanını büyük oranda azaltır ve kaplamalara yağlayıcılık özelliği kazandırır. Buna bağlı olarak kaplamaların aşınma dirençleri yükselir [42,43].



Resim 4.1. Akımsız Ni-B kaplamanın (a) kesit ve (b) yüzey yapısı SEM görüntüsü [41]

Akımsız Ni-B kaplama prosesinin daldırma süresine göre farklı adımları aşağıdaki gibi özetlenebilir [31,44];

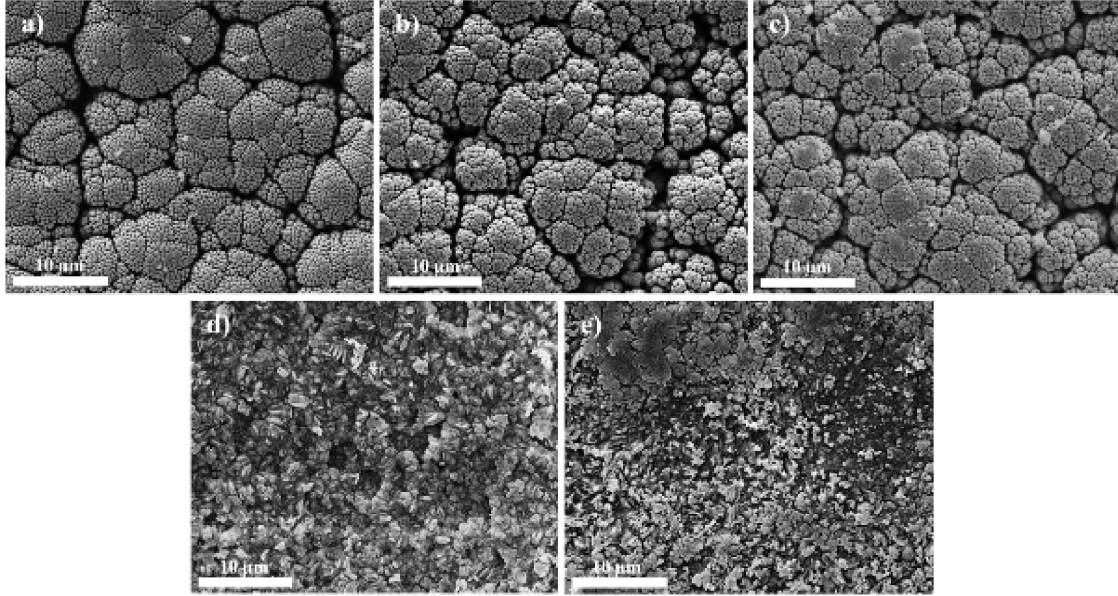
1. Kaplamanın ilk periyodunda az miktarda nikel, altlık yüzeyinde birikir fakat bu periyotta nodül oluşumu görülmez.
2. Altlık yüzeyinde ince bir sürekli tabaka oluşur.
3. Yüzeyde nodüller oluşur.
4. Oluşan tabaka kompaktlaşmaya başlar.
5. Tabakadaki çeşitli noktalarda bulunan fazlar çekirdeklenir ve kolonlar arası boşluklar neredeyse tamamen dolar.



Resim 4.2. Yumuşak çeliğin (St-37) farklı daldırma sürelerinde oluşan SEM yüzey görüntüleri. (a) 15 sn, (b) 4 dk, (c) 7 dk, (d) 10 dk, (e) 30 dk, (f) 60 dk. [44]

Kaplama sonrası ısıtıl işlem uygulaması, mikroyapı ve mekanik özelliklerde değişimlere neden olmaktadır. Borun doygun olduğu kaplamalara 250°C'nin üzerinde ısıtıl işlem uygulandığında Ni-B fazı oluşmaya başlamaktadır. 370°C-380°C' nin üzerinde kaplama tamamen kristal yapıya geçmektedir. Sıcaklık 400°C'den düşükken kaplamada Ni₃B yapısı, 400°C üstü sıcaklıklarda Ni₂B ve Ni₇B₃ yapıları oluşabilmektedir. Genel olarak ısıtıl işlem yapılmış kaplamaların yapısı Ni₃B ve % 10 kristal nikel ile dengeleyici olarak kullanılan kimyasalı (Ta, Pb) içerir [12,39].

Yapılan bir çalışma sonucu Ni-B kaplamaların 550°C üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmasıyla kaplama yüzeyinin nodüler bir yapıdan pulsu bir yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Resim 4.3'te farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş Ni-B kaplamaların SEM görüntüleri verilmiştir [45].



Resim 4.3. Ni-B kaplanmış yüzeylerin morfolojik değişimlerini gösteren SEM görüntüleri. (a) ısıtılma işlemi görmemiş, (b) 250°C, (c) 400°C, (d) 550°C ve (e) 700°C'de 3 saat boyunca işlem görmüş [45]

Sodyum borhidrür ile indirgenen ısıtılmamış Ni-B kaplamaların mikrosertliği genel olarak 650 HV₁₀₀ den 750 HV₁₀₀ ye kadar değişmekte olsa da farklı banyo parametreleriyle daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılan çalışmalar bulunmaktadır. Kaplama sertliğini artıran en önemli sebeplerden biri yapıya geçen bor miktarıdır. Kaplama sertliği bor miktarıyla artsa da bu artış lineer değildir ve çok yüksek bor miktarlarında sertlik sabitlenmektedir [37,38].

İnert gaz atmosferinde 350-400°C'de ısıtılma işlemi uygulandığında mikrosertlik değeri 1200 HV₁₀₀ kadar çıkmaktadır. 200-300°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan uzun süreli ısıtılma işlemlerinden sonra (30-40 hafta), kaplamalarda 1700 ile 2000 HV₁₀₀ arasında sertlik değerleri elde edilebilir. Bu düşük sıcaklıkta yapılan işlemler, nikel borürün daha ince dağılımına ve kaplamada demir borürlerin oluşmasına neden olur. ısıtılma işleminden sonra, akımsız Ni-B kaplamaların aşınma direnci, sert krom kaplamaların aşınma direncinin

üzerine çıkabilmektedir. Yapılan çalışmalarda kristalizasyon ile yapıda oluşan mikro çatlakların da kaplama sertliğine pozitif etki yaptığı belirlenmiştir [37,39,46].

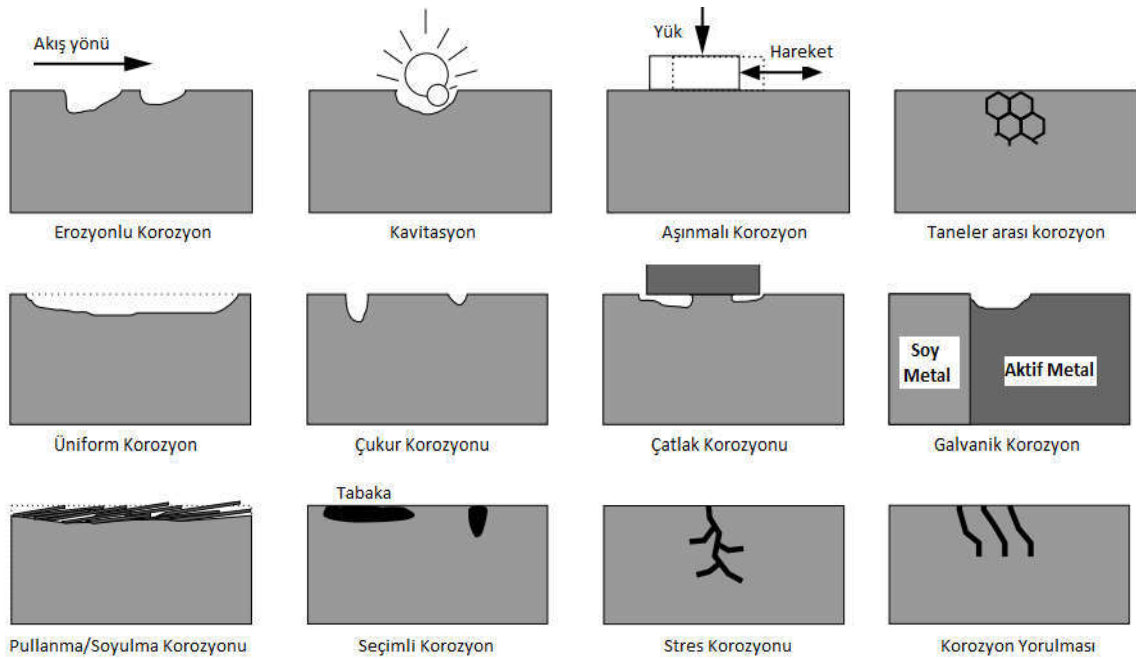
Akımsız Ni-B kaplamaların korozyon direnci; kaplamada bulunan bor oranına, nikel tabakasının kalınlığına, ön yüzey hazırlama ve kaplama sonrası işlemlere bağlıdır. Kaplamadaki bor oranı değiştikçe korozyon direnci de değişir. Oksit meydana getiren asitler dışında birçok organik ve inorganik kimyasallara karşı dayanıklıdır. Özellikle nötr ve alkali ortamlara karşı direnci çok yüksektir. Isıl işlem, sertlik gibi özellikleri etkilerken kaplamanın korozyon özelliklerini de etkilemektedir. Isıl işlem sonrası kaplamanın bor oranı azalır ve amorf özelliğini kaybeder. Yapıda meydana gelen çekme ve büzülmeden dolayı amorf yapı mikro çatlaklar içeren bir yapıya dönüşür [39,47].

5. KOROZYON

Korozyon; genel anlamda maddelerin, özel olarak ise metal ve alaşımların çevresel etkilerle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu aşınmasına denir. Metallerin çoğu su ve atmosfer etkisine dayanıklı değildir ve atmosferik koşullarda bile korozyona uğrayabilir. Mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiğidir ve metalurjik proseslerle metal haline getirilebilir ancak bu metallerin çoğu stabil değildir. Uygun bir ortamın bulunması durumunda üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek, minimum enerji taşıyan stabil bileşikler haline dönme eğilimindedirler. Buna bağlı olarak bazı soy metaller hariç bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrar [48,49].

5.1. Korozyon Çeşitleri

Farklı çalışma şartlarındaki korozyon olayları birbirinden ayrılmaktadır. Korozyonun hangi şekilde gerçekleştiğinin belirlenmesi korozyonun önlenmesinde büyük önem taşır [48].



Şekil 5.1. Genel olarak korozyon çeşitleri [50]

5.1.1. Homojen dağılımlı (Üniform) korozyon

Korozyonun en bilinen şeklidir ve en yaygın korozyon türüdür. Malzeme yüzeyinin her bölgesinde ilerleme hızı aynıdır. Homojen dağılımın nedeni olarak anodik ve katodik bölgelerin sürekli olarak yer değiştirmeleri ve ortamın yüzeyin her noktasına aynı hızda ulaşması gösterilebilir. Ancak bazı iç yapısal değişimler sonucu, tanelere kıyasla çok daha küçük boyutta olan tane sınırı bölgeleri anodik karakter göstererek çok daha hızlı çözünebilirler. Bu durumda üniform korozyon koşulları sağlanamamış olur.

Üniform korozyon hızı, birim zamanda birim yüzey alanına düşen ağırlık kaybı veya ortalama kalınlık azalması olarak gösterilebilir. Korozyon hızının hesaplanmasında korozyonun homojen şekilde ilerlediği kabul edilir.

Üniform korozyonun dışındaki korozyon çeşitlerinde yüzeyin bazı bölgelerinde korozyon hızı çok daha yüksek değerlere ulaşır ve buna bağlı olarak o bölgeler beklenenden çok daha önce delinir veya kırılır [48,51].

5.1.2. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinde delik ya da çukurlar oluşturarak ilerleyen korozyon türüdür. Çukur korozyonunda anot ve katot bölgeleri birbirlerinden tamamen ayrıdır. Yüzeyin bir noktasında oluşan çukurun içindeki dar bir bölge anot olarak davranır. Katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur zamanla büyür ve malzemenin kısa sürede delinmesine sebep olur [48,51].

5.1.3. Galvanik korozyon

Birbirleriyle teması olan farklı metal ya da alaşımların aynı ortamda bulunmaları halinde oluşan korozyona denir. İletken bir ortamda bulunan iki farklı metal arasında genellikle bir potansiyel farkı mevcuttur. Bu metaller aralarında akım geçişine müsait bir ortam içinde bulunuyorsa aralarında elektron akışı meydana gelir ve buna bağlı olarak metallerden daha soy olanı katot, aktif olanı ise anot olarak davranır. Bu tip korozyonda katot olarak davranan metal ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar [48,49,51].

5.1.4. Çatlak korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan yarık, çatlak veya aralıklar içinde ya da bu yüzeydeki örtülmüş bölgelerde şiddetli yerel korozyon olur. Çatlak korozyonu genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler, yüzeydeki birikintiler (kum, kil, korozyon ürünleri vb.), cıvata ve perçin başlarının aralıklarında görülmektedir. Çözeltinin durgun halde kaldığı bu bölgelere oksijen transferi güçleşir. Sonuç olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olarak davranır [48,49,51].

5.1.5. Taneler arası korozyon

Korozyon olayının tane sınırları boyunca yoğunlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu bölgelerde metallere göre daha küçük derişimlerde bulunur ve tane sınırları korozyon için uygun bir ortam oluşturur.

Taneler arası korozyon, bir katı çözelti içerisinde bir fazın çökmesi sonucunda meydana gelir. Bu tip korozyon özellikle “östenitik paslanmaz çelikler” ve “ısıtıl işlem uygulanmış Al alaşımları”nda görülür [48,51].

5.1.6. Erozyonlu korozyon

Bir metal ile ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına denilmektedir. Bu hareket genellikle hızlıdır ve buna bağılı olarak mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi söz konusudur.

Erozyonlu korozyonda metal, yüzeyden iyon olarak çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur ve bu korozyon ürünleri de mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Pasifleşme özelliğine sahip olan metaller erozyonlu korozyona daha duyarlıdır [49].

5.1.7. Kaviteasyon

Kaviteasyon, erozyonlu korozyonun özel bir türüdür. Akışkan bir ortam da buhar kabarcığı ya da gaz bulunması durumunda bu basınçlı gazlar metal yüzeyi üzerinde bulunan bir engel nedeniyle patlar ve bölgesel hasarlar oluşturabilir.

Kaviteasyon iki basamaklı bir süreçtir. Yüksek hızlı akışkanların, metal yüzeyine yakın bölgelerde basıncın düşmesi sonucu başlayan buharlaşma kaviteasyonun ilk basamağını oluşturur. Akışkan ile metal ara yüzeyinde artan buhar kabarcıkları büyüyerek sürüklendikten sonra basıncın ve hızın yüksek olduğu bölgelere ulaşırlar. Kabarcıklar yüksek basıncın etkisiyle patlayarak şok dalgaları üretirler. Bu dalgaların yüzeye çarpması sonucu oluşan gerilimler metal ve alaşımların büyük bölümünün akma sınırından daha yüksek değerlerdedir. Çarpma noktalarında metal plastik deformasyona uğrar [48,51].

Kaviteasyonu artıran etkenler biri kabarcıkların çarptığı noktalardaki koruyucu tabakaların yer yer uzaklaşmasıdır. Bu noktalarda pasifliğini kaybeden metal çözünmeye başlar. Koruyucu yüzey tabakasının zarar gördüğü noktalar kabarcıkların oluşması ve patlaması için seçimli bölgeler haline gelir. Kaviteasyon genellikle hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde görülür [48,51].

5.1.8. Seçimli korozyon

Alaşımlarda, belirli bir metal veya fazın korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşmaktadır. Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirinden uzak olan metal ya da bileşiklerden oluşan alaşımlarda bu tip korozyona daha fazla rastlanır [51].

5.1.9. Aşınmalı korozyon

Birbirleriyle temas halinde ve yük altında bulunan iki malzeme arasında titreşim ve sürtünme hareketi ile oluşan aşınmaya denilmektedir. Bu tür korozyonun gerçekleşmesi için iki farklı teori bulunmaktadır. Bunlardan biri; metal yüzeylerinin birbirlerine sürtünmesi sonucu malzemeden ayrılan küçük metal parçaların daha kolay oksitlenir ve buna bağlı olarak korozyona uğrar. Diğer teori ise metal oksijen ile temas ettiğinde ince bir oksit film tabakası oluşur ve sürtünme sonucu bu oksit filmi kazınarak uzaklaştırılır. Film

tabakası uzaklaştırılmış olduğundan metal yüzeyi parlak bir hal alır korozyona direnci düşer.

Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Aşınmalı korozyonun oluşması için ortamda suyun bulunmasına gerek yoktur [48,49].

5.1.10. Stres korozyonu

Korozif ortamda bulunan makine parçaları ve metalik yapıların çoğu mekanik bir gerilim altındadır. Bu gerilim metalin çatlayarak kırılmasını kolaylaştır. Metal yüzeyindeki çukur ya da çatlaklar gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal şartlarda korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu halde, stres altında iken bu tabaka oluşamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin korozyona uğrayan bölgelerden çatlamasına neden olur [48,49].

5.1.11. Yorulmalı korozyon

Yorulma, periyodik olarak yinelenen bir gerilim altında bir metalin kırılma eğilimi olarak tanımlanabilir. Bir metal yorulma nedeniyle normalde olduğundan daha düşük gerilme kuvvetlerinin etkisi ile çatlayabilmektedir. Aynı anda hem yorulma hem de korozyona maruz kalan metal çok daha kısa sürede çatlar [48,49].

5.1.12. Hidrojen hasarları

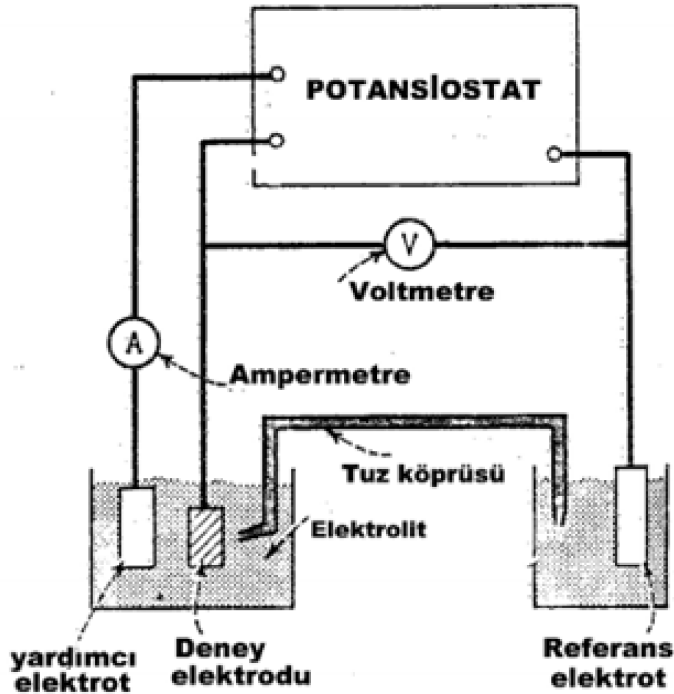
Korozyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ya da katodik koruma uygulamalarında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur ve atomlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Bu atomlardan bir kısmı hidrojen molekülü halinde atmosfere karışırken bir kısmı da, metal bünyesine nüfuz ederek boşluklara yerleşir. Metal bünyesindeki hidrojen atomları da daha sonra molekül haline gelerek hacim artışlarına neden olur. Molekül halindeki hidrojen atomları difüzyon özelliklerini kaybeder ve bu nedenle yerleştikleri metal boşluklarında zamanla basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur [48,49,51].

5.2. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozyon hızı, ilk zamanlar sadece “Ağırlık kaybı yöntemi” ile belirlenmiştir. Bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi çok uzun sürmekte ve ortalama bir hız vermektedir. Elektrokimyasal yöntemlerin gelişmesi sonucu “Polarizasyon eğrileri” yardımıyla korozyon hızı belirlenmeye başlanmıştır. Elektrolit içindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, “Potansiyostatik” veya “Galvanostatik yöntem” ile belirlenmektedir [48].

5.2.1. Potansiyostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerini elde etmek için genel olarak “Potansiyostatik yöntem” kullanılmaktadır. Bu yöntemde elektrot, sabit potansiyelde tutulmakta ve buna karşılık gelen akım değerleri belirlenmektedir. Elektrota uygulanan potansiyeli yavaşça değiştirerek belli bir tarama hızında akım ölçümü yapılan “Potansiyodinamik yöntem” de aynı amaçla kullanılmaktadır [48,49,51].



Şekil 5.2. Potansiyostatik yöntem ile korozyon hızı tayin düzeneği [48]

5.2.2. Galvanostatik yöntem

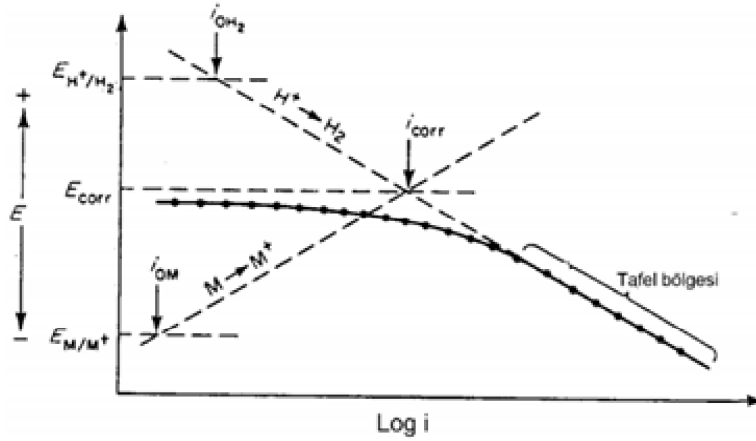
Galvanostatik yöntem, iki ya da üç elektrot yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde çalışma elektrotu, yardımcı elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç farklı elektrot bulunur. İnert bir yardımcı elektrot ile çalışma elektrotuna anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Uygulanan sabit akım altında belli bir süre beklenerek referans elektrota karşı elektrot potansiyeli ölçülür. Daha sonra bir reosta yardımıyla elektroda uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden belirlenir. İki elektrot yönteminde ise birbiriyle aynı iki çalışma elektrotu kullanılır [48,49].

5.3. Korozyon Hızı Tayin Metotları

Metalin elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri kullanılabilir. Bu amaçla tafel ekstrapolasyon ve lineer polarizasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Ayrıca kimyasal olarak kütle azalması yöntemi, elektrokimyasal olarak ise elektrokimyasal impedans, harmonik analiz ve dinamik elektrokimyasal empedans yöntemi gibi yöntemler de korozyon hızı ölçümünde kullanılmaktadır [52].

5.3.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, uygulanan akım korozyon akımının yaklaşık on katını aştığı zaman kırılma gösterir ve daha sonra polarizasyon eğrilerinde “Tafel bölgesi” adı verilen lineer bölge başlar. Bu doğrunun eğimine “Tafel eğimi” adı verilir. Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, anodik ve katodik yönde korozyon potansiyelinden başlanarak çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı (korozyon akımı) belirlenir. Katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrotunun referans elektrota karşı ölçülen potansiyeli “Korozyon potansiyeli” olarak nitelendirilmektedir [48,52].

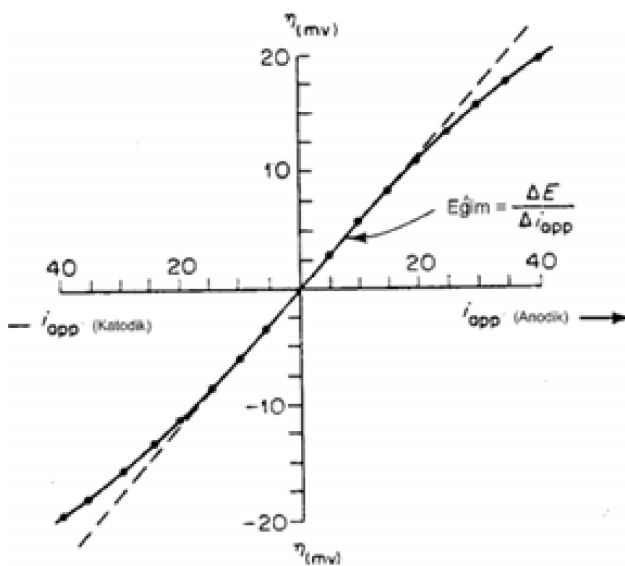


Şekil 5.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [48]

Şekil 5.3.'te katodik polarizasyon eğrisinin tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu görülmektedir. Teoride katodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi anodik polarizasyon eğrilerinde de doğrusal bir tafel bölgesinin bulunması gerekmektedir fakat anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideale uygun olmayabilmektedir [48,52].

5.3.2. Lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrileri, korozyon potansiyelinin ± 10 mV sınırlarında uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir.



Şekil 5.4. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon [48]

“Polarizasyon direnci ($R_p = \Delta E / \Delta I$)”, polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeli yakınında bulunan lineer bölgedeki eğimidir. Stern ve Geary tarafından geliştirilen aşağıdaki denklem korozyon hızının hesaplanması için kullanılmaktadır.

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.1)$$

Bu denklemde β_a anodik, β_c ise katodik tafel sabitleridir ve deneysel olarak bulunur. β_a ve β_c sabitleri ölçülemediğinde, her ikisi de 0,12 Volt kabul edilebilir. Bu değerler (5.1) denkleminde yerine konulursa korozyon hızının hesaplanması için (5.2) bağıntısı kullanılır [48].

$$i_{cor} = \frac{0,026}{R_p} \quad (5.2)$$

5.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi (EIS)

Korozyon hızının deneysel olarak belirlenmesinde kullanılan doğru akım yöntemlerine yapılan temel eleştiri, test sırasında çözünmekte olan metalin polarizasyonu sonucu korozyon potansiyelinden uzaklaşmasıdır. EIS yönteminde çözünen metal elektrot küçük genlikli potansiyel sinüsoidi gönderilerek uyarılır. Geniş bir frekans aralığını tarayarak gerçekleştirilen bu uygulamaya karşı elde edilen akım değerleri yorumlanarak korozyon hızı belirlenir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile test yapılacak metalin yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım, yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden doğru akım yöntemlerine göre daha doğru sonuç vermesi beklenir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir diğer üstünlüğüdür. Bu yöntem metal ve çözeltinin ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım empedansının ölçülmesine dayanmaktadır.

Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir elektronik eşdeğer devre tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılır. Bu yöntem ile Nyquist ve Bode eğrileri elde edilir [51,53].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, altlık olarak “Düşük karbonlu çelik (St-37)”, kaplama elemanları ve banyo bileşenleri olarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific $\geq 97\%$), $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (Merck $\geq 99\%$), NaBH_4 (Acros Organics $\geq 98\%$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) ve NaOH (Merck) kullanıldı.



Resim 6.1. Kullanılan hassas terazi ve kimyasallar

Kaplama işlemi yapılacak altlıklar 25x30x5 mm boyutlarında hazırlandı. Altlık olarak seçilen numunelerin yüzeylerinde bulunabilecek yağ, hidrokarbon, oksit, yabancı metaller gibi istenmeyen safsızlıkları gidermek ve kaplamanın yüzeye homojen şekilde dağılımını sağlamak için altlıkların yüzeyleri öncelikle 240, 400, 800 ve 1200 numaralı SiC zımpara kağıtları ile zımparalama ve 1 μm alümina solüsyonuyla keçe ile parlatma işlemlerinden geçirildi. Daha sonra asetonda temizleme, etanol ile temizleme, yağ alma, düşük derişimli nitrik asit içerisinde bekletme, etanol ile yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilerek altlık yüzeyinin kaplamaya hazır hale gelmesi sağlandı. Her işlem arasında saf su ile durulama işlemi yapıldı.

Kaplamaların kesit morfolojilerini ve kalınlıklarını belirlemek için kaplanmış numuneler kesilerek bakalite alındı ve zımparalama (240, 400, 800, 1200, 2500 numara), 1 μm alümina solüsyonu ile parlatma işlemleri sonrası ölçümleri yapıldı. Korozyon testleri için hazırlanan numunelere, farklı olarak korozyon hücresindeki çalışma elektrotunun bağlantı vidasıyla uyumlu vida dişi açıldı ve daha sonra bu numunelere kaplama işlemleri gerçekleştirildi.



Resim 6.2. Parlatılmış çelik numune örnekleri

6.2. Kaplama Banyosunda Kullanılan Kimyasallar ve Kullanım Amaçları

1. Nikel İyonları Kaynağı: Kaplamalarda nikel iyon kaynağı olarak nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanıldı.
2. Kompleks Oluşturucu: Banyo pH'sinin çok hızlı bir şekilde düşmesini ve reaksiyona hazır nikel iyonlarının çökmesini önlemek için “Etilen Diamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)” kullanıldı.
3. İndirgeyici: Kaplama esnasında nikelin sulu çözeltide kimyasal olarak indirgenmesini sağlamak için “sodyum borhidrür (NaBH_4)” kullanıldı.
4. Dengeleyici: Kaplama banyosunun kararlılığını sağlamak ve ayrışmasını engellemek için “kurşun (II) nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ” kullanıldı.
5. Alkali Kimyasal: İndirgeyici olarak NaBH_4 'ün kullanıldığı banyolar asidik ve nötr durumda kolayca ayrıştıkları için kaplama banyolarının alkali özellikte olması gerekmektedir. Kaplama banyosunda düşük pH dolayısıyla oluşabilecek ayrışmayı engellemek için “sodyum hidroksit (NaOH)” kullanıldı.

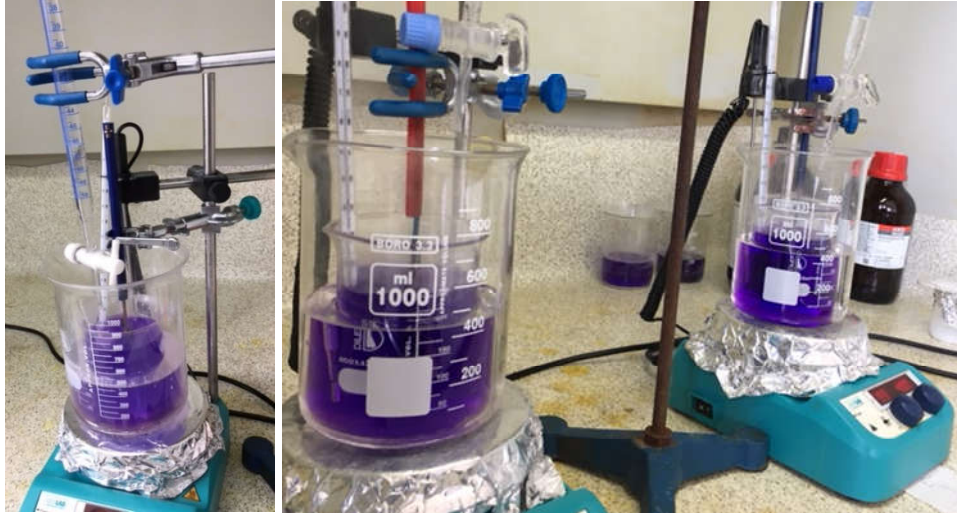
6.3. Akımsız Ni-B Kaplama Banyolarının Hazırlanması

Banyonun sıcaklığını istenilen seviyeye getirmek ayrıca çözelti hazırlama ve kaplama süresince banyonun karışmasını sağlamak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Banyoların hazırlanma işlemleri aşağıdaki gibi gerçekleştirildi.

1. Kaplama banyoları borosilikat cam beherde ve 250 ml olacak şekilde hazırlandı.
2. Metal iyon kaynağı “Nikel klorür heksahidrat” saf suyla karıştırılarak çözünmesi sağlandı.
3. Nikelin çözünmesiyle birlikte kompleks oluşturuçu olarak “Etilendiamin” eklendi ve karıştırılmaya devam edildi.
4. Banyo pH'sini ayarlamak için “Sodyum hidroksit” aşamalı olarak ana çözeltiye eklendi ve çözünmesi beklendi.
5. Sodyum hidroksitin çözünmesi sonrası kaplama banyosu ısıtılmaya başlandı.
6. Banyo sıcaklığı işlem sıcaklığına yaklaştığında dengeleyici olarak “Kurşun (II) nitrat” eklendi.
7. Banyo bileşenleri eklendikten sonra işlem sıcaklığına ulaşıldığında altlık banyoya daldırıldı.
8. Ayrı bir beherde çözünmesi sağlanan “Sodyum borhidrür” indirgeyici olarak banyoya eklendi, pH kontrolü yapıldı ve kaplama başlatıldı.



Resim 6.3. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaBH_4 çözeltilerinin hazırlanması



Resim 6.4. Ni-B kaplama banyoları

Akımsız Ni-B banyolarında indirgeyici konsantrasyonunun kaplama özelliklerine etkisinin belirlenmesi için altı farklı banyo hazırlandı.

0,5 g/L NaBH_4 içeren banyoda NiB1, 1 g/L'de NiB2, 1,5 g/L'de NiB3, 2 g/L'de NiB4, 3 g/L'de NiB5 ve 4 g/L'de NiB6 olarak adlandırılan kaplanmış numuneler üretildi. Farklı konsantrasyonlarda indirgeyici içeren akımsız Ni-B kaplama banyolarının bileşimleri ve parametreleri Çizelge 6.1'de görülmektedir.

Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan banyo bileşenleri ve parametreleri

Banyo Bileşenleri/ Parametreleri	NiB1	NiB2	NiB3	NiB4	NiB5	NiB6
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 g/L	20 g/L	20 g/L	20 g/L	20 g/L	20 g/L
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.016 g/L	0.016 g/L	0.016 g/L	0.016 g/L	0.016 g/L	0.016 g/L
NaOH	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L	90 g/L
NaBH_4	0,5 g/L	1 g/L	1,5 g/L	2 g/L	3 g/L	4 g/L
Sıcaklık	93 ± 1 °C	93 ± 1 °C	93 ± 1 °C	93 ± 1 °C	93 ± 1 °C	93 ± 1 °C
Karıştırma hızı	350 rpm	350 rpm	350 rpm	350 rpm	350 rpm	350 rpm
Süre	1 saat	1 saat	1 saat	1 saat	1 saat	1 saat
pH	13	13	13	13	13	13

6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

Banyo parametrelerinin, akımsız kaplama yöntemiyle üretilen kaplamaların özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla kaplamaların kesit ve yüzey morfolojileri incelendi, kalınlık ve sertlik ölçümleri, XRD ve ICP-MS analizleri ve korozyon testleri yapıldı. Bu verilerden yararlanılarak optimum kaplama parametreleri belirlenmeye çalışıldı.

6.4.1. Mikroyapı incelemeleri

Kaplamaların mikro yapısal analizleri için Sakarya Üniversitesi SARGEM Laboratuvarı bünyesindeki “FEI Quanta FEG 450 marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu” kullanılarak, üretilen kaplamaların yüzey morfolojileri incelendi.

Ayrıca kaplama kesiti incelemeleriyle kaplamaların büyüme mekanizmaları, kalınlıkları ve homojen dağılım sergileyip sergilemediği belirlendi. Ni-B kaplanan düşük karbonlu çelik (St37) numunelerin farklı büyütme oranlarında incelenen yüzey ve kesit görüntüleri içinden kaplamanın genelini temsil edebilecek bölgeler belirlendi.



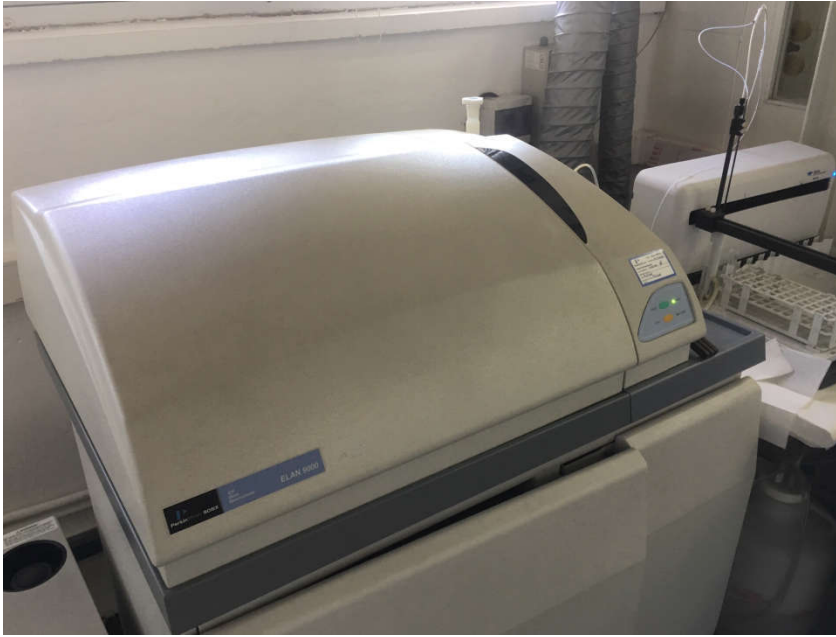
Resim 6.5. FEI Quanta FEG 450 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

6.4.2. XRD analizleri

Üretilen kaplamaların faz analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde ve “Rigaku X-Ray Diffractometer” cihazında gerçekleştirildi. Analizlerde dalga boyu 1.54 Å olan Cu K α X-ışını radyasyonu kullanıldı. 2°/dk. tarama hızında ve 2 θ =10°–90° arasında tarama yapıldı.

6.4.3. Kaplamaların kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi

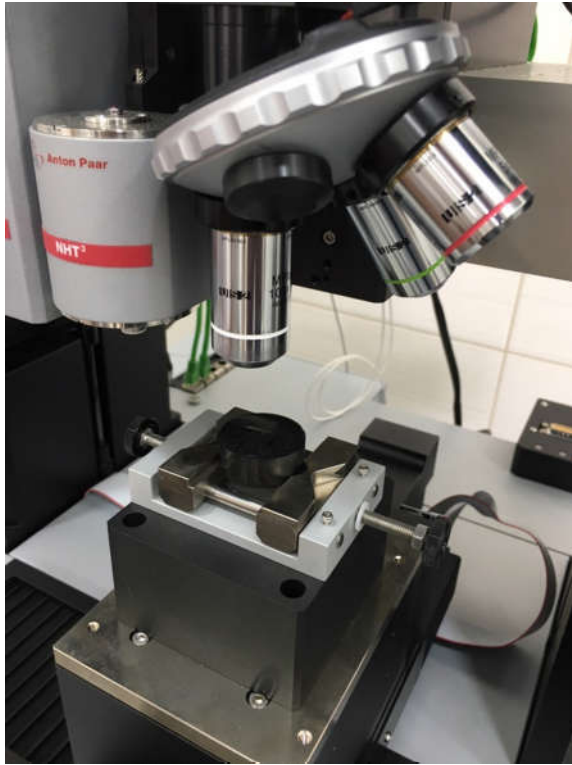
Farklı miktarlarda indirgeyici içeren banyolarda elde edilen Ni-B kaplamaların yapısındaki bor ve diğer elementlerin yüzdelerinin belirlenmesi için kaplamalar derişik nitrik asit (HNO₃) içerisinde çözüldü. Çözeltiye alınan kaplamaların içeriğinde bulunan elementlerin cihazın ölçüm aralığına düşürülmesi amacıyla çözelti belirli oranlarda saf su ile seyreltilti. Analizler Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü’nde bulunan “Perkin Elmer ICP-MS” cihazında gerçekleştirildi.



Resim 6.6. Perkin Elmer ICP-MS cihazı

6.4.4. Sertlik ölçümleri

Kaplamaların sertlik ölçümleri “Anton Paar Nanoindentasyon (NHT³)” cihazında gerçekleştirildi. Kaplama kesitinden alınan ölçümler için Berkovich tipi uç kullanıldı ve kaplamalara 10 sn boyunca 50 mN yük uygulandı. Kaplamaların farklı bölgelerinden alınan en az 5'er ölçümün ortalaması hesaplanarak sertlik değerleri belirlendi.

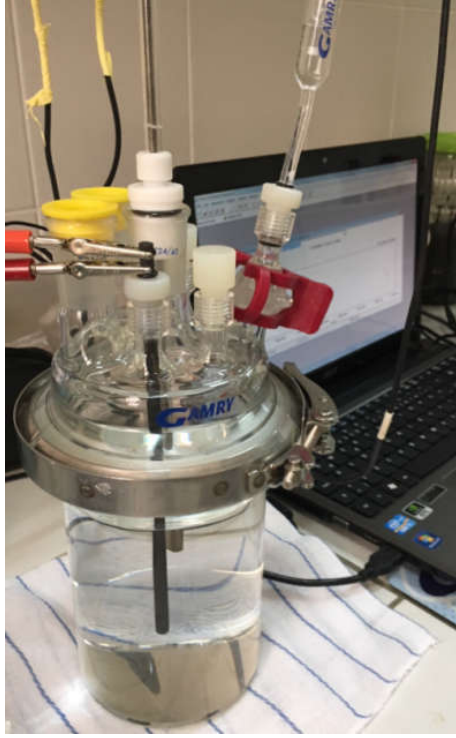


Resim 6.7. Anton Paar nanoindentasyon test cihazı

6.4.5. Korozyon testleri

Korozyon testleri, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü'nde ve “Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA Cihazı”nda gerçekleştirildi. Korozyon ortamı için destile su ile %3,5'lik NaCl çözeltisi hazırlandı. Çalışma elektrotu olarak farklı banyo parametrelerinde üretilen numuneler, karşıt elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak doygun kalomel kullanıldı. Tüm ölçümlerden önce kaplanan yüzey kararlı bir durum potansiyeli elde edilene kadar en az yarım saat açık devre koşullarına maruz bırakıldı.

Kaplamaların korozyon davranışları potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelendi ve Tafel ve Nyquist eğrileri elde edildi. Tafel eğrilerinden farklı kaplamalar için korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akımları (I_{cor}) belirlendi. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, oda sıcaklığında 1 mV/s tarama hızında -1,0 V ile +1,0 V potansiyeli taranarak yapıldı.



Resim 6.8. Testlerde kullanılan korozyon hücresi

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

7.1. Mikroyapı İncelemeleri

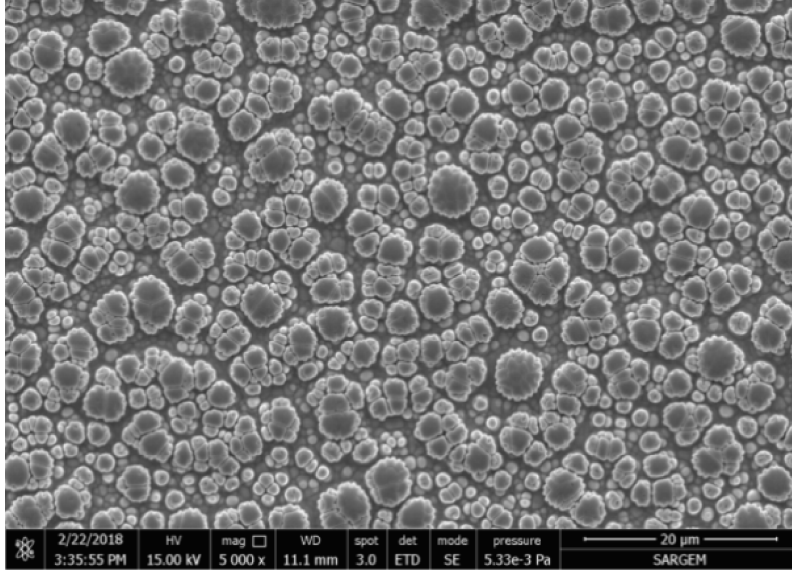
Akımsız kaplama yöntemiyle ve farklı oranlarda NaBH_4 kullanılarak üretilen Ni-B kaplamaların mikroyapısal karakterizasyonları için “FEI Quanta FEG 450 marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu” kullanıldı.

7.1.1. Kaplamaların yüzey incelemeleri

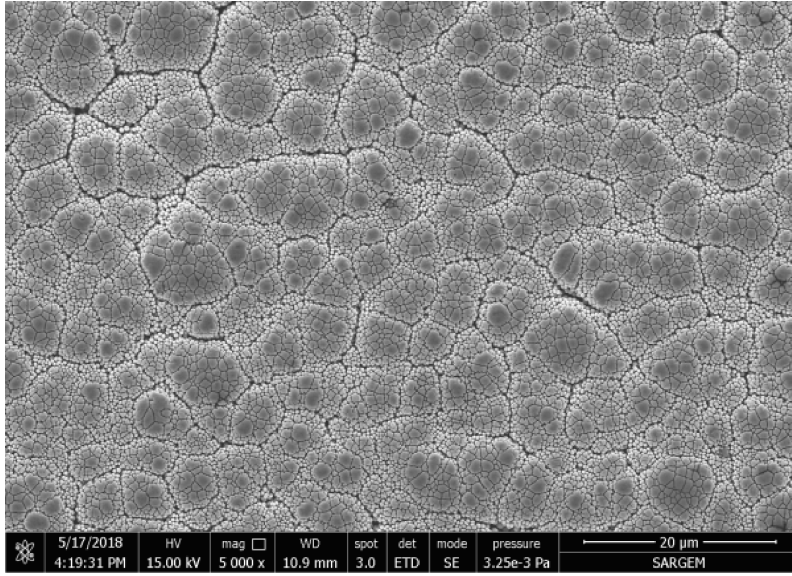
Ni-B kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde, indirgeyici oranına bağlı olarak kaplamaların yüzey morfolojisinde önemli farklılıkların olduğu göze çarpmaktadır. NiB1 ve NiB2 numunelerinin FESEM yüzey görüntüleri Resim 7.1 ve Resim 7.2’de verilmiştir.

0,5 g/L NaBH_4 içeren banyolardan elde edilen kaplamaların (NiB1) yüzeyinde farklı boyutlarda adacıklar olduğu gözlenirken, banyodaki NaBH_4 miktarı 1,0 g/L’ye (NiB2) yükseltildiğinde kaplama yüzeyinin Ni-B kaplamaların istenen morfolojik özelliği olan karnabahar benzeri yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Karnabahar yapıları birçok küresel tanenin birleşiminden oluşmakta ve bu yapı kaplamanın yüzey temas alanını azaltmaktadır. NiB2 numunesinin yüzeyindeki nodüller NiB1 numunesine göre çok daha kompakt bir yapı sergilemektedir.

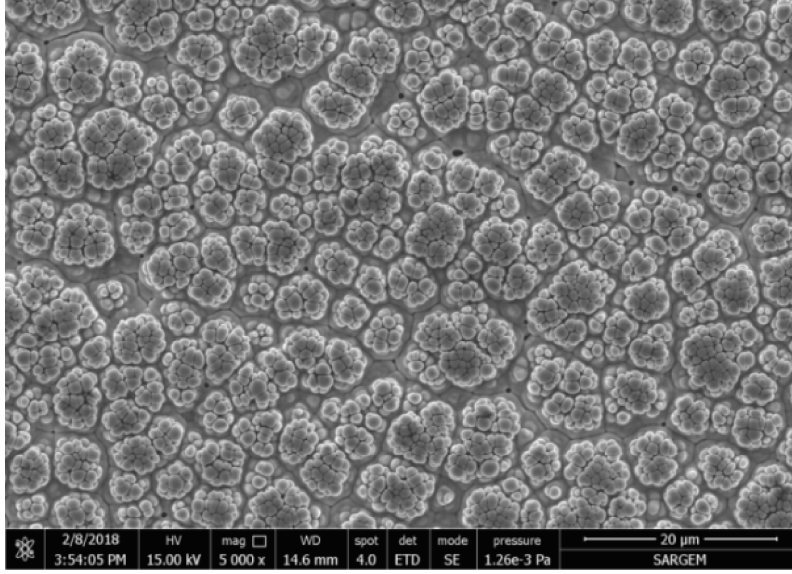


Resim 7.1. NiB1 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü

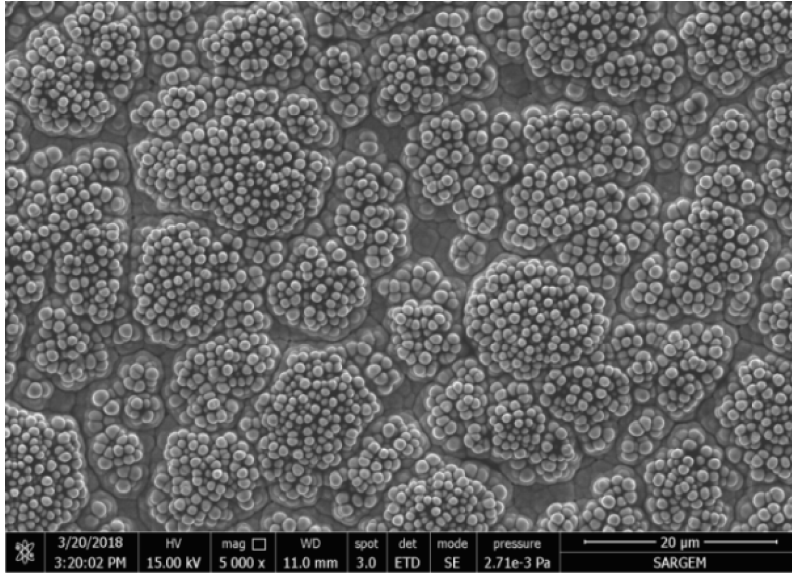


Resim 7.2. NiB2 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü

İndirgeyici miktarı 1,5 g/L (NiB3) ve 2 g/L (NiB4) olan kaplamalarda genel olarak karnabahar benzeri yapı kısmi olarak korunmakla birlikte NiB2 numunesinde görülen yumruların sıkı yapısının birbirinden ayrılmaya başladığı, özellikle NiB4 numunesinde oluşan yapıların daha iri yumrulardan oluştuğu gözlenmiştir. NiB3 ve NiB4 numunelerinin FESEM yüzey görüntüleri Resim 7.3 ve Resim 7.4'te verilmiştir.



Resim 7.3. NiB3 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü

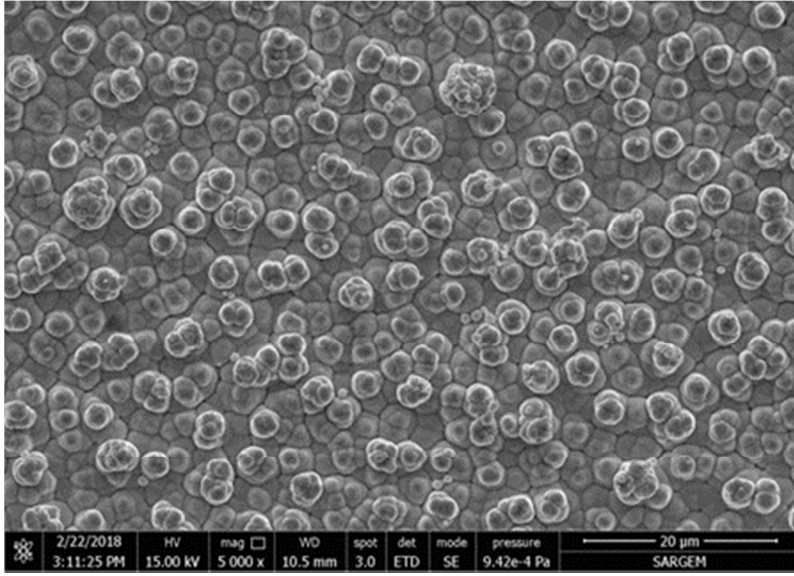


Resim 7.4. NiB4 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü

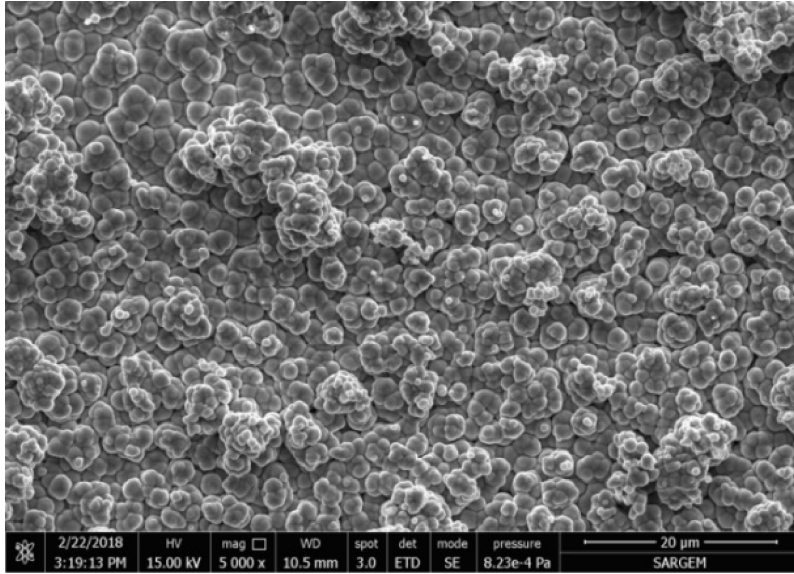
Daha yüksek oranlarda kullanılan indirgeyici miktarının etkilerine bakıldığında ise 3 g/L ve 4 g/L’ de kaplamaların (NiB5, NiB6) karnabahar benzeri yüzey yapısının bozulmaya başlayarak daha yoğun ve düzensiz bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Özellikle NiB6 numunesinin yüzeyindeki lokal bölgelerde kaplamanın topaklanmaya başladığı ve istenen yüzey yapısının bozulduğu belirlenmiştir.

NiB5 ve NiB6 numunelerinde gözlenen bu yapıların muhtemel nedeni bu kaplamaların üretildiği sırada banyonun dengesinin bozulması ve banyoda Ni_2B bileşiklerinin oluşması ve

altlık üzerine birikmeden çökmesi, Ni ve B'nin düzensiz bir mekanizmayla altlık üzerinde birikmesi olduğu değerlendirilmiştir. Bu banyolarda yapılan gözlemlerde gerçekleşen reaksiyonların daha hızlı ilerlediği ve buna bağlı olarak altlık üzerinde ikincil bir çekirdeklenmenin olmasıyla yüzeyde oluşan nodüler yapıların üst üste biriktiği görülmüştür. NiB5 ve NiB6 numunelerinin FE-SEM yüzey görüntüleri Resim 7.5 ve Resim 7.6'da verilmiştir.



Resim 7.5. NiB5 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü



Resim 7.6. NiB6 numunesinin FE-SEM yüzey görüntüsü

7.1.2. Kaplamaların kesit incelemeleri

Akımsız Ni-B kaplamanın kesitine bakıldığında kaplamanın büyüme mekanizmasından dolayı kolonsal bir yapı beklenmektedir. Kaplamalarda görülen karnabahar benzeri yapıların oluşma nedeni de bu büyüme mekanizmasıdır. Çalışma kapsamında üretilen kaplamaların kesit morfolojileri incelendiğinde genel anlamda kolonsal olarak büyüdüğü görülmekte ancak indirgeyici miktarından dolayı bazı yapısal farklılıklar göze çarpmaktadır.

NiB1, NiB2 ve NiB3 numunelerinde bahsedilen kolonsal yapının daha ince ve yoğun olduğu, indirgeyici konsantrasyonun artmasıyla birlikte kaplamalardaki kolonsal büyümenin yanında ikincil katman olarak nodüler bir büyümenin başladığı belirlenmiştir. Özellikle 2 g/L ve üzeri NaBH_4 içeren banyolardaki kaplamaların büyüme mekanizmasına bakıldığında kolonsal büyümenin yanında dentritik büyümelerin de başladığı ve reaksiyon hızından dolayı kaplama kesit görüntülerinden de anlaşıldığı üzere kolonlar arası porozitelerin oluştuğu görülmüştür.

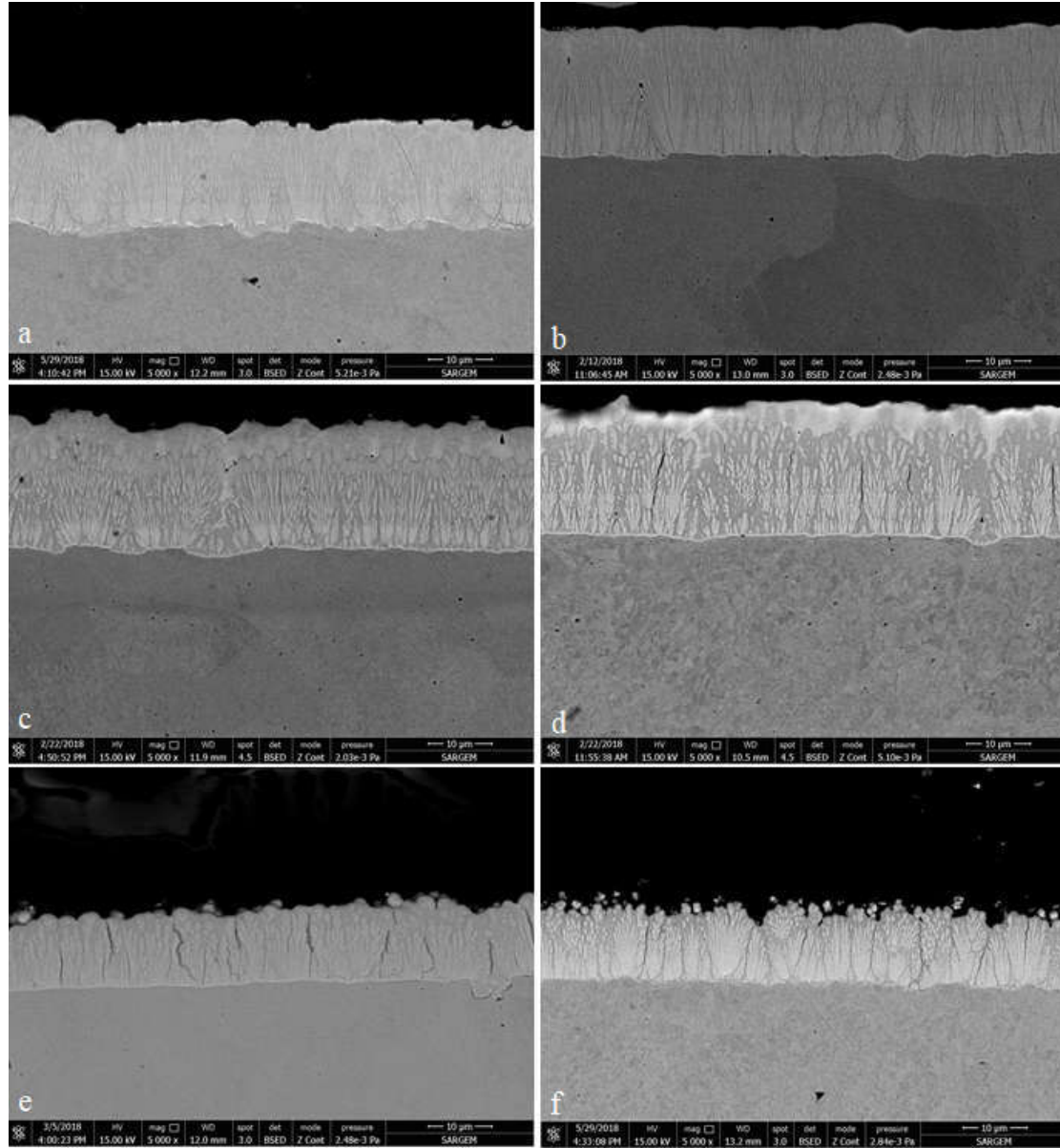
NiB5 ve NiB6 numunelerinin yüzeyindeki düzensizlikler kesit görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Yüksek indirgeyici konsantrasyonlarında kolonsal büyümenin bozulmaya başlaması yüzeydeki karnabahar benzeri yapının da bozulmasıyla sonuçlanmıştır.

Kesit görüntüleri yardımıyla belirlenen kaplama kalınlıklarına bakıldığında ise NiB1, NiB2, NiB3 ve NiB4 numunelerinde NiB5 ve NiB6 numunelerine göre daha uniform bir kaplamanın elde edildiği görülmektedir. NiB1 numunesinde kaplama kalınlığı $14 \pm 2 \mu\text{m}$ olarak ölçülürken, NiB2 numunesinde $21 \pm 1 \mu\text{m}$, NiB3 numunesinde $22 \pm 1 \mu\text{m}$ ve NiB4 numunesinde $18 \pm 1 \mu\text{m}$ ölçülmüştür.

NiB5 ve NiB6 numunelerinde ise banyo kararsızlığının kaplama kalınlığına yansıdığı ve hem üniform yapının bozulduğu hem de kaplama kalınlıklarının düştüğü belirlenmiştir. Ölçümlere göre NiB5 numunesinin kalınlığı $12 \pm 3 \mu\text{m}$ ve NiB6 numunesinde kalınlık $10 \pm 3 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

Tüm numunelerin kaplama kalınlıkları beraber değerlendirildiğinde indirgeyici miktarının ilk olarak kaplama kalınlığını artırdığı sonrasında ise büyüme mekanizmasının

bozulmasından dolayı kalınlıkların düşmeye başladığı belirlenmiştir. Resim 7.7’de üretilen Ni-B kaplamaların kesit görüntüleri görülmektedir.

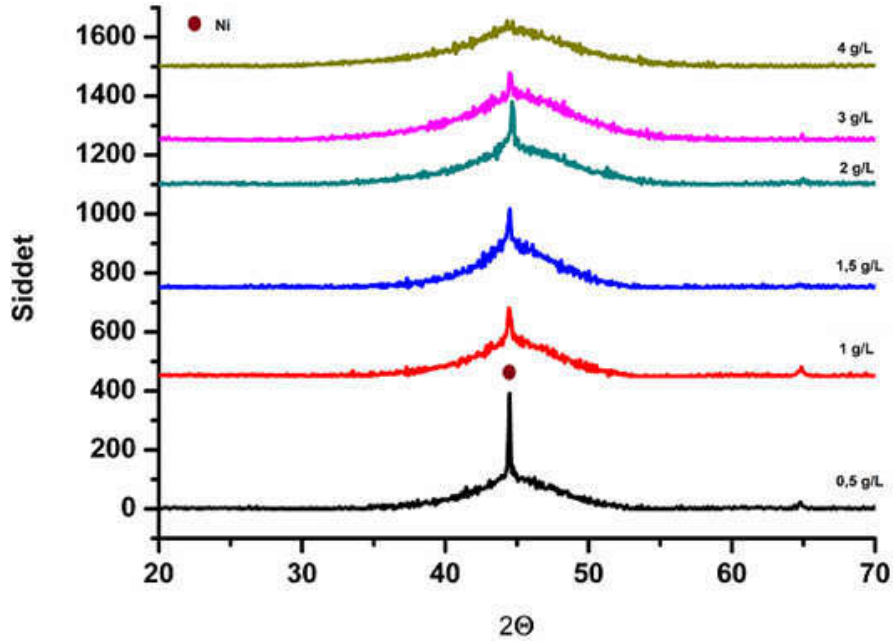


Resim 7.7. NiB1, b) NiB2, c) NiB3, d) NiB4, e) NiB5, f) NiB6 numunelerinin FE-SEM kesit görüntüleri

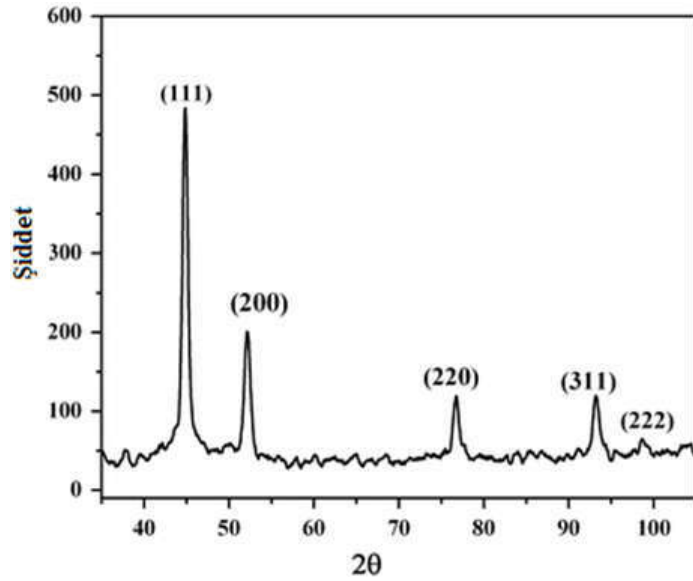
7.2. XRD İncelemeleri

XRD faz analizlerine göre kaplamaların yapısının indirgeyici konsantrasyonundan etkilendiği, kaplamaların mikrokristalin Ni ve amorf Ni-B fazlarının karışımından oluşan bir yapıya sahip olduğu ve kaplama yapısına geçen borun amorf faz oranını artırdığı analizlerde açıkça görülmüştür.

En şiddetli Ni piki NiB1 (0,5 g/L) numunesinde ölçülmüş, indirgeyici oranının yükselmesiyle Ni pikinin şiddeti de azalmıştır. Analiz sonuçları referans XRD eğrileriyle karşılaştırıldığında yüksek şiddetli Ni pikinin (111) doğrultusunda olduğu görülmüştür. Şekil 7.1’de üretilen kaplamaların XRD diyagramları görülmektedir. Ayrıca Şekil 7.2’de farklı düzlemdeki Ni fazlarının örnek XRD diyagramı verilmiştir.



Şekil 7.1. Kaplamaların XRD diyagramları



Şekil 7.2. Nikel XRD diyagramı örneği [54]

7.3. Kaplamaların Kimyasal Bileşimleri

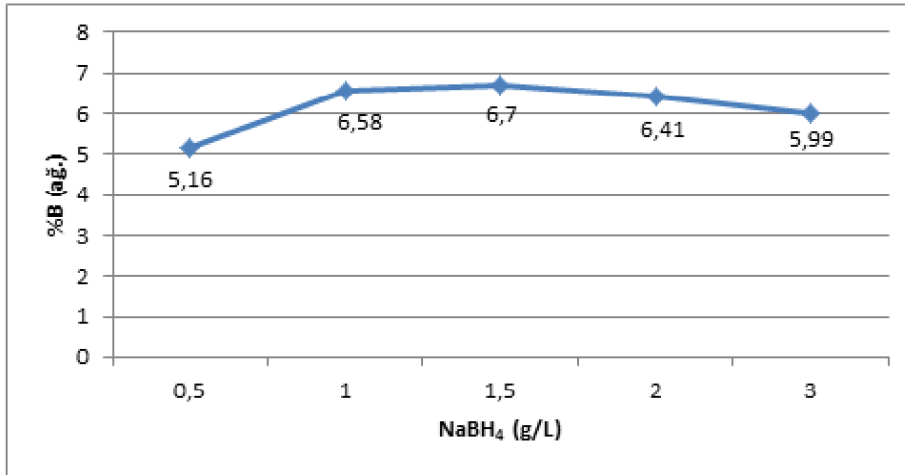
İndirgeyici konsantrasyonun kaplama yapısına geçen bor miktarıyla olan ilişkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen ICP-MS analizi sonuçları Şekil 7.3’ te verilmiştir.

Sonuçlara göre indirgeyici konsantrasyonu 0,5 g/L iken kaplama yapısına geçen bor miktarı %5,16 olarak belirlenmiş indirgeyici 1,0 g/L’ye yükseltildiğinde %6,58’ e ve 1,5 g/L konsantrasyonda ise bor miktarı, üretilen kaplamalar arasındaki en yüksek değer olan %6,70’ e ulaşmıştır.

Kaplama banyosundaki indirgeyici konsantrasyonu 2 g/L ve üzerine çıkarıldığında ise banyonun kararsızlaşmaya başlamasından dolayı kaplamaya geçen bor oranında da düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni altlık üzerinde birikmesi gereken iyonların banyo dengesinin bozulmaya başlamasıyla birlikte çözeltide istenmeyen reaksiyonların oluşması ve kaplama yapısına geçmeden bileşik halde (Ni_2B vb.) çökmeye başlamasıdır. Bu durum, kaplama yapısına geçen bor miktarının indirgeyici oranıyla paralel bir şekilde artmamasının nedeni olarak açıklamaktadır.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki akımsız nikel kaplamalarda kaplama yapısına metal iyonları ve indirgeyici olarak kullanılan kimyasal bileşenlerinin yanında banyoda dengeleyici olarak kullanılan kimyasala göre kurşun (Pb), talyum (Ta) gibi elementler geçebilmektedir [22, 28, 55].

Bu kapsamda kaplama banyolarında dengeleyici olarak kurşun (II) nitrat $Pb(NO_3)_2$ kullanılmasından dolayı kaplamanın Pb analizleri de yapılmış ve kaplamaların yapısında Ni ve B dışında ortalama %0,7 Pb bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.3. İndirgeyici (NaBH₄) konsantrasyonunun kaplamanın bor miktarına etkisi

7.4. Sertlik İncelemeleri

Kaplamaların sertlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kaplamaya geçen bor miktarının artmasıyla sertlik değerlerinin de yükseldiği belirlenmiştir. Sonuçlara göre; banyodaki NaBH₄ miktarındaki artışla ilk olarak sertlik değerleri de yükselmiş ve NiB3 numunesinde en yüksek değere ulaşmıştır. Ancak banyoda 1,5 g/L' den daha yüksek miktarlarda NaBH₄ kullanılarak kaplanan NiB4, NiB5 ve NiB6 numunelerinin sertlikleri düşme eğilimi göstermiştir. Kaplamaların sertlik değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kaplamaların sertlik değerleri

Kaplama Numuneleri	Kaplama Sertiği (HV)
NiB1	695±15
NiB2	900±12
NiB3	920±14
NiB4	830±16
NiB5	750±19
NiB6	595±20

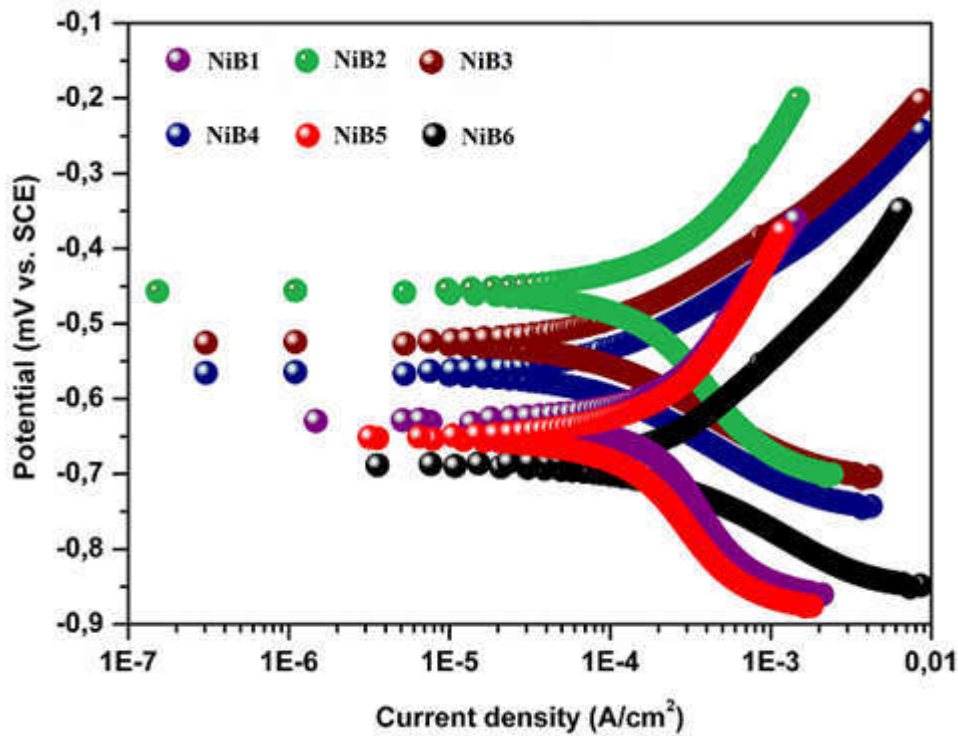
Çizelgede görülen sertlik değerleri kaplama morfolojileri ve kaplama yapısında bulunan bor miktarı ile paralel bir sonuç vermiştir. Özellikle NiB2 ve NiB3 numunelerinin sıkı ve düzenli kolonsal yapısı ayrıca kaplamadaki daha yüksek bor miktarı kaplama sertliğini

yükseltmiştir. NiB4, NiB5 ve NiB6 numunelerinde sertlik değerlerinin düşmeye başlaması hem kolonsal yapının yoğunluğundaki azalma hem de kaplamaya geçen bor miktarındaki düşüşe bağlanabilir. En yüksek sertlik değerlerinin ölçüldüğü NiB2 ve NiB3 numuneleri, farklı literatür çalışmalarıyla elde edilen tipik Ni-B kaplama sertlikleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek sertliklerin elde edildiği görülmektedir [28, 35, 38, 40, 56].

7.5. Korozyon Testleri

Ni-B kaplanan çelik numunelerin korozyona karşı dayanımlarının belirlenmesi için %3,5 NaCl çözeltisi ortamında yapılan potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen Tafel diyagramları Şekil 7.4' te görülmektedir.

Daha kolay karşılaştırma yapılabilmesi için aynı eksenlerde verilen Tafel eğrileri yardımıyla korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor}) hesaplanmıştır (Çizelge 7.2).



Şekil 7.4. Farklı indirgeyici konsantrasyonuna sahip banyolarda üretilen kaplamaların Tafel Eğrileri

Çizelge 7.2. Ni-B kaplanmış numunelerin E_{cor} ve I_{cor} değerleri

Kaplama Numuneleri	E_{cor} (mV vs. SCE)	I_{cor} ($\mu A\ cm^{-2}$)
NiB1	-612	185,1
NiB2	-489	76,3
NiB3	-524	99,6
NiB4	-536	115,22
NiB5	-656	201,56
NiB6	-688	218,98

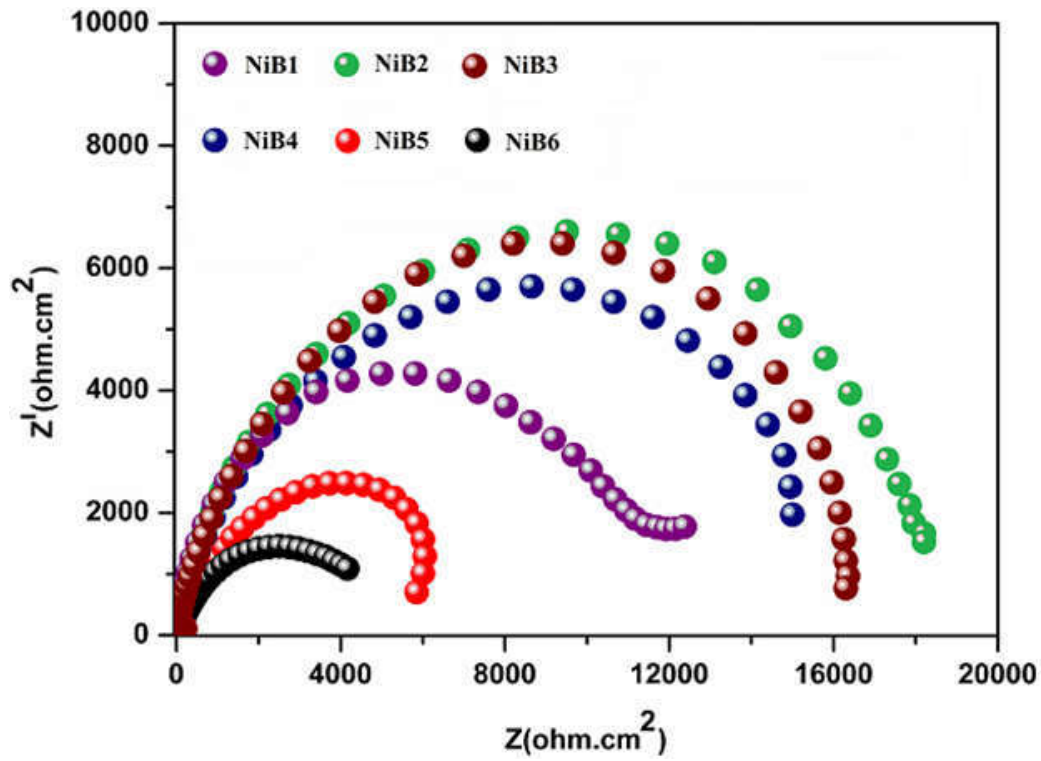
Kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) karşılaştırıldığında, NiB1 numunesinde -612 mV olarak hesaplanan korozyon potansiyeli, banyodaki indirgeyici konsantrasyonu 1 g/L'ye yükseltildiğinde (NiB2) -489 mV ile en yüksek değere ulaşmıştır. Genel olarak kaplamaların korozyon potansiyellerinde gerçekleşen artış korozyon dayanımının da arttığını göstermektedir.

NiB3 ve NiB4 numunelerinin korozyon potansiyelleri (-524 mV ve -536 mV) NiB2 numunesine yakın olsa da kaplama çözeltisindeki indirgeyici miktarının artırılmaya devam etmesi korozyon potansiyellerinde düşmeye neden olmuştur. Korozyon potansiyelleri arasında en düşük değerleri en yüksek indirgeyici konsantrasyonuna sahip banyolarda üretilen NiB5 ve NiB6 numuneleri vermiştir.

Korozyon potansiyellerinin yanında korozyon akım yoğunluğu (I_{cor}) da korozyon özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol üstlenmektedir. Tafel eğrilerinin yorumlanmasında E_{cor} değerlerinin pozitif değerlere yaklaşması ve aynı zamanda I_{cor} değerlerinin de sıfıra yakın olması korozyon direncinin yükseldiğini göstermektedir.

Polarizasyon eğrileriyle korozyon özellikleri belirlenirken I_{cor} ve E_{cor} değerlerinin beraber değerlendirilmesi gerekmektedir. Kaplamaların korozyon akım yoğunlukları dikkate alındığında da en düşük I_{cor} değerine NiB2 numunesinde ulaşıldığı ($76.3\ \mu A\ cm^{-2}$) ve tüm numunelerde E_{cor} değerlerine paralel bir sonuç ortaya çıktığı görülmüştür. NiB3 ve NiB4 numunelerinin ise akım yoğunlukları sırasıyla $99,6\ \mu A\ cm^{-2}$ ve $115,22\ \mu A\ cm^{-2}$ olarak ölçülmüştür.

Kaplamaların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 7.5'te görülmektedir. Nyquist eğrileri yardımıyla kaplamaların korozyon dirençlerinin karşılaştırılması mümkündür. Metalik kaplamaların genelinde görülen Nyquist eğrilerinde tek bir yarım dairenin oluşumu, farklı indirgeyici miktarıyla üretilmiş Ni-B kaplamalarda da benzer bir davranış göstermiştir. Eğrilerde görülen halkaların yüksek Z değerlerine doğru genişlemesi o kaplamanın korozyon direncinin de yüksek olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 7.5. Farklı indirgeyici konsantrasyonuna sahip banyolarda üretilen kaplamaların Nyquist eğrileri

Kaplamaların EIS sonuçları incelendiğinde en yüksek empedans değerlerine NiB2, NiB3 ve NiB4 numunelerinin ulaştığı görülmektedir. Buna bağlı olarak üretilen kaplamalar arasında en yüksek korozyon direncine sahip oldukları söylenebilir. Polarizasyon sonuçlarında olduğu gibi EIS testlerinde de en iyi değerlere NiB2 numunesinin sahip olduğu görülmektedir.

Ni-B kaplamaların korozyon davranışlarının belirlendiği çalışmalarda, korozyon özellikleri ve türünün, kaplamaların kalınlıkları, bor miktarları, büyüme mekanizmaları gibi birçok etkenle değişkenlik gösterdiği açıklanmaktadır. Genel olarak Ni-B kaplamalarda korozyon

olayı çukur, taneler arası ve/veya kolonlar arası korozyon şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu lokal korozyon türleri kaplamanın tane sınırları ve kolonların yoğunluğundan etkilenmektedir. Aynı zamanda, kaplama yapısına geçen borun homojen bir şekilde dağılamaması kaplama yüzeyinde farklı korozyon potansiyeli olan alanlar oluşturmakta ve lokal korozyonun sebeplerinden biri olarak açıklanmaktadır [35,40,43,53,56,57].

Elde edilen mikroyapı ve korozyon sonuçları göstermiştir ki kaplamanın düzensiz büyümesi ve üniform yapının bozulması korozyonun daha hızlı ilerlemesine neden olan lokal bölgelerin varlığını artırmıştır. NiB1 numunesinin korozyon direncinin NiB2, NiB3 ve NiB4 numunelerine göre düşük olmasının kaplamanın düzensizliğinden çok yapıda bulunan bor miktarının daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülürken, özellikle NiB5 ve NiB6 numunelerinin yüzeyindeki birikmenin ve kolonsal büyümenin heterojen bir yapı sergilemesi korozyon direncini de doğal olarak düşürmüştür.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Akımsız kaplama yöntemiyle farklı miktarda indirgeyiciye sahip banyolarda üretilen kaplamaların; mikroyapı incelemeleri, XRD faz analizleri, ICP-MS analizleri, sertlik ve korozyon testleri sonrasında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Akımsız yöntemle Ni-B kaplamalar başarıyla üretilmiştir. Ancak 3 g/L ve 4 g/L NaBH_4 içeriğine sahip banyolarda kaplama işlemleri gerçekleşmesine rağmen banyo kararlılıklarının düşük olduğu belirlenmiştir.

Yüzey morfolojileri açısından Ni-B kaplamalarda istenen karnabahar benzeri yüzey yapısı göz önüne alındığında, NiB2 numunesi en uygun morfolojiye sahip olmakla birlikte 2 g/L'ye kadar indirgeyici içeren banyolarda üretilen numunelerin söz konusu karnabahar benzeri yapının kısmi olarak korunduğu belirlenmiştir. Ancak NiB2'de görülen yumruların sıkı yapısının birbirinden ayrılmaya başladığı, özellikle NiB4 numunesinde oluşan yapıların daha iri yumrulardan oluştuğu gözlenmiştir. NiB5 ve NiB6 numunelerinde ise yüzey morfolojilerinin bozulduğu, kaplama yüzeyinde ikinci bir çekirdeklenmeyle birikme gerçekleştiği ve lokal bölgelerde kaplamaların yoğunlaştığı belirlenmiştir.

Kaplama yapısına geçen bor, nikelin kristal dizilimini etkilediğinden XRD sonuçlarına göre, üretilen kaplamaların genel olarak amorf faza sahip olduğu belirlenmiştir.

ICP-MS sonuçlarına göre kaplamaların bor yüzdeleri karşılaştırıldığında en yüksek bor miktarının NiB2 (%6,58) ve NiB3 (%6,70) numunelerinde olduğu belirlenmiştir.

Nanoindentasyon sertlik ölçümleri sonucunda en yüksek bor miktarına sahip olan NiB2 ve NiB3 numunelerin sertlik olarak da en yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir. (NiB1 900 ± 14 HV ve NiB3 920 ± 10 HV). Bu durum kaplama sertliklerinin yapıdaki bor oranından etkilendiğini göstermektedir.

%3,5 NaCl içeren ortamda korozyon özellikleri incelenen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri oluşturulmuş ve Tafel ekstrapolasyon metodu ile korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. E_{cor} ve I_{cor} değerlerine

göre korozyon direnci en yüksek numunelerin NiB2, NiB3 ve NiB4 olduğu belirlenmiş, bu üç numune arasında da en iyi sonuca NiB2 numunesinde (-489 mV , $76,3 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$) ulaşılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektrometresi yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerine göre de NiB2, NiB3 ve NiB4 numunelerinin yakın korozyon özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen tüm sonuçlar beraber değerlendirildiğinde tüm test ve analizler için en iyi sonuçlar NiB2 (1 g/L NaBH₄) ve NiB3 (1,5 g/L NaBH₄) numunelerinde elde edilmiştir.

Korozyon testleri farklı korozif çözeltilerde ve sıcaklıklarda yapılarak korozyon özelliklerinin belirlenebilir.

Özellikle aşınma direnci istenen kullanım alanlarında Ni-B kaplamalara ısıl işlem uygulanmaktadır. Bundan dolayı Ni-B kaplamaların ısıl işlem sonrası korozyon özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Davis, J.R. (Ed.). (2001). *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. (First Edition). ASM International.
2. Davis, J.R. (Ed.). (2002). *Surface hardening of steel*. (First Edition). Materials Park, ASM International.
3. İnçal, E. (2007). *PVD Yöntemi ile Kaplanan HSS Takım Çeliklerinin Karakterizasyonu ve Aşınma Dayanımının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
4. Keleşoğlu, E. (2011). *Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri*. Ege Basım, İstanbul.
5. Park J.H., and Sudarshan, T.S. (Eds.). (2001). *Chemical vapor deposition*. Surface Engineering Series Volume 2, ASM International.
6. Ertürk, S. (2012). *Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Volfram Çekirdekli Bor Fiber Üretiminde Sistem Tasarımı*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
7. National Research Council. (1992). *High-performance synthetic fibers for composites*. The National Academies Press, Washington, D.C.
8. Mattox, D.M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. (Second Edition). Elsevier Inc.
9. Yünlü, K. (2016). *Bor bileşikleri, sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları*. Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü.
10. Paunovic, M., and Schlesinger, M. (Eds.). (2006). *Fundamentals of electrochemical depositions*. (Second Edition). John Wiley&Sons Inc., New Jersey.
11. Schlesinger, M. and Paunovic, M. (Eds.). (2010). *Modern electroplating*. (Fifth Edition). John Wiley&Sons, New Jersey.
12. Kaya, B. (2007). *Nano Kompozit Kaplama*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
13. Altuncu, E. ve Üstel, F. (2017). Termal Sprey Kaplama Sektöründe Son Gelişmeler. *Metalurji Dergisi*, 184.
14. Bastien, G. *Fundamentals of hardfacing by arc welding*. Welding Alloys Group, France.
15. Wei, Q., Xu, Y. and Wang, Y. (2009). Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD). *Surface Modification of Textiles*, 58–90.
16. Riedel, W. (1991). *Electroless nickel plating*. Finishing Publication Ltd., England.

17. Parkinson, R. (1997). *Properties and applications of electroless nickel*. Nickel Development Institute.
18. Agarwala, R.C., and Agarwala V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28, 475–493.
19. Sudagar, J., Lian, J. and Sha, W. (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings-a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571,183-204.
20. Sahoo, P., and Das, S.K. (2011). Tribology of electroless nickel coatings-A review. *Materials & Design*, 32, 1760–1775.
21. Mukhopadhyay A., Barman T.K., and Sahoo P. (2017). Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperature. *Surface and Coating Technology*, 321, 464-476.
22. Dadvand, N. (2002). *Investigation of the corrosion behaviour of electroless nickel-boron and nickel-phosphorous coatings in basic solutions*, Doktora Tezi, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.
23. Matik, U. ve Çıtak, R. (2005). Toz metalurjisi ile üretilmiş demir esaslı parçalarda asidik ve bazik akımsız nikel çözeltilerin kaplama kalitesine etkisi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 20, 239-246.
24. Kundu, S., Das, S.K., and Prasanta S. (2014). Properties of electroless nickel at elevated temperature-a review. *Procedia Engineering*, 97, 1698-1706.
25. Latt, K. M. (2003). *Effects of surfactants on characteristics and applications of electroless nickel-phosphorous deposits*, Yüksek Lisans Tezi, National University of Singapore.
26. Eraslan, S. (2010). *Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
27. Mallory, G.O. and Hajdu, J.B. (Eds.). (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida.
28. Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P., and Jacop-Duliere, M., (2000). Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface and Coatings Technology*, 124, 201-209.
29. Kılıçarslan A., Toptan F., ve Kerti I. (2010). Akımsız nikel kaplama yöntemi ve seramik partiküllerine uygulanması. *Yıldız Teknik Üniversitesi Metalürji Dergisi*,154.
30. Matik, U. (2010). *Akımsız Ni-P Kaplamalarda Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi ve Mekanik Özelliklerine Etkisi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
31. Shakoor, R.A., Kahraman, R., Gao, W. and Wang Y. (2016). Synthesis, characterization and applications of electroless Ni-B coatings-a review. *Int J. Electrochem. Sci.*, 11, 2486-2512.

32. Çam, E. (2009). *Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
33. Vitry, V. (2009). *Electroless Nickel-Boron Deposits: Synthesis, Formation And Characterization; Effect Of Heat Treatments; Analytical Modeling of the Structural State*, Doktora Tezi, Universite de Mons, Mons.
34. Krishnaveni, K., Sankara, N. and Baskaran, T.S.N. (2005). Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface & Coatings Technology*, 190, 115-121.
35. Abdel Hamid, Z., Hassan, H.B., and Attyia, A.M. (2010) Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films. *Surface & Coatings Technology*, 205, 2348-2354.
36. Rios, C.D., Macias, A.H., Sanchez, R.T., Ramos, M.A., and Hernandez, J.G. (2012). Measurement of mechanical properties of an electroless Ni-B coating using nanoindentation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 7762-7768.
37. Dervos, C.T., Vassiliou, R. and Novakovic, J. (2005). Electroless Ni-B plating for electrical contact applications. *Revista de Metallurgia*, 232-238.
38. Dil, G., (2012). *Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
39. Anık, M., Körpe, E., ve Baksan, B. (2009). Isıl işlemin akımsız Ni-B kaplamanın mikro-yapısına, korozyon direncine ve sertliğine etkisi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22, 2.
40. Anık, M., Körpe, E, and Şen, E. (2008). Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surface & Coatings Technology*, 202, 1718-1727.
41. Vitry, V., Kanta, A.F., and Delaunois F. (2011). Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface & Coatings Technology*, 206, 1879-1885.
42. Baskaran, I., Sakthi Kumar, R., Sankara Narayanan T.S.N., and Stephen, A. (2006). Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface & Coatings Technology*, 200, 6888-6894.
43. Vitry, V. and Bonin, L. (2017). Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions. *Surface&Coatings Technology*, 311, 164-171.
44. Vitry, V., Sens, A., Kanta, A.F., and Delaunois F. (2012). Experimental study on the formation and growth of electroless nickel-boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel. *Applied Surface Science*, 263, 640-647.

45. Gilley, K.L., Nino, J.C., N., Riddle, Y.C., Hahn, D.W., and Perry, S.S. (2012). Heat treatments modify the tribological properties of nickel boron coatings. *Applied Materials&Interfaces*, 4, 3069-3076.
46. Sharma, A.K., Suresh, M.R., Bhojraj, H., Narayanamurthy, H. and Sahu, R.P. (1998). Electroless nickel plating on magnesium alloy. *Metal Finishing*, 96, 10-16.
47. Şen, E. (2009). *Banyo Bileşenlerinin Akımsız Ni-B Kaplamanın Kaplanma Hızı, Bor Miktarı ve Sertlik Değerlerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
48. Yalçın, H., ve Koç, T. (2014). *Mühendisler için korozyon*. (İkinci Baskı). Korozyon Derneği, İstanbul.
49. Üneri, S. (2011). *Korozyon ve önlenmesi*. Korozyon Derneği, Ankara.
50. Roberge P. R. (2000). *Handbook of corrosion engineering*. The McGraw-Hill Companies Publishing.
51. Doruk, M. (2014). *Metallik malzemeler ve korozyon*. (Birinci Baskı). Korozyon Derneği, Ankara.
52. Gerengi, H. (2008). *Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
53. Çakar, H. (2010). *Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Ni-B Esaslı Kaplamaların NaCl Ortamındaki Korozyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
54. Gopalan, E.V., Malini, K.A., Santhoshkumar, G., Narayanan, T.N., Joy, P.A., Al-Omari, I.A., Kumar, D.S., Yoshida, Y. and Anantharaman, M.R. (2010). Template-assisted synthesis and characterization of passivated nickel nanoparticles, *Nanoscale Res Lett.*, 5(5), 889-897.
55. Sankara Narayanan T.S.N., Seshadri, S.K. (2004). Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits, *Journal of Alloys and Compounds*, 365, 197-205.
56. Krishnaveni, N., Sankara Narayanan T.S.N., Seshadri, S.K. (2012). Electroless Ni-B-Si₃N₄ composite coating: deposition and evaluation of its characteristic properties, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 42:7, 920-927.
57. Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., Cobley, A.J. (2017). Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings, *Ultrasonics*, 77, 61-68.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ESEROĞLU, Cihan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13.08.1990, Merzifon
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 219 81 50
 e-mail : ceseroglu@boren.gov.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Yıldız Teknik Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2012
Lise	Akhisar Anadolu Öğretmen Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Eseroğlu, C., Yıldız, S., Sürdem, S., Çıtak, R., Akbulut, H., Yörükoğlu, A. (2019). *Akımsız Ni-B kaplamalarda indirgeyici konsantrasyonunun mikroyapı ve korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi*, International Symposium on Boron, Nevşehir, ISBN: 978-605-9516-61-7, 361-365.

Hobiler

Müzik, yüzme, sinema



GAZİ GELECEKTİR...