

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÖN İŞLEMLİ AKIMSIZ NİKEL VE BOR NİTRÜR TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL
KAPLANMIŞ ANODİZE ALÜMİNYUM YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİ**

MUSTAFA KOCABAŞ

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NURHAN CANSEVER**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖN İŞLEMLİ AKIMSIZ NİKEL VE BOR NİTRÜR TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL
KAPLANMIŞ ANODİZE ALÜMİNYUM YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİ**

Mustafa KOCABAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 03.02.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serdar SALMAN
Marmara Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nn 2014-07-02-DOP02 ve TÜBİTAK'ın 114M063 numaralı projeleri ile desteklenmiştir. Ayrıca Mustafa KOCABAŞ, TÜBİTAK "2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı" ile bu çalışmanın 12 aylık kısmında Manchester niversitesinde araştırmalarda bulunmuştur.

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteği ile beni destekleyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, danışman hocam Prof. Dr. Nurhan Cansever'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora jüri üyeleri olan, saygıdeğer hocalarıma da katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmanın en başından itibaren fikir alışverişinde bulunduğum Huğlu Krom Kaplama San. Ltd. Şti. firmasına ve özellikle firmanın üretim müdürü Kimya Müh. Mustafa Demirci'ye teşekkür ederim.

Çalışmanın deneysel kısmında TÜBİTAK bursiyeri olarak bulunduğum Manchester Üniversitesindeki danışman hocam Dr. Michele Curioni başta olmak üzere Halil Yılmaz, Reafat Elaish, Dr. Dawod Elabar, Dr. Andronikos Balaskas, Abdulati Rafefi, Teruo Hashimoto, Mesut Bekiroğulları, Anna Carangelo, Kenneth Gyves, Jennifer Usiobo, David Strong, Steve Blatch ve özellikle Dr. Cem Örnek'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. İngiltere'deki dostum Hasan Cihan İlkan'a ve Mehmet Durmaz'a da teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca hem öğrenci hem de akademik olarak bir parçası olup çok güzel dostluklar kazandığım, Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üye ve elamanlarına özellikle Yük. Elektrik Müh. Enes Uğur, Arş. Gör. Fatih Kılıç, Arş. Gör. Serhat Acar ve Arş. Gör. Dr. Çağlar Yüksel'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmamı destekleyen kuruluşlar olan TÜBİTAK'a (Proje No: 114M063 ve Burs No: 1059B141401083) ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 2014-07-02-DOP02) teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda büyük emekleri olan, maddi ve manevi olarak beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem ve babam başta olmak üzere, ablalarıma, dostlarıma, hocalarıma ve tüm aileme, özellikle de eşim Müberra, çocuklarım Mehmet Bera ve Ali Sinan'a çok teşekkür ederim.

Özetle, hayatı yaşanabilir kılan akraba, eş, dost ve herkese teşekkür ederim. Tabii ki şükür ve hamdlerin tamamı bu yaşanabilirliği mümkün kılan Yüce Allah'a aittir.

Şubat, 2017

Mustafa KOCABAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	4
1.1.1 Akımsız Nikel Kaplama	4
1.1.2 Ön İşlemli Akımsız Nikel Kaplama.....	6
1.1.3 Akımsız Nikel Kompozit Kaplama	8
1.1.4 Ön işlemli Akımsız Nikel Kompozit Kaplama	15
1.2 Tezin Amacı	16
1.3 Orijinal Katkı.....	17
BÖLÜM 2	
ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUMUN YÜZEY ÖZELLİKLERİ	19
2.1 Genel Bilgi	19
2.1.1 Alüminyum Alaşımları.....	20
2.1.1.1 AA1050	21
2.1.2 Alüminyumun Yüzey Özellikleri	21
2.1.2.1 Oksit Film.....	21
2.1.2.2 Alüminyumun Korozyon Özellikleri.....	22
Alüminyumun Korozyon Mekanizması	23

BÖLÜM 3

YÜZEY İŞLEMLERİ.....	25
3.1 Anodik Oksidasyon.....	25
3.1.1 Anodik Oksit Filmin Genel Yapısı	26
3.1.2 AO İşlem Mekanizması	27
3.1.3 Anodik Oksit Filmin Çeşitleri.....	28
3.1.3.1 Bariyer Tip Oksit Film	29
3.1.3.2 Poröz Tip Oksit Film.....	30
3.1.4 Tespit işlemi.....	31
3.2 Akımsız Nikel Kaplama	33
3.2.1 Akımsız Nikel Kaplamanın Mekanizması	35
3.2.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Kullanım Alanları	36
3.2.3 Akımsız Nikel Kaplamanın Çeşitleri.....	36
3.2.4 Akımsız Nikel Kaplamanın Özellikleri.....	38
3.2.5 Akımsız Nikel Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlem.....	40
3.3 Kompozit Kaplama	42

BÖLÜM 4

DENEYSEL PROSEDÜR	44
4.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler.....	44
4.2 Deneylerin Yapılması ve Uygulanan İşlemler.....	45
4.2.1 AO Ön İşlemlili Ni-P Kaplama	46
4.2.1.1 EP İşlemi	46
4.2.1.2 AO İşlemi	47
4.2.1.3 YA işlemi	50
4.2.1.4 Ni-P Kaplama	51
4.2.1.5 Ni-P Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler.....	52
4.2.2 AO Ön İşlemlili Kompozit Kaplama.....	53
4.2.2.1 Kompozit Kaplama	53
4.2.2.2 Kompozit Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler	54
4.3 Numunelerin Karakterizasyon Sistemleri	55
4.3.1 SEM Analizleri	55
4.3.1.1 Enine Kesit İncelemelerinde Kullanılan Yöntemler	56
4.3.2 KLM Analizleri	57
4.3.3 EDS Analizleri	57
4.3.4 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	57
4.3.5 XRD Analizleri.....	58
4.3.6 Elektrokimyasal Deneyler	58
4.3.7 Sertlik Deneyleri	60
4.3.8 Yapışma Deneyleri	60
4.3.9 Aşınma Deneyleri.....	61

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR	62
5.1 Çok Katlı Kaplamaları Üretirken Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları.....	62
5.1.1 AO Ön İşlemli Ni-P Kaplama	62
5.1.1.1 EP İşlemi	62
5.1.1.2 AO işlemi	64
Akım Yoğunluğu-Süre Grafikleri	64
AO İşlemi Sonrası Yüzey Görüntüleri	66
Oksit Por Çaplarının Ölçülmesi	70
AO İşlemi Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri	71
5.1.1.3 YA işlemi	74
YA İşlemi Sonrası Yüzey Görüntüleri	74
YA İşlemi Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri.....	76
5.1.1.4 Ni-P Kaplama	77
Ni-P Kaplama Sonrası Yüzey Görüntüleri.....	77
Kısa Süreli Ni-P kaplama Deneyleri.....	82
Ni-P Kaplama Sonrası Enine Kesit Görüntüleri	86
5.1.1.5 Ni-P Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler	91
5.1.2 AO Ön İşlemli Kompozit Kaplama	92
5.1.2.1 Kompozit Kaplama	92
Kompozit Kaplama Sonrası Yüzey Görüntüleri	92
Kompozit Kaplama Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri.....	97
5.1.2.2 Kompozit Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler	99
5.2 Üretilen Çok Katlı Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	101
5.2.1 AO Ön İşlemli Ni-P Kaplama	101
5.2.1.1 EDS Analizleri.....	101
5.2.1.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri.....	101
5.2.1.3 XRD Analizleri	102
5.2.1.4 Sertlik Deneyleri	104
5.2.1.5 Elektrokimyasal Deneyler	105
5.2.1.6 Yapışma Deneyleri.....	109
5.2.1.7 Aşınma Deneyleri	112
5.2.2 AO Ön İşlemli Kompozit Kaplama	115
5.2.2.1 EDS Analizleri.....	115
5.2.2.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri.....	117
5.2.2.3 XRD Analizleri	117
5.2.2.4 Sertlik Deneyleri	119
5.2.2.5 Elektrokimyasal Deneyler	119
5.2.2.6 Yapışma Deneyleri.....	125
5.2.2.7 Aşınma Deneyleri	128

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	132
6.1 Genel Sonuçlar	132
6.1.1 AO ve YA Ön İşlemleri	132

6.1.2	AO Ön İşlemli Ni-P Kaplama	133
6.1.3	AO Ön İşlemli Kompozit Kaplama	135
6.2	Öneriler	136
KAYNAKLAR.....		137
EK-A		
POR ÇAPLARININ ÖLÇÜMLERİ.....		149
EK-B		
EDS ANALİZLERİ.....		154
B-1 Ni-P Kaplama Sonrası EDS Grafikleri.....		154
B-2 Kompozit Kaplama Sonrası EDS Grafikleri		155
ÖZGEÇMİŞ.....		156



SİMGE LİSTESİ

d	Malzemenin yoğunluğu
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
HV	Vickers sertlik değeri
I_{kor}	Korozyon akım yoğunluğu
i_A	Anodik oksidasyon akımı
i_K	Katodik akım
Q	Sıfır elektrik potansiyeli altında iyonik taşınım için gerekli aktivasyon bariyeri
Ra	Ortalama yüzey pürüzlülüğü
Rp	Yüzeydeki en yüksek nokta
Rv	Yüzeydeki en düşük nokta
Rz	Yüzeydeki en yüksek nokta ile en düşük nokta arası mesafe

KISALTMA LİSTESİ

AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
AO	Anodik Oksidasyon
BSE	Geri Saçılan İkincil Elektronlar
CE	Karşıt Elektrodu
EDS	Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EP	Elektrolitik Parlatma
h-BN	Hekzagonal Bor Nitrür
HMK	Hacim Merkezli Kübik Kafes Sistemi
KLM	Konfokal Lazer Mikroskobu
OCP	Açık Devre Potansiyeli
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RE	Referans Elektrodu
SCE	Doymuş Kalomel Elektrodu
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SE	İkincil Elektronlar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kırınım Ölçer
WE	Çalışma Elektrodu
YA	Yüzey Aktifleştirme
YMK	Yüzey Merkezli Kübik Kafes Sistemi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Metal-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar 24
Şekil 3. 1	İdeal yapıdaki poröz anodik alüminanın şematik gösterimi 26
Şekil 3. 2	Anodik oksitin gerçek enine kesit (a) ve yüzey (b) görüntüleri..... 27
Şekil 3. 3	Anot yüzeyindeki iyon hareketlerinin şematik gösterimi 28
Şekil 3. 4	Bariyer tip oksit filmin şematik görüntüsü ve klasik gerilim değeri-zaman ve akım yoğunluğu-zaman grafikleri..... 30
Şekil 3. 5	Gerilim değeri-süre (a), akım yoğunluğu-süre (b) grafikleri ve her bir aşamadaki şematik film morfolojisi (c) 30
Şekil 3. 6	Soğuk tespit işlemine ait EPMA analizi 33
Şekil 3. 7	Elektrolitik (a) ve akımsız (b) kaplama hücrelerinin şematik gösterimleri... 34
Şekil 3. 8	Akımsız nikel kaplamaların kullanım amaçlarına göre dağılımı 36
Şekil 3. 9	Farklı sıcaklıklarda yapılan ısıt işlemlerin sertlik değerleri 41
Şekil 4. 1	AA1050 numunesinin kesme işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri... 45
Şekil 4. 2	EP sisteminin (a) ve işlem sırasında numunenin görüntüsü (b)..... 46
Şekil 4. 3	AO işlemi öncesi hazırlanan numunenin görüntüsü 47
Şekil 4. 4	AO sisteminin şematik (a) ve gerçek (b) görüntüsü 48
Şekil 4. 5	Ni-P kaplama sistemine ait şematik (a) ve gerçek (b) görüntü 52
Şekil 4. 6	Isıt işlemlerin yapıldığı fırın sistemi 52
Şekil 4. 7	Kompozit kaplama sistemi 54
Şekil 4. 8	ZEISS Ultra 55 marka FEG-SEM görüntüsü..... 55
Şekil 4. 9	Mikrotom numune hazırlama cihazının görüntüsü 56
Şekil 4. 10	Keyence VK-X200K 3D marka KLM görüntüsü 57
Şekil 4. 11	PANalytical marka XRD cihazı görüntüsü..... 58
Şekil 4. 12	Solartron marka Potansiyostat-Galvanostat cihazının görüntüsü 59
Şekil 4. 13	CSM marka mikro-indentasyon cihazının görüntüsü..... 60
Şekil 4. 14	Yapışma (scratch) test cihazının görüntüsü 61
Şekil 4. 15	Aşınma test cihazının görüntüsü..... 61
Şekil 5. 1	EP işleminden önce SEM (a-b) ve KLM görüntüleri (c-d) 63
Şekil 5. 2	EP işleminden sonra SEM (a-b) ve KLM görüntüleri (c-d)..... 64
Şekil 5. 3	Farklı gerilim değerlerindeki deneylere ait akım yoğunluğu-süre grafikleri 65
Şekil 5. 4	Farklı yük yoğunluğunda ve 12V'da üretilen AO işlemi sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm ² 66
Şekil 5. 5	Farklı yük yoğunluğunda ve 15 V'da üretilen AO işlemi sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm ² 67

Şekil 5. 6	Farklı yük yoğunluğunda ve 18 V'da üretilen AO işlemi sonrasında ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm ²	68
Şekil 5. 7	AO işlemi (15V-1 sa) yapılmış numunenin farklı detektörler ile alınmış yüzey SEM görüntüleri (a) SE (b) BSE	69
Şekil 5. 8	Farklı koşullarda üretilen AO işlemleri sonrasında ait yüzeydeki ikincil fazların yüzey SEM görüntüleri a) 15V-Q3231 b) 15V-Q757	70
Şekil 5. 9	AO işlemi (Q757) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri	72
Şekil 5. 10	AO işlemi (Q3231) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri	72
Şekil 5. 11	AO işlemi (Q6848) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri	73
Şekil 5. 12	Oksit tabakası içerisindeki altlığa ait ikinci fazların farklı detektör kullanılarak alınan SEM görüntüleri a) SE b) BSE	74
Şekil 5. 13	AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (30 sn) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri	75
Şekil 5. 14	AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri	75
Şekil 5. 15	AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (4 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri	75
Şekil 5. 16	AO işlemi (15V-Q757) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri	76
Şekil 5. 17	AO işlemi (15V-Q6848) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri	76
Şekil 5. 18	YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin enine kesit görüntüleri a) düzgün yüzey b) kırık yüzey	77
Şekil 5. 19	Herhangi bir işlem yapılmadan doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	78
Şekil 5. 20	EP işleminden sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri.....	78
Şekil 5. 21	AO işlemine (15V-Q757) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	79
Şekil 5. 22	AO işlemine (15V-Q757) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	79
Şekil 5. 23	AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	80
Şekil 5. 24	AO işlemine (15V-Q3231) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	80
Şekil 5. 25	AO işlemine (15V-Q6848) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	81
Şekil 5. 26	AO işlemine (15V-Q6848) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	81
Şekil 5. 27	AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış (1 dk) numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri.....	82
Şekil 5. 28	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (1 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri.....	82
Şekil 5. 29	AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama (5 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri.....	83
Şekil 5. 30	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (5 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri.....	83

Şekil 5. 31	AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama (10 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a-b) ve SEM (c-h) görüntüleri	84
Şekil 5. 32	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (10 dk) yapılmış numunelerin KLM (a-b) ve SEM (c-h) görüntüleri.....	85
Şekil 5. 33	Herhangi bir işlem yapılmadan (a) ve EP işleminden (b) sonra doğrudan 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri	86
Şekil 5. 34	AO işlemine (15V-Q757) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri.....	87
Şekil 5. 35	AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri.....	87
Şekil 5. 36	AO işlemine (15V-Q6848) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri.....	87
Şekil 5. 37	AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin mikrotom yöntemi ile hazırlanmış enine kesit (a-d) ve kırık yüzey (e-f) görüntüleri	88
Şekil 5. 38	AO işlemine (15V-Q3231) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin mikrotom yöntemi ile hazırlanmış enine kesit (a-d) ve kırık yüzey (e-f) görüntüleri	89
Şekil 5. 39	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa Ni-P kaplanıp ısıtılma işlemi yapılan numunelerin yüzey SEM (a-b) ve KLM (c-d) görüntüleri.....	91
Şekil 5. 40	Yüzey aktifleştirici madde içermeyen çözeltide yapılan kompozit kaplanmış numunelerin yüzey SEM (a-b) ve KLM (c-d) görüntüleri	93
Şekil 5. 41	Yüzey aktifleştirici madde içermeyen çözeltide yapılan kompozit kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri	93
Şekil 5. 42	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri.....	94
Şekil 5. 43	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri.....	95
Şekil 5. 44	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri.....	96
Şekil 5. 45	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri	97
Şekil 5. 46	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri	97
Şekil 5. 47	AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri	98
Şekil 5. 48	Çözelti içerisine giren hacimce h-BN miktarları (%).....	98
Şekil 5. 49	AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (1 g/l) ısıtılma işlemli numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	99
Şekil 5. 50	AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (5 g/l) ısıtılma işlemli numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	100
Şekil 5. 51	AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (10 g/l) ısıtılma işlemli numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri	100

Şekil 5. 52	İşlem yapılmamış AA1050 ve AO işlemi (15V-Q3231) yapılmış numunelerin XRD grafikleri.....	103
Şekil 5. 53	AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılmış numunenin XRD grafiği.	103
Şekil 5. 54	AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanmış numunelerin ısıtma işlem öncesi ve sonrasına ait XRD grafikleri	104
Şekil 5. 55	AA1050 ile beraber Ni-P kaplanmış numunelerin ısıtma işlemsiz ve işlemlili koşullarına ait polarizasyon eğrileri	105
Şekil 5. 56	Ni-P kaplanmış numunelerinin ısıtma işlem öncesi ve sonrasına ait Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri	108
Şekil 5. 57	Numunelerin eşdeğer devre modeli	109
Şekil 5. 58	EP yapıldıktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği	110
Şekil 5. 59	AO işlemi yapılarak Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	110
Şekil 5. 60	AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	111
Şekil 5. 61	AO ve YA işlemlerine tabi tutulup Ni-P kaplanmış ve ısıtma işlem uygulanmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği	111
Şekil 5. 62	EP yapıldıktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri.....	112
Şekil 5. 63	AO işlemi yapıldıktan sonra Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri.....	113
Şekil 5. 64	AO ve YA işlemleri yapılarak Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri.....	113
Şekil 5. 65	AO ve YA işlemleri yapılarak Ni-P kaplama yapılmış ve ısıtma işleme tabi tutulmuş numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri ...	113
Şekil 5. 66	EDS analizinin yapıldığı AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) koşuluna ait enine kesit görüntüsü	116
Şekil 5. 67	AO ve YA işlemleri yapıp kompozit kaplanmış numunelere (1, 5 ve 10 g/l) ait XRD grafikleri	118
Şekil 5. 68	Isıtma işlemlili kompozit kaplanmış numunelere ait XRD grafikleri.....	118
Şekil 5. 69	Farklı miktarda h-BN ilaveli kompozit kaplı numunelere ait polarizasyon eğrileri	120
Şekil 5. 70	Kompozit kaplanmış numunelere ait Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri.....	122
Şekil 5. 71	Isıtma işlemlili kompozit kaplamaların polarizasyon eğrileri	122
Şekil 5. 72	Isıtma işlemlili kompozit kaplamaların Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri	124
Şekil 5. 73	Kompozit kaplanmış (1 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	125
Şekil 5. 74	Kompozit kaplanmış (5 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	125
Şekil 5. 75	Kompozit kaplanmış (10 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	126
Şekil 5. 76	Isıtma işlemlili kompozit kaplamaya (1 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	126

Şekil 5. 77	Isıl işlemlili kompozit kaplamaya (5 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	127
Şekil 5. 78	Isıl işlemlili kompozit kaplamaya (10 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği.....	127
Şekil 5. 79	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri	128
Şekil 5. 80	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri	128
Şekil 5. 81	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri	129
Şekil 5. 82	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapıldıktan sonra ısıt işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri.....	129
Şekil 5. 83	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapıldıktan sonra ısıt işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri.....	129
Şekil 5. 84	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapıldıktan sonra ısıt işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri.....	130
Şekil A. 1	AO işlemlili (12V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları	149
Şekil A. 2	AO işlemlili (12V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	149
Şekil A. 3	AO işlemlili (12V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	150
Şekil A. 4	AO işlemlili (15V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları	150
Şekil A. 5	AO işlemlili (15V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	151
Şekil A. 6	AO işlemlili (15V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	151
Şekil A. 7	AO işlemlili (18V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları	152
Şekil A. 8	AO işlemlili (18V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	152
Şekil A. 9	AO işlemlili (18V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları.....	153
Şekil A. 10	AO işlemlili (15V-1 sa) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları	153
Şekil B. 1	AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılarak Ni-P kaplanmış numuneye ait EDS grafiği	154
Şekil B. 2	AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılarak Ni-P kaplanmış ve ısıt işleme tabi tutulmuş numuneye ait EDS grafiği.....	154
Şekil B. 3	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği	155
Şekil B. 4	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği	155
Şekil B. 5	AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği	155

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Alüminyum serileri ve bu serileri oluşturan ana alaşım elementleri	20
Çizelge 2. 2 Alaşımsız alüminyumun adlandırılması.....	21
Çizelge 2. 3 Alüminyum üzerindeki oksit tabaka kalınlıkları	22
Çizelge 3. 1 Çözelti kirliliğindeki sınırlar	32
Çizelge 3. 2 Akımsız nikel banyosundaki bazı kimyasalların kullanım amaçları	35
Çizelge 3. 3 Akımsız nikel kaplamanın fiziksel ve mekanik özellikleri	40
Çizelge 4. 1 AA1050 malzemesine ait kimyasal bileşim	44
Çizelge 4. 2 Çalışmada kullanılan kısaltmalar ve açılımları	45
Çizelge 4. 3 AA1050 alaşımına uygulanan AO işlem koşul ve sonuçları.....	49
Çizelge 4. 4 YA işlem koşulları	51
Çizelge 4. 5 Ni-P kaplama çözeltisinin bileşimindeki kimyasallar ve bu kimyasallara ait bilgiler.....	51
Çizelge 4. 6 Kullanılan h-BN parçacıklara ait özellikler.....	54
Çizelge 5. 1 AO işlemi sonrasında ölçülen oksit por çapları	70
Çizelge 5. 2 Yük yoğunluğuna göre oksit kalınlıkları	73
Çizelge 5. 3 Farklı koşullardaki Ni-P kaplamalara ait kalınlık ölçümleri	90
Çizelge 5. 4 Farklı koşullardaki kompozit kaplamalara ait kalınlık ölçümleri	98
Çizelge 5. 5 Isıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamalara ait EDS analizleri	101
Çizelge 5. 6 Farklı koşullardaki yüzeylerin pürüzlülük değerleri	102
Çizelge 5. 7 Elektrokimyasal deney verileri.....	105
Çizelge 5. 8 Isıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamalara ait EIS verileri	109
Çizelge 5. 9 Ni-P kaplamalara ait aşınma deney verileri	114
Çizelge 5. 10 Farklı koşullardaki kompozit kaplamaya ait yapılan EDS analizleri	116
Çizelge 5. 11 Kompozit kaplama içerisindeki h-BN parçacığına ait EDS analizi.....	116
Çizelge 5. 12 Kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri	117
Çizelge 5. 13 Kompozit kaplamaya ait sertlik değerleri	119
Çizelge 5. 14 Farklı koşullardaki kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler ..	120
Çizelge 5. 15 Isıl işlemlili kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler.....	123
Çizelge 5. 16 Isıl işlemsiz ve işlemlili kompozit kaplamaya ait EIS verileri.....	124
Çizelge 5. 17 Kompozit kaplamalara ait aşınma deney verileri	130

ÖN İŞLEMLİ AKIMSIZ NİKEL VE BOR NİTRÜR TAKVİYELİ AKIMSIZ NİKEL KAPLANMIŞ ANODİZE ALÜMİNYUM YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİ

Mustafa KOCABAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Alüminyum ve alaşımları, en yaygın olarak kullanılan demir dışı metal gurubudur. Yaygın kullanımındaki üstünlüğünü onlarca yıldır devam ettirmesinin nedeni sahip olduğu hafiflik, uygun koşullarda yapılan ısıtılma işlemi ile elde edilen yüksek mukavemet ve yüksek korozyon direnci gibi özellikleridir. Özellikle yüzey özelliklerinde yapılan iyileştirmeler, alüminyum ve alaşımlarının mevcut avantajlarına yeni avantajlar ilave etmektedir.

Alüminyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijenin etkisiyle oluşan çok ince ve yoğun oksit tabakası, metali dış etkilere karşı korur. Ancak oksit tabakasının kararlılığı, alüminyum yüzeylerin kaplanmasına ve yapılabilen kaplamaların yapışmasına olumsuz etkileri bulunmaktadır. Doğal oksit filmi uzaklaştırmak için kuvvetli asitler veya alkaliler kullanılmasına rağmen, metal atmosfere maruz kalır kalmaz oksit filmi hemen tekrar oluşmaktadır.

Alüminyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemlerinden anodik oksidasyon ve akımsız nikel kaplamalar genellikle malzemenin tribolojik ve korozyon özelliklerini geliştirmek ve servis ömrünü arttırmak için uygulanan yöntemlerdir. Özellikle akımsız nikel kaplamalardaki yüzey performansı, kaplama ile altlık arasındaki yapışma ile bağlantılıdır.

Akımsız nikel kaplama için uygun yüzey hazırlamak ve alüminyum ile altlık arasında iyi bir yapışma sağlamak için, çinkolama gibi tekli ön işlemlerin yanında anodik oksidasyon + nikel çöktürme gibi çiftli ön işlemler de alüminyum yüzeylere akımsız kaplama

öncesinde uygulanmaktadır. Bu konudaki çalışmalar yapışma özelliklerini dolayısı ile yüzey performansını geliştirmek adına halen devam etmektedir.

Bu çalışmada, akımsız nikel kaplama öncesi altlık malzemesi olan AA1050 (1050 alüminyum alaşımı) alaşım yüzeyine kaplamanın yapışma özelliğini geliştirmek amacıyla öncelikle anodik oksidasyon işlemi ile oksit tabakası büyütülmüştür. Anodik oksidasyon işlemleri 2 M sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde, üç farklı gerilim değerinde (12, 15 ve 18 V) ve üç farklı yük yoğunluğunda (757, 3231, 6848 mC/cm²) gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda 411, 1751 ve 3753 nm kalınlıklarında gözenekli yapıda oksit tabakaları elde edilmiştir.

Gözenekli yapıdaki oksit tabakanın yüzeyini aktifleştirmek ve sonrasında uygulanacak olan akımsız nikel kaplamanın yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamak için oksit kaplı yüzeyler, 5 g/l nikel florür çözeltisinde (30°C) kısa sürelerde bekletilmiştir. Nikel florür çözeltisi ile anodize yüzeyleri aktifleştirmek, özgün bir uygulama olup çinkolama gibi alternatif yöntemlere göre daha ucuz, temiz ve hızlı bir ön işlem sürecini oluşturmaktır.

Yüzeyleri oksit kaplanmış ve aktifleştirilmiş olan AA1050 numuneler, daha sonra sodyum hipofosfit ve nikel sülfat içeren çözeltide (pH: 4,4-4,8), 85°C sıcaklıkta ve 1 sa akımsız nikel-fosfor (Ni-P) kaplanmıştır. Altlık ile akımsız nikel kaplama arasındaki oksit tabakasından dolayı yapı çok katlı bir yapıya sahip olmuştur. Akımsız nikel kaplamanın tüm koşullarında klasik morfoloji olan nodüler karnabahar yapısı elde edilmiştir. Kaplama kalınlıkları altlık malzemesinin koşullarına bağlı olarak 15,3 ile 22,3 µm arasındadır. Yüzey aktifleştirme işlemi kaplamanın yapışma ve aşınma özelliklerini geliştirmiştir.

AA1050 yüzeyinde farklı işlemler sonrasında elde edilen akımsız nikel kaplamaların üretimindeki her aşamada farklı koşullar denenmiş ve her koşul için karakterizasyon çalışmaları (mikroyapısal incelemeler, elektrokimyasal analizler vb.) yapılarak en iyi koşullar belirlenip bir sonraki işleme geçilmiştir.

Amorf yapıda ve yüksek fosforlu olarak (%14,1) elde edilen akımsız nikel kaplamaların sertlik değerini (522 HV_{0,05}) arttırmak için 400°C'de kontrollü atmosferde (%100 Ar) 1 sa ısıtma işlemi yapılmış ve sertlik değerleri 889 HV_{0,05}'ye yükseltilmiştir. Isıl işlemsiz ve işlemlili akımsız nikel kaplamaların aşınma ve korozyon deneyleri yapılmıştır.

Aşınma deneyleri, 5 N sabit yükte pin-on-disk sisteminde yapılmış, yüzeyi aktifleştirilen numunelerin daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Korozyon deneyleri ise %3,5 sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde elektrokimyasal olarak yapılmış, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri çizdirilmiştir. Akımsız nikel kaplamalarda yapılan ısıtma işleminin korozyon direncini azalttığı belirlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki bölümünde, AA1050 alaşımının mekanik özelliklerini daha fazla geliştirmek adına hekzagonal bor nitrür (h-BN) takviyeli akımsız nikel kaplamalar yapılmıştır. Akımsız nikel kaplama çözeltisine farklı bileşimlerde (1, 5 ve 10 g/l) h-BN parçacıkların ilavesi ile nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplamalar 1 sa süre yapılmıştır. Yüzey aktifleştirici madde (1 g/l sodyum dodesil sülfat) kullanılarak yapılan kompozit kaplamalarda h-BN parçacıklarının kaplama içerisinde homojen dağıldığı ve aşınma davranışı için kullandığımız miktarın yeterli olmadığı tespit edilmiştir.

Akımsız nikel kaplamanın yüzey morfolojisinin (nodüler karnabahar yapısını) ilave edilen parçacıklar (h-BN) ile değişmediği gözlemlenmiştir. Kompozit kaplamalara yapılan ısıl işlemin akımsız nikel kaplamada olduğu gibi amorf yapıyı kristalin yapıya dönüştürdüğü yapılan XRD (X Işını Kırınım Ölçer) analizleri ile tespit edilmiştir.

AA1050 alaşımına yapılan yüzey işlemleri sayesinde malzemenin sertliği ve korozyon direnci artmıştır. Aşınma özellikleri için daha fazla h-BN tanecik ilavesinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen malzemenin içi alüminyum alaşımı, dışı ise nikel esaslı alaşım özelliklerini taşımaktadır. Kaplama ve altlık arasındaki yapışmanın da iyi olduğu bu numuneler sayesinde AA1050 alaşımının servis ömrünün uzadığı kararına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: AA1050, anodik oksidasyon, akımsız nikel kaplama, akımsız nikel kompozit kaplama, h-BN, aşınma, korozyon



**PROPERTIES OF PRE-TREATED ELECTROLESS NICKEL AND BOR NITRIDE
REINFORCED ELECTROLESS NICKEL COATINGS ON ANODIZED ALUMINUM
SURFACE**

Mustafa KOCABAŞ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Ph. D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Aluminium and its alloys are the most widely used non-ferrous metal groups. Due to its outstanding characteristics such as lightness, the high strength obtained by heat treatment under favourable conditions and high corrosion resistance, it has been extensively used for decades. Additionally, the current advantages of aluminium and its alloys have been enhanced thanks to improvement in its surface properties.

A very thin and dense oxide layer formed by the oxygen on the surface of aluminium and its alloys, protects the metal against external effects. However, the stability of the oxide layer has adverse effects on the coating of the aluminium surfaces and adhesion of the coatings that can be obtained. Despite the use of strong acids or alkalis for removing the natural oxide film, the oxide film immediately recovers as soon as the metal is exposed to the atmosphere.

Surface treatments such as anodic oxidation and electroless nickel coatings have been applied in order to improve the tribological and corrosion properties and also to improve the service life of aluminium and its alloys. In particular, the surface performance in electroless nickel coatings is related to the adhesion between the coating and the substrate.

In order to prepare a suitable surface for the electroless nickel coating and provide a good adhesion between aluminium and the coating, single and double pre-treatments such as zincating and anodic oxidation + nickel precipitation, respectively, are applied to the aluminium surfaces prior to electroless nickel coating. Tremendous research

efforts are currently ongoing to improve the adhesion performance and therefore surface performance of materials.

In the current study, firstly the base material, oxide layer, was obtained before electroless nickel coating by anodic oxidation process to improve the adhesion of the coating to the surface of AA1050 (1050 aluminium alloy). Anodic oxidation was carried out in 2 M sulfuric acid (H_2SO_4) solution at three different voltage values (12, 15 and 18 V) and three different charge densities (757, 3231, 6848 mC/cm^2). As a result of these treatments, oxide layers in porous structure were obtained at 411, 1751 and 3753 nm thicknesses.

In order to activate the surface of the oxide layer in the porous structure and to allow better adhesion of the electroless nickel coating to be applied later, the oxide coated surfaces were kept in a 5 g/l nickel fluoride solution (30°C) at short times. Anodized surface activation with nickel fluoride solution is a sophisticated technique and it is a cheaper, cleaner and faster pre-treatment process relative to alternative methods such as zincating.

The oxide coated and activated AA1050 samples were then coated with electroless nickel-phosphorus (Ni-P) coating in a solution which contains sodium hypophosphite and nickel sulphate (pH: 4.4-4.8) at 85°C for 1 hour. Due to the oxide layer between the substrate and the electroless nickel coating, the coating has a multi-layer structure. The nodular cauliflower structure, the classical morphology, was obtained under all conditions of the electroless nickel coating. Coating thicknesses were between 15.3 and 22.3 μm , depending on the conditions of the substrate material. The surface activation process improved the adhesion and wear properties of the coating.

Different coating conditions were tested at different stages of the production of electroless nickel coatings on the surface of AA1050 and characterization studies (microstructural studies, electrochemical analyzes, etc.) were performed for each condition to determine the optimal conditions and then proceed to the next step.

In order to increase the hardness value (522 $\text{HV}_{0.05}$) of the electroless nickel coating obtained in amorphous form and with high phosphorus (14.1%), 1 hour heat treatment was performed in a controlled atmosphere (100% Ar) at 400°C. The hardness values were increased by 889 $\text{HV}_{0.05}$ after the heat treatment. Wear and corrosion experiments were carried out on non-heat treated and heat treated of electroless nickel coatings.

The surface activation showed higher wear resistance than non-activated samples under pin-on-disk wear system at a constant load of 5 N. Corrosion experiments were carried out electrochemically on electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves in 3.5% sodium chloride (NaCl) solution. The results showed that the heat treatment in the electroless nickel plating reduces the corrosion resistance.

Thereafter, hexagonal boron nitride (h-BN) reinforced electroless nickel coating was applied to AA1050 alloy to further improve its mechanical properties. The nickel matrix h-BN reinforced composite coatings were applied for 1 hour by the addition of h-BN particles in different compositions (1, 5 and 10 g/l) to the electroless nickel coating solution. Composite coatings carried out using a surfactant (1 g/l sodium dodecyl

sulphate) were found to be homogeneously dispersed in the coating of h-BN particles and the amount which we used for the wear behaviour was not sufficient.

It has been observed that the surface morphology (nodular cauliflower structure) of the electroless nickel coating does not change with the addition of h-BN particles. It has been discovered by the XRD (X-Ray Diffraction) analysis that the amorphous structure of the composite coatings changed to a crystalline structure by heat treatment similar to electroless nickel coating.

Due to the surface treatments, the hardness and the corrosion resistance of AA1050 alloy were increased. It was concluded that more h-BN particle addition is required for the improvement of the wear properties. The inner and outer layer of the obtained material showed similar characteristic to aluminium alloy and nickel-based alloy, respectively. It was concluded that the service life of the AA1050 alloy was prolonged due to the good adhesion between the coating and the substrate.

Keywords: AA1050, anodic oxidation, electroless nickel coating, electroless composite coating, h-BN, wear, corrosion



GİRİŞ

Çalışma ortamının etkisi ile metalik malzemelerin kimyasal yapıları ve fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Üretilen parçanın ömrünü ve kalitesini arttırmak, çalışma ortamının olumsuz koşullarının etkilerini azaltmak ve bazı mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli metalik ve metalik olmayan kaplamalar uygulanmaktadır. Yüzey kaplamalarını ve modifikasyonlarını içeren yüzey işlemleri her geçen gün önemini ve yaygınlığını arttıran konular arasındadır. Birçok malzeme servis ömrünü arttırmak için bu işlemlere tabi tutulur. Yüzey işlemlerinin malzeme ve ortama göre en uygun koşullarda yapılması malzemenin daha uzun süreler kullanılmasını sağlamaktadır. Bu yüzden işlem yapılacak malzemenin kullanılacağı ortam, yüzey işlem koşullarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Düşük mekanik mukavemeti nedeniyle yapı malzemesi olarak kullanılamayan saf alüminyum, motor parçaları ve spor ürünleri gibi yerlerde tribolojik uygulamalar için ön plana çıkmaktadır. Ancak mukavemetinin ve ergime sıcaklığının düşük olması, bazı ortamlarda korozyon ve aşınma direncinin yeterli olmaması, alüminyumun uygulamalarını sınırlamaktadır. Sıcakta alüminyum yüzeyinde meydana gelen yoğun yüzey bozulmaları da alüminyum parçaların üretiminde koruyucu ve özellik geliştirici yüzey modifikasyon işlemlerini gerekli kılmaktadır.

Alüminyum yüzeylere, fiziksel buhar biriktirme (PVD), elektrolitik krom kaplama ve akımsız nikel kaplama ile kaplama yapılırken anodik oksidasyon (AO) gibi işlemlerle de yüzeyinde oksit tabakası büyütülmekte ve şekillendirilebilmektedir. Kaplanacak alüminyum parçanın karmaşık şekilli olması durumunda akımsız nikel kaplama öne

çıkmakta olup alüminyum ve alaşımlarına doğrudan akımsız nikel kaplama uygulanabilmektedir [1].

Alüminyum altlıklar üzerine doğrudan akımsız nikel kaplama yapmada bazı teknik sınırlamalar vardır. Bunlar:

- (1) Alüminyum ve alaşımları atmosfere maruz kaldığı zaman, yüzeyinde, kendiliğinden, ince ve yoğun oksit filmlerin oluşmasıdır. Bu oksit film, yüzey kaplama sırasında biriken metalin metal-metal bağı yapmasını engeller. Bu yüzden, alüminyum yüzeyine doğrudan yapılan akımsız kaplamalarda yapışma genellikle tatmin edici olmamaktadır.
- (2) Alüminyumun elektrot potansiyeli çok düşük olduğu için (yaklaşık -1,67 V) elektronlarını çok kolay kaybeder. Uygun ön işlemin yapılmadığı durumlarda, alüminyum altlıklar çözeltideki metal iyonları ile kolayca reaksiyona girer. Sonuçta gevşek ve kaba bir tabaka oluşur, bu da altlık ile kaplamalar arasındaki bağ mukavemetini etkiler.
- (3) Alüminyumun asidik ve alkali çözeltilerde çözünerek kaplama çözeltisini kirletmesidir. Bu durum, akımsız nikel kaplama çözeltisinde parçalanma reaksiyonlarına yol açar. Bu olay akımsız nikel kaplamanın ciddi sorunları arasındadır.

Bu üç problemi çözmek için, alüminyum yüzeylere kaplama öncesi ön işlemler uygulanmaktadır. Alüminyum ve alaşımlarına akımsız nikel kaplama öncesi uygulanan ön işlemler aynı zamanda kaplamanın yüzey özelliklerini de etkilemektedir. Bu nedenle alüminyum üzerinde kaplama yapmanın en zor kısmı, uygun ön işlemin geliştirilmesidir [2,3].

Alüminyum ve alaşımlarının yüzeylerine akımsız nikel kaplama yapılan çalışmalarda tekli ve çiftli ön işlemler uygulanmaktadır. Ön işlem olarak en fazla aşağıda belirtilen işlemlerin uygulandığı tespit edilmiştir.

1. Çinkolama ve çift çinkolama
2. AO işlemi + paladyum içeren çözeltiye daldırma
3. Kadmiyum içeren çözeltiye daldırma
4. Asit ile aşındırma yoluyla nikel çöktürme

Çinkolama işleminde altlık yüzey, alüminyum ve çinkonun yer değiştirme reaksiyonları ile çinko film ile kaplanır. Çift çinkolama işleminde ise, alaşım iki defa dönüşüm işlemine maruz bırakılır. Yöntem, akımsız kaplanmış filmlerin altlık yüzeyine yapışma mukavemetini ve diğer özelliklerini geliştirir. Ancak, çinko tabakası, nikel kaplama sırasında nemli ortamlarda anot olarak davranır ve yanal dağlama meydana gelebilir. Bu da akımsız nikel tabakasının yüzeyden kalkmasına neden olur [2,4].

AA1050 alaşımına akımsız nikel kaplama yapılan bu çalışmada, mevcut tekli ve çiftli ön işlemlere alternatif olarak, yeni bir çiftli ön işlem uygulanmıştır. Yüzeyler öncelikle AO işlemine maruz bırakılmış, daha sonra nikel florür içeren çözeltide yüzey aktifleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra akımsız nikel ve nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplama yapılmıştır.

Önerdiğimiz çiftli ön işlem yönteminin yaygın kullanılan mevcut bazı yöntemlere nazaran üstünlükleri aşağıda verilmiştir.

- Çinkolama ve çift çinkolama ön işlemleri: Çinkolama yönteminde yüzeyin her bölgesi aktif hale getirilemediğinden araştırmacılar, çift çinkolama yöntemini geliştirmişlerdir. Bu iki yöntemin birçok olumsuz yönleri mevcuttur. Bunlar: işlem çözeltisinin içerdiği siyanürden dolayı zehirli işlem sınıfına girmesi, akımsız nikel banyosunu kirlettiği için kaplama maliyetini arttırması ve aynı nedenden dolayı seri üretime uygun olmamasıdır. Yapılan çalışmada kullanılan çiftli ön işlemin amacı, bu olumsuzlukları gidermektedir.
- AO işlemi + paladyum içeren çözeltiye daldırma ön işlemi: Alüminyum yüzeylere AO işleminden sonra paladyum içeren çözeltiye daldırma yoluyla yüzeyi aktifleştirme ön işlemi daha pahalı bir ön işlemdir.
- Asit ile birlikte aşındırma yoluyla nikel çöktürme ön işlemi: Alüminyum yüzeylerin kimyasal olarak dağlanması esasına dayanan ön işlem, bu çalışmada önerilen AO işleminden sonra nikel florür çözeltisine daldırılarak yapılan ön işlemde daha uzun sürelerde ve daha fazla süreç hataları ile beraber gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışma altı bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm, giriş kısmının yanında literatür özetini, yapılan çalışmanın amacını ve özgün değerini içermektedir. Takip eden iki bölümde sırası ile alüminyum hakkında bilgi verilmiş ve çalışmada gerçekleştirilen

yüzey işlemlerinden ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde deneysel prosedür verilirken, beşinci bölümde ise deneysel sonuçlar verilirken irdelenmiştir. En son bölüm olan altıncı bölümde genel sonuçlar verilmiştir.

1.1 Literatür Özeti

Literatür özetleri, akımsız nikel kaplama, ön işlemlili akımsız nikel kaplama, kompozit kaplama ve ön işlemlili kompozit kaplama şeklinde dört ana başlıkta toplanmıştır. Akımsız nikel kaplama ve kompozit kaplama literatürlerinde, çalışmaya uygun olduğu için akımsız nikel-fosfor kaplamaları esas alınmıştır.

1.1.1 Akımsız Nikel Kaplama

Qin, 3 farklı sıcaklıkta (60, 70 ve 80°C) yaptığı akımsız nikel kaplamalarda sıcaklığın etkisini incelemiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre artan kaplama sıcaklığı ile kaplamanın içerdiği fosfor miktarı artmış ve nikel nodüllerinde büyüme gözlemlenmiştir. Yapılan korozyon deneylerinde 6063 Al alaşımı ile 70°C’de yapılan akımsız nikel kaplanmış numuneler karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yapılan akımsız nikel kaplamanın, korozyon direncini arttırdığını göstermiştir. Deney verilerine göre, artan kaplama sıcaklığı ile kaplamanın içerdiği fosfor miktarı artmış ve nikel nodüllerinde büyüme gözlemlenmiştir. Yapılan korozyon deneylerinde 6063 Al alaşımı ile 70°C’de yapılan akımsız nikel kaplanmış numuneler karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, yapılan akımsız nikel kaplamanın, korozyon direncini arttırdığını göstermiştir [5].

Palaniappa vd. [6] çalışmalarında akımsız Ni-P ve Ni-W-P kaplamalara yapılan ısıt işlemin kaplamaların aşınma özelliklerine etkilerini incelemiştir. Altlık malzemesi olarak çeliğin kullanıldığı bu çalışmada kaplama işleminden sonra numunelere 300, 400, 500 ve 600°C’de ısıt işlem yapılmıştır. Kaplamaların aşınma deneyleri pin-on-disk sisteminde, 30 ve 40 N yük altında 1000 metrelik mesafe ile yapılmıştır. Aşınma deneylerinde uygulanan yük arttırıldığında sürtünme katsayısı değerinde artış tespit edilmiştir. En az aşınma oranına 400°C’de ısıt işlem yapılan numunede ulaşılmıştır.

Lin vd. [7] çalışmalarında P110 çeliği yüzeyine yapılan akımsız nikel kaplamanın aşınma ve korozyon davranışlarını incelemiştir. Aşınma deneyleri ball-on-disk sisteminde 5

N yük altında yarım sa süre ile yapılmıştır. Yapılan yüksek fosforlu kaplama sonucunda numunelerin aşınma özellikleri geliştirilmiştir.

Yan vd. [8] çalışmalarında yumuşak çelik üzerine akımsız nikel kaplamanın sertlik ve aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Kaplamalarda yüksek sertliğe sahip numunelerin aynı zamanda yüksek aşınma direncine sahip olduklarını tespit edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda %8 fosfor içeren kaplamanın en iyi aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Crobu vd. [9] çalışmalarında demir esaslı malzeme yüzeyine nano-kristalin akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon özelliklerini incelenmişlerdir. Klasik üç elektrot sisteminin kullanıldığı korozyon deneylerinde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Deney çözeltisi olarak ise 0,1 M NaCl, 0,1 M Na₂SO₄ ve 0,1 M NaCl + 0,1 M Na₂SO₄ kullanılmış ve deney öncesinde 15 dk açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü yapılmıştır. Klorlu ve klorsuz ortamlarda korozyon deneyleri yapılan çalışmada %19 fosfor içeren kaplamalarda yüksek potansiyel değerlerinde siyah noktalar halinde bölgesel korozyon gözlemlenmiştir.

Hu vd. [10] yaptıkları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı yüzeyine akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların birikmesini ve özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada akımsız nikel çözeltisinde, tiyoüre çözelti dengeleyici görevinin yanında parlaticı olarak da kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde ve klasik üç elektrot sistemi ile 25°C'de yapılmıştır. Deney öncesinde numuneler 30 dk OCP işlemine tabi tutulmuştur. Akımsız nikel kaplamanın magnezyum alaşımının korozyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Yapılan yapışma deneyleri ve enine kesit incelemeleri sonucunda magnezyum alaşımı üzerine akımsız nikel kaplamanın doğrudan kaplanabileceği tespit edilmiştir.

Li vd. [11] çalışmalarında AZ91D magnezyum alaşımı üzerine kaplanmış akımsız nikel kaplamanın aşınma ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Aşınma deneyleri ball-on-disk sisteminde yapılmış ve iki farklı yük olan 1 ve 1,5 N kullanılarak yapılmıştır. Aşınma oranı malzemenin hacimce kaybının toplam mesafeye bölünmesi ile

hesaplanmıştır. Isıl işlemli numunelerin aşınma direncinde ısıtıl işlem yapılmayanlara göre kayda değer bir artış gözlemlenmiştir.

1.1.2 Ön İşlemli Akımsız Nikel Kaplama

Yin vd. [2] çalışmalarında, alüminyum yüzeyine yaptıkları akımsız nikel kaplamalarda nikel daldırma ön işleminin, kaplamanın korozyon özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bunun için farklı çözeltiler kullanarak beş farklı nikel ön işlem yöntemi uygulamışlardır. İki koşulda tekli nikel çözeltisi içine daldırma ön işlemi uygulanmış diğer koşullar ise ikili daldırma ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal deneyler %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile yapılmıştır. Tekli ön işlem uygulanan numunelerde bütün eğriler benzer şekle sahip olup, akımsız nikel kaplamalarda aynı korozyon mekanizmasının meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Akımsız nikel kaplamadaki fosfor miktarı arttıkça korozyon direncinde artış meydana gelmiştir. Alaşım-çözelti ara yüzeyinde fosforca zengin filmin oluşumu, elektrot yüzeyine suyun ulaşmasını engellemiş, böylece nikelin hidrasyonunu önlemiştir. Deney sonuçları, kaplamanın kalınlığı, yoğunluğu ve fosfor miktarının korozyon özelliğini etkilediğini göstermektedir. En iyi korozyon direnci, en yüksek fosfor miktarına sahip olan numunede belirlenmiştir.

Vitry vd. [12] çalışmalarında 2024 alüminyum alaşımının aşınma ve korozyon direncini arttırmak için akımsız çift katmanlı Ni-P/Ni-B kaplamalar yapmış ve bu kaplamalara ısıtıl işlem uygulamışlardır. Genel olarak çift kaplamalı 2024 alaşımının aşınma direnci artmıştır. 180°C'de ısıtıl işlem yapılmış numunede ise aşınma direncinde küçük bir artış meydana getirmiştir. Ayrıca kaplamanın korozyon direnci de ısıtıl işlem ile iyileşmiştir.

Sudagar vd. [3] çalışmalarında farklı ön işlem koşullarında akımsız nikel kaplanan 7075-T6 alüminyum alaşımının aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Yaklaşık 35 µm kalınlığında biriktirilen akımsız nikel kaplama, %6-9 fosfor içermekte, amorf ve mikrokristalin fazlardan oluşmaktadır. Kaplama öncesi üç farklı ön işlem olan, çinkolama, nikel strike ve absorbe hipofosfit tabakası uygulanmıştır. Sertleştirilmiş çeliğin aşındırıcı olarak kullanıldığı aşınma deneylerinde iki farklı yük olan 0,25 ve 0,50 kg kullanılmıştır. Bütün ön işlemli kaplamalar, altlığın aşınma davranışını geliştirmiştir. En iyi aşınma direncine bütün ön işlemli koşullarda 400°C'de ısıtıl işlem yapılan

numunelerde ulaşılmıştır. Uygulanan üç farklı ön işlemin faydalı etkileri aşınma performanslarına göre değerlendirilmiş ve nikel strike > çinkolama > HP absorbe tabaka olduğu belirlenmiştir.

Takacs vd. [4] yaptıkları çalışmada AlMg2 alaşımı yüzeyine farklı ön işlemleri akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon özelliklerini incelemiştir. Ön işlem olarak çinkolama, nikel strike ve nikel daldırma yöntemlerinin kullanıldığı çalışmada %8-10 arası fosfor içeren akımsız nikel kaplamalar elde edilmiştir. Korozyon deneyleri Na₂SO₄ (pH:3) çözeltisinde yapılmıştır. Herhangi bir ön işlem yapılmadan kaplanan numuneler en düşük korozyon direncine sahiptir. Yapılan çinkolama ve nikel daldırma ön işlemleri kaplamanın birikme oranını azaltmışlardır.

Seifzadeh vd. [13] yaptıkları çalışmalarında AZ91 magnezyum alaşımı üzerine akımsız nikel kaplama yapmışlar ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde ve klasik üç elektrot sistemi (referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin levha) ile yapılmıştır. Ön işlem olarak seryum-lantan-permanganat çözeltisinin kullanıldığı çalışmada kaplamalar yüksek fosforlu akımsız kaplama sınırları içerisindeydi. Yapılan bu ön işlem hidroflorik asit ve krom içeren ön işlemlere alternatif olduğu ve bu işlemlere göre daha çevreci bir ön işlem olduğu belirtilmiştir. Elde edilen yüksek korozyon direncine magnezyum alaşımı yüzeyine yapılan akımsız nikel kaplamanın ince taneli ve düşük poroziteli yapısı katkı sağlamıştır.

Yazdi vd. [14] çalışmalarında 3004 alüminyum altlık yüzeyinde akımsız nikel kaplamanın yapışmasını ve yapısını geliştirmek için iki farklı ara tabaka üretmişlerdir. Alüminyum yüzeyine çinkolama uygulayarak ve oksit kaplama yaparak akımsız nikel kaplamışlardır. Akımsız nikel kaplamaların alüminyum altlığa yapışması, eğme testi ile değerlendirilmiştir. Ara tabaka olarak nano-poröz alüminyum anodik oksit tabakasının oluşturulduğu numunelerde çok ince taneli akımsız nikel kaplamalar oluşmuş ve kaplamanın alüminyum yüzeye yapışması geliştirilmiştir. Eğme testinde hesaplanan çatlak yoğunluğu, çinkolama işlemi uygulanan numunelere göre dört kat daha az çıkmıştır. Aynı çalışmada, 3004 alüminyum alaşımı yüzeyinde oksit büyüttükten sonra nikel elektrolitik renklendirme banyosunda Al₂O₃ yüzeyine alternatif akım uygulayarak nikel çöktürme yapmışlardır. Üniform, nano gözenekli anodik alüminyum oksit yapının

varlığı, nikel pigmentlerin çökmesi için tercihli yerler oluşturmuştur. Bu hücreler, akımsız nikel kaplanması için çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak ince taneli yapılar meydana getirmiştir.

Jha vd. [15] çalışmalarında akımsız metalizasyon işlemi için alüminyum yüzeyinde oksit büyüttükten sonra üzerine paladyum nano parçacıkların uygulanmasını incelemişler ve nano partiküllerin her iki yüzeyi de aktifleştirdiğini bulmuşlardır. Paladyum uygulaması sonrası yüzeylerde biriktirilen akımsız nikel kaplamanın sürekli, çatlaksız ve üniform kalınlıkta olduğu, ancak bütün numune yüzeylerinde yapışmanın iyi olmadığını tespit etmişlerdir.

Yazdi vd. [14] çalışması akımsız nikel kaplamanın yapışma direncini geliştirmek amacıyla alüminyum alaşımı yüzeyine ön işlem olarak oksit büyütmeyi öneren önemli bir çalışmadır. Jha vd. [15] çalışması da incelendiğinde, anodik oksit tabakasının özellikleri ve yüzeyine yapılan ön işlemin de çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. Alüminyum yüzeylere uygulanan AO işleminin yüzey paternleme, tekstürleme vb. işler için uygulandığı da görülmektedir.

1.1.3 Akımsız Nikel Kompozit Kaplama

Akımsız nikel kaplamaların kaplaması sırasında çözeltiye ilave edilen metalik veya metalik olmayan parçacıklar veya bunların karışımı ile akımsız nikel matrisli kompozit kaplamalar geliştirilmiştir. Bu kompozit kaplamaların akımsız nikel kaplamalara göre daha iyi aşınma, abrasyon ve yağlama özelliği gösterdiği belirlendiğinden bu konudaki çalışmalara ilgi artmıştır. Nikel matris içine ilave eden parçacıkların içinde öne çıkanları, SiC, B₄C, Si₃N₄, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, PTFE (politetrafloroetilen) ve h-BN parçacıklarıdır.

Kullanılan parçacıklar mikron altı veya üstü boyutlarda olabilmektedir. Parçacıkların akımsız nikel ile birlikte birikmesi, banyodaki parçacıkların boyutu, şekli, yoğunluğu, bileşimi ve süspansiyon yöntemine bağlıdır. Son yıllarda karbon nanotüp takviyeli akımsız nikel kaplamalar ve nano boyutlu farklı tozlar ile birlikte biriktirilmiş kaplamalar da incelenmektedir [16]. Akımsız nikel kullanılarak yapılan kaplamalara ait literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Aşağıda bu çalışmalara ait özetler verilmiştir.

Balaraju vd. [17] çalışmalarında farklı boyutta (50 nm, 0,3 µm ve 1 µm) alümina tozlar içeren kompozit kaplama hazırlamak için yüksek fosforlu akımsız nikel özeltiiler kullanmıştır. Kompozit kaplamaların sertliği, ısıı işleme tabi tutulduklarında %15 oranında artmıştır. %3,5 NaCl çözeltisinde yapılan korozyon deneylerinde küçük boyutta parçacık içeren kaplamalar üniform korozyon davranışı gösterirken, 1 µm boyutunda parçacık içeren kaplamalarda bölgesel korozyon meydana gelmiştir.

Chen vd. [16,18] çalışmalarında karbon nanotüp ilaveli akımsız nikel kaplamaların tribolojik davranışını incelemiş ve bu kaplamaları, Ni-P-grafit ve Ni-P-SiC ile karşılaştırmışlardır. Karbon nanotüp ilaveli kompozit kaplamaların, karbon nanotüplerin kendi kendini yağlama özellikleri ile ilgili olarak, en iyi yağlama özelliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Karthikeyan ve Vijayaraghavan'ın çalışmalarında [19] yumuşak elik üzerine kaplanmış nano boyutlu Al₂O₃ takviyeli kompozit akımsız kaplamanın yapışma, sertlik ve aşınma direnci incelenmiştir. Standart Rockwell-C testi bu çalışmada yapışma özelliklerini incelemek için uygulanmıştır. Aşınma deneyleri sabit 2,5 N yük altında ve 160, 320, 480, 640 ve 800 m aşınma mesafeleri kullanılarak yapılmıştır. Yapılan akımsız kompozit kaplamanın aşınma hacmini azalttığı diğer bir ifadeyle aşınma direncini arttırdığı tespit edilmiştir.

Leon vd. [20] 316 kalite paslanmaz elik üzerine ortalama tane çapı 5,16 µm olan h-BN kullanarak akımsız nikel kompozit kaplama yapmışlardır. Hacimce çeşitli h-BN oranları kullanılarak (en düşük %11) yapılan bu çalışmada yapılan aşınma deneyleri sonucunda en düşük sürtünme katsayısı hacimce %35 h-BN içeren numunede elde edilmiştir. Ayrıca %11 içeren numunede aşınma mekanizması olarak adezyon ve abrasyon mekanizmalarının karışımı gözlemlenmiştir.

Leon vd. [21,22] yaptıkları çalışmalarda 316 kalite paslanmaz elik üzerine h-BN takviyeli akımsız nikel kaplama yapmışlardır. Çalışmalarda ısıı işlem yapılan kompozit kaplamaların tribolojik özellikleri incelenmiştir. Yaklaşık 5,17 µm tane çapında h-BN parçacıkları ile yapılan kompozit kaplamaların aşınma deneyleri pin-on-disk sisteminde, 2 N yük altında ve aşındırıcı uç olarak AISI 52100 malzemesi kullanarak yapılmıştır. Hacimce %33 h-BN içeren kaplamalar 200, 300 ve 400°C'de 1 sa ısıı işleme tabi

tutulmuşlardır. Elde edilen aşınma sonuçlarında 200°C’de ısıtılma yapılan ve ısıtılma işlemi yapılmamış numune en kötü aşınma deney sonuçlarını vermiştir. Bu çalışmalarda ayrıca kaplama işleminden sonra, aşınma özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamak için, numuneler 190°C’de 2 sa “hydrogen relief” işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan kompozit kaplamalardaki aşınmaların tamamı adezyon aşınma mekanizması esasına dayanmaktadır.

Leon vd. [23] başka bir çalışmalarında ise diğer çalışmalarında [20–22] olduğu gibi 316 kalite paslanmaz çelik üzerine h-BN takviyeli akımsız kompozit nikel kaplama yapmışlardır. Yüksek sıcaklık aşınma deneylerinin uygulandığı bu çalışmada, 400°C’de 1 sa ısıtılma yapılan numunelere sırası ile 25, 100, 200, 300 ve 400°C’de aşınma deneyleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri ball-on-disk sisteminde aşındırıcı olarak alümina, 2 N yük ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonrası yapılan analizler sonucunda deney sıcaklığının arttıkça aşınma direncinin azaldığı ve bu yüksek sıcaklıkta aşınma deneyine tabi tutulan kaplamaların yüksek sürtünme katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kompozit kaplama pH’ı 8 olan çözelti içerisinde, 60°C’de ve 4 sa süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların fosfor miktarı %5,5-11,3 arasında bir değer almıştır.

Hamdy vd. [24] çalışmalarında düşük karbonlu çelik malzeme yüzeyine tungsten içeren akımsız nikel kaplama ve nano boyutlu Al₂O₃ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmışlardır. Kaplamalara ısıtılma uygulanmış ve işlemin kaplamalara olan etkisini incelemişlerdir. İlave edilen Al₂O₃ miktarı 25-100 g/l arasında ve elde edilen kaplama kalınlığı ise 8-12 µm arasındadır. Diğer koşullara (Ni-P ve Ni-P-Al₂O₃) göre Ni-P-W kaplamanın daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kaplamaya ilave edilen Al₂O₃ parçacıkları ise korozyon direncini geliştirmiştir. 75 g/l Al₂O₃ ilave edilen numuneye kadar olan ilavelerde korozyon direnci artmış, en yüksek korozyon direncine 75 g/l Al₂O₃ ilave edilen numunede ulaşılmıştır. Ancak 100 g/l Al₂O₃ ilave edilen numunede korozyon direnci 75 g/l Al₂O₃ ilave edilmiş numuneye göre düşük değerdedir. En iyi korozyon değerine sahip olan kompozit kaplamalara yapılan ısıtılma işlemi, korozyon direncini azaltmıştır. Bu azalmaya ısıtılma sırasında alüminadan alüminyum fosfite dönüşen çökeltilerinin etkili olduğu düşünülmektedir. ısıtılma işlemi

sonrasında alüminaya göre daha düşük korozyon direncine sahip alüminyum fosfit fazı yapılan XRD analizleri ile de tespit edilmiştir.

Zarebidaki vd. [25] yaptıkları çalışmada çelik malzeme yüzeyine nano boyutlu SiC takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde ve referans elektrot olarak Ag-AgCl seçilerek yapılmıştır. Genellikle kompozit numunelerde daha yüksek mikro-sertlik değerlerine ulaşılmıştır ancak daha yüksek bileşimlerde bu sertlik değeri parçacıkların topaklanmasından dolayı düşme eğilimine girmiştir. En yüksek sertlik değeri 4 g/l parçacık içeren çözeltide yapılan kompozit akımsız nikel kaplamaya aittir. EIS deneyleri 0,01-10⁵ Hz frekans aralığında ve 5 mV genlikte yapılmıştır. Nano boyutlu SiC parçacıkların topaklanmasından dolayı akımsız nikel kaplamalara göre kompozit kaplamaların korozyon direnci daha düşük değerlerdedir.

Makkar vd. [26] çalışmalarında yumuşak çelik malzeme yüzeyine Al₂O₃ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Nano boyutlu Al₂O₃ parçacıkları ile yapılan kompozit kaplamaların aşınma deneyleri ball-on-disk sisteminde, 1, 1,5 ve 2 N yük altında ve aşındırıcı uç olarak krom çeliği kullanarak yapılmıştır. Kompozit kaplamaların akımsız kaplamaya göre daha yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında kompozit kaplamaya yapılan ısıt işlemlerinde korozyon, sertlik ve aşınma özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir.

Huang vd. [27] yaptıkları çalışmada çelik yüzeylerine PTFE, SiC ve PTFE + SiC takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal deneyler NaCl (%3) ve 1 N H₂SO₄ çözeltilerinde ve klasik üç elektrot sistemi (referans elektrot olarak SCE, karşıt elektrot olarak ise grafit çubuk) ile yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler öncesinde numuneler 30 dk OCP işlemine tabi tutulmuştur. EIS deneyleri 0,01-10⁵ Hz frekans aralığında ve 5 mV genlikte yapılmıştır. Kaplanan numuneler 400°C'de ve 1 sa süre ile ısıt işleme tabi tutulmuştur. İlave edilen PTFE ve SiC parçacıkları kaplamaların korozyon hızlarını tuzlu ortamda azaltırken asidik ortamda arttırmıştır. Yapılan ısıt işlem kaplamaların yapısını geliştirmiş ve korozyon direncini arttırmıştır.

Allahkaram vd. [28] yaptıkları çalışmada X70 çelik yüzeyine nano boyutlu SiC takviyeli kompozit akımsız nikel kaplamayı yüzey aktifleştirici madde kullanmadan yapmış ve kaplamaların korozyon ve sertlik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda hem akımsız nikel hem de kompozit akımsız nikelin amorf yapıda olduğu ve ilave edilen SiC parçacıkların yapıyı değiştirmedeği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal deneylerde referans elektrot olarak Ag-AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. İlave edilen parçacıklar ile kaplamanın sertliğinin ve korozyon direncinin arttığı tespit edilmiştir.

Mohammadi vd. [29] yaptıkları çalışmada çelik yüzeylerine PTFE, MoS₂ ve PTFE + MoS₂ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan kaplamalara farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmış bu sıcaklıkların kaplamalara olan etkileri incelenmiştir. Isıtma işlemlerin kaplama sertliğini arttırdığı ve en yüksek değere 400°C'de 1 sa süre ile yapılan koşulda ulaşıldığı tespit edilmiştir. Aşınma deneyleri 1000 g yük altında pin-on-disk sisteminde ve aşındırıcı uç olarak SAE52100 çeliği kullanılarak yapılmıştır. Korozyon deneyleri %3,5'lik NaCl ve 1 N H₂SO₄ çözeltileri içerisinde klasik üç elektrot sistemi ile yapılmıştır. PTFE + MoS₂ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplamalar, akımsız nikel kaplamalara göre daha düşük sertlik değerlerine sahiptirler. Tuzlu ve asidik ortamlarda yapılan korozyon deneylerinde PTFE ilave edilen kompozit kaplamaların akımsız nikelin kaplamaların korozyon dirençlerine göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Ancak MoS₂ ilave edilen kaplamalarda ise korozyon direncinde azalma meydana gelmiştir. Korozyon direncindeki bu azalmanın nedeni kaplamalardaki porozite miktarının yüksek olması ile açıklanmıştır. PTFE + MoS₂ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplamaların en kötü korozyon direncine sahip kaplama olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise kaplamanın porozite miktarının yüksek olmasının yanında kaplama içerisinde gözlemlenen çatlakların neden olduğu düşünülmektedir.

Sharma vd. [30] yaptıkları çalışmada yumuşak çelik yüzeylerine PTFE, Al₂O₃ ve PTFE + Al₂O₃ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde ve klasik üç elektrot sistemi ile yapılmıştır. Yapılan kompozit kaplamalar (PTFE ve Al₂O₃) akımsız kaplamaların sertliklerini arttırmıştır. PTFE + Al₂O₃ takviyeli kompozit akımsız

nikel kaplama yapılmış numuneler Al_2O_3 takviyelilere göre daha düşük korozyon direncine sahipken PTFE ilave edilmiş olan kaplamalara göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Buradaki korozyon direncindeki değişim yapıdaki porozite miktarına bağlı olmasının yanında kaplamaya ilave edilen parçacıkların özellik, dağılım ve bileşimine bağlıdır.

Rabizadeh vd. [31] yaptıkları çalışmada çelik malzeme yüzeyine nano boyutlu SiO_2 takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmışlar ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. 7 g/l parçacık ilavesi ile yapılan kompozit kaplamalarda elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri sonucunda yüzey aktifleştirici madde ilave edilmediğinden dolayı kaplamalarda parçacıkların topaklandığı tespit edilmiştir. EIS ve polarizasyon deneyleri sonuçları, ilave edilen SiO_2 parçacıklarından dolayı tuzlu ortamlarda korozyon direncinde artış olduğunu göstermiştir. Korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) akımsız nikel kaplamalarda $0,416 \mu A/cm^2$ kompozit kaplamalarda ise $0,318 \mu A/cm^2$ olarak ölçülmüştür. İlave edilen parçacıklar kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü ve sertliğini arttırmıştır.

Novak vd. [32] çalışmalarında AZ91 magnezyum alaşımı üzerine kaplanmış akımsız nikel kaplamaya yapılan ısıl işlemin aşınmaya etkisini incelemişlerdir. Pin-on-disk sisteminin ve aşındırıcı olarak 440C çeliğin 5 N yük ile kullanıldığı aşınma deneyleri sonucunda numune yüzeylerinde 5 mm çapında iz oluşmuştur. Diğer bir çalışmada [33] ise Al-Si döküm alaşımı üzerine yapılan akımsız nikel kaplamanın ve Al_2O_3 takviyeli kompozit akımsız kaplamalara yapılan ısıl işlemin aşınmaya etkisini incelemişlerdir. Aşınma deneyleri önceki çalışma ile [32] aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. En iyi aşınma direncine $400^\circ C$ 'de ısıl işlem yapılan numunede ulaşılmıştır. Al_2O_3 takviyeli kompozit akımsız kaplamalara yapılan aşınma deneylerinde aşındırıcı uçun altlık malzemesine ulaşmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum yapılan kompozit kaplamanın aşınma özelliğini arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır.

İslam vd. [34] yaptıkları çalışmada bakır malzeme yüzeyine nano boyutlu SiO_2 takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal deneyler %4'lük NaCl çözeltisinde ve klasik üç elektrot sistemi ile yapılmıştır. İlave edilen parçacıklar kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü

azaltmış, tane boyutunu düşürmüş ve sertliğini arttırmıştır. En yüksek korozyon direncine ise orta fosforlu kaplamada ulaşılmıştır.

Islam vd. [35] yaptıkları diğer çalışmada bakır kuponların yüzeyine Al_2O_3 , SiC ve karbon nanotüp takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini ve sertliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal deneyler %4'lük NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Çözeltideki indirgeyici miktarının değiştirilmesi kaplamanın fosfor miktarını ve elektrokimyasal özelliklerini etkilediği tespit edilmiştir. Orta fosforlu kaplamaların yüksek fosforlu kaplamalara göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunun belirlendiği çalışmada ilave edilen parçacıkların kaplamanın birikme oranını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Shu vd. [36] yaptıkları çalışmada AZ31 magnezyum alaşımı yüzeylerine çift katlı kaplama (Ni-P ve Ni-P-ZrO₂) yapmış ve kaplamaların korozyon özelliklerini incelemişlerdir. İç tarafta bulunan Ni-P kaplama yüksek fosforlu iken dışta bulunan Ni-P-ZrO₂ kaplama düşük fosforludur. Yapılan kaplamalar ile özellikle iç kaplamadaki yüksek fosfordan dolayı yüksek korozyon direnç değerleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal deneyler öncesinde numuneler 10 dk OCP işlemine tabi tutulmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri %3,5'lik NaCl çözeltisinde ve oda sıcaklığında (25°C) yapılmıştır. Uygun miktarlarda ilave edilen ZrO₂ ile beraber sertlikte artış söz konusudur. Kontrol edilebilir olan bu kaplama sistemi ile mükemmel korozyon direnci ile beraber çok iyi derecede mekanik özellikler elde edilmiştir. Mekanik özellikleri yüksek olmasında en büyük katkıyı dış kaplama olan akımsız kompozit kaplama sağlamıştır.

Hsu vd. [37] yaptıkları çalışmada Ni-P kaplama çözeltisine farklı oranlarda (0-10 g/l) h-BN ilave etmişlerdir. Yüzey aktifleştirici madde olarak setil trimetil amonyum bromürün kullanıldığı çalışmada yüzey aktifleştirici madde, eklenen parçacık miktarına bağlı olarak gramda 30 ppm şeklinde ilave edilmiştir. Çalışmada kaplamalar 90°C'de, pH 5,2 ve 2 sa süre ile yapılmıştır. Kaplama sonucunda fosfor miktarı en yüksek %11,82 elde edilirken ve kaplama içerisindeki hacimce h-BN oranı en düşük %8,61 olarak elde edilmiştir. Ball-on-disk sisteminin ve aşındırıcı olarak 6,35 mm çapında ZrO₂'in 3 N yük ile kullanıldığı aşınma deneylerinde aşındırıcı uç numune yüzeyinde git gel yaparak (reciprocating) 2 sa süre ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma deney sonuçları incelendiğinde

aşınma direnci, 10 g/l içeren kompozit kaplamada Ni-P kaplamaya göre 10 kat daha yüksektir. Sürtünme katsayısı Ni-P kaplama yapılmış numunede 0,662 iken 10 g/l içeren kompozit kaplamada 0,163'tür. Çalışmada takviye malzemesi (h-BN) ile elde edilen aşınma direncindeki gelişme sertlik için elde edilmemiştir. Başka bir anlatımla ilave edilen h-BN parçacıkları kaplamanın sertliğini arttırmayıp aksine azaltmıştır. Araştırmacılar bu durumu sertlik için h-BN parçacıkların yumuşak doğasına, aşınma için ise h-BN parçacıkların kendi kendini yağlayıcı özelliklerine bağlamışlardır.

Hsu vd. [38] yaptıkları diğer çalışmada ise önceki çalışmalarında [37] olduğu gibi çelik altlık üzerine Ni-P kaplama ve nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplamalar yapılmış ve bu kaplamaların özellikleri karşılaştırılmıştır. Her iki kaplamanın da amorf yapıda olduğu çalışmada ilave edilen h-BN parçacıkları Ni-P kaplamanın yapısını değiştirmemiştir. Kaplama içerisindeki h-BN parçacıkların bariyer etkisini yapması sonucunda % 3.5'lik NaCl çözeltisinde Ni-P kaplamaya göre kompozit kaplamaların korozyon direncinin yüksek olduğu yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda tespit edilmiştir.

1.1.4 Ön işlemlili Akımsız Nikel Kompozit Kaplama

Apachitei vd. [39] çalışmalarında 6063-T6 alüminyum altlık üzerindeki akımsız nikel kaplamaların abrasif aşınma direncinin kaplamadaki fosfor miktarı azaldıkça ve nikel matris içine SiC taneciklerinin ilavesi ile geliştirilebileceğini bulmuşlardır. 220°C'de 1 sa ısıtıl işlem ile düşük ($3,9 \pm 0,3$) ve orta seviyede ($6 \pm 0,25$) fosfor içeren kaplamalarda sertlik ve aşınma direncinin gelişebileceğini, ancak yüksek fosforlu ($10,2 \pm 1$) kaplamalar için bu sıcaklığın uygun olmadığını tespit etmişlerdir. Çalışmada, kaplamanın yapışma özelliğini arttırmak için çift çinkolama ön işlemi uygulanmıştır.

Hu vd. [40] yaptıkları çalışmada Al-Si döküm alaşımı yüzeyine farklı boyutlarda (40, 200 ve 800 nm) SiC takviyeli kompozit akımsız Ni-W-P kaplama yapmışlardır. Ön işlem olarak çift çinkolama işleminin seçildiği çalışmada elektrokimyasal deneyler %3,5'lik NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama birikme oranının, temel olarak kaplamanın bileşimi ve pH'ı ile ilgili olduğu gözlemlenmiştir. Büyük parçacıkların kullanıldığı kaplamalarda yapılan analizlerde daha yüksek ağırlıkça SiC oranı elde edilmiştir. Ancak ağırlıkça yüzde, sayı yoğunluğuna dönüştürüldüğünde küçük parçacık

boyutlu numunelerin daha fazla kaplama içerisine girdiği görülmüştür. Yapılan mikrosertlik deneylerinde küçük parçacık boyutlu numuneler daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Farklı boyutlarda kullanılan parçacıklar kompozit kaplamanın birikme oranına herhangi bir etki yapmazken kaplamanın porozite miktarına ve tane boyutuna etkileri bulunmaktadır. Kaplamalardaki porozite miktarı korozyon direncine doğrudan etki eden bir parametredir. Çalışmada en düşük porozite miktarına sahip küçük parçacık boyutuna sahip numunelerdir. Bundan dolayı bu numuneler aynı zamanda en yüksek korozyon direncine sahiptirler.

Lee vd. [41] yaptıkları çalışmada 7075 alüminyum alaşımı yüzeylerine TiO₂ takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların aşınma ve gerilmeli korozyon çatlağı özelliklerini incelemişlerdir. AO işlemine (8°C'de 200 g/l H₂SO₄ çözeltisinde 10 V gerilim kullanarak 30 dk) tabi tutulan numuneler sonrasında kaynayan su kullanılarak tespit işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyleri anodize edilen numuneler akımsız kompozit nikel ile kaplanmıştır. Yapılan kaplamalar ile numunelerde yüksek sertlik ve aşınma direnci elde edilmiştir. Bunların yanında kaplamaların oyuklanma ve gerilmeli korozyon çatlağı dirençleri de artmıştır.

Soleimani vd. [42] yaptıkları çalışmada 6061 alüminyum alaşımı yüzeylerine nano boyutlu SiC takviyeli kompozit akımsız nikel kaplama yapmış ve kaplamaların korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada kompozit kaplamayı etkileyen koşullardan olan yüzey aktifleştirici madde, fosfor miktarı ve çözelti içerisindeki SiC miktarı gibi koşullar incelenmiştir. Ön işlem olarak çinkolama işleminin seçildiği çalışmada kompozit akımsız kaplama düşük, orta ve yüksek fosforlu olmak üzere üç farklı koşulda yapılmıştır. EIS deneyleri sonucunda ilave edilen yüzey aktifleştirici madde ve parçacık miktarına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerde kayda değer değişikliklerin olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında fosfor miktarındaki değişiminde korozyon ve sertlik özelliklerini uygun koşullarda arttırdığı tespit edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın ana amacı, ticari saflıktaki AA1050 (1050 alüminyum alaşımı) alaşımının yüzey sertliğini arttırmak, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli hale getirerek alaşımın servis ömrünü uzatmaktır. Bu bağlamda, aşınma ve yapışma özelliklerini geliştirmek

için gerekli olan altlık ile kaplama arasında yapışmayı güçlendirmek de çalışmanın amaçları arasındadır.

Bunun için AA1050 yüzeylere hem akımsız nikel hem de nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplamalar yapılmıştır. Bu kaplamaların alüminyum yüzeye yapışmasını geliştirmek ve kaplama altında alüminyum yüzeye geçmeden dayanıklı bir destek oluşturmak için, kaplama öncesi alüminyum yüzeylerde, AO işlemi ile bal peteği yapısına sahip, nano gözenekli poröz yapıda oksit tabakası oluşturulmuştur. Bu oksit tabakasının yüzeyi nikel içeren çözelti ile aktive edildikten sonra akımsız nikel kaplanmıştır. Kompozit kaplamalar da akımsız nikel kaplama öncesi belirlenen koşullarda üretilen altlık üzerine gerçekleştirilmiştir.

Korozyon direnci göz önüne alındığında, alüminyum ve alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit tabakası, atmosferde metali korumasına rağmen deniz suyu ve deniz atmosferinde bulunan klorür iyonları, oksit tabakasını bozarak oyuklanma korozyonuna neden olmaktadır. Oysa bu çalışmanın çıktısı olan ürünün, yüzeyi akımsız nikel ve kompozit kaplama ile kaplı olduğundan korozyon özellikleri değişmiş ve parçalar nikel-fosfor alaşımı gibi davranmıştır. Elde edilen malzemenin içi alüminyum alaşımı, dışı ise nikel esaslı alaşım gibi davranmıştır.

Bu çalışmanın sonunda elde edilen ürünün yüzeyi akımsız nikel ve nikel matrisli akımsız h-BN takviyeli kompozit kaplı olacağından yüzey özellikleri değişmiş ve parçalar nikel alaşımı gibi davranmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

Yapılan çalışmanın özgün yönleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- (1) 12, 15 ve 18 V gerilim değerinde ve farklı yük yoğunluklarında (757, 3231 ve 6848 mC/cm²) sülfürik asit çözeltisinde AO işlemi ile AA1050 yüzeyinde oksit oluşturma ve oksitin karakterizasyon çalışmaları.
- (2) AA1050 yüzeyinde büyütülen nano gözenekli oksit yüzeyinin nikel florür çözeltisi kullanılarak aktifleştirilmesi.
- (3) Akımsız nikel kaplamanın sodyum hipofosfit çözeltisinde 85°C'de 1 sa süre ile aktive edilmiş oksit tabaka yüzeyinde biriktirilmesi.

- (4) Yüzeyinde oksit büyütölüp aktifleştirilen AA1050 alaşımının h-BN takviyeli akımsız nikel matrisli kompozit kaplama ile kaplanması ve koşullarının belirlenmesi.
- (5) Oksit büyütme ve yüzey aktifleştirme işlemlerinden sonra akımsız nikel ve h-BN takviyeli akımsız nikel matrisli kompozit kaplama yapılan AA1050 alaşımlarına 400°C’de 1 sa ısı işlem sonucunda sertlik gibi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi.

Yapılan çalışmanın çıktısı olan ürün, hafif, yüzeyi sert, geliştirilmesi durumunda aşınma ve korozyona dayanıklı, bu özellikteki diğer metallere göre daha ucuz metal parça özelliğindedir. Nihai ürünün başta otomotiv, tekstil, biyomedikal, elektronik ve uzay gibi birçok alanlarda kullanılması öngörülmektedir. Özellikle tekstil sektöründe dokuma sistemlerinde, iplik yönlendirme kılavuzları, sarma ve dağıtma silindirleri ve iplik durdurucuları, sentetik fiberlerin yol açtığı aşınmaya maruz kaldıklarından bunların sık sık değiştirilmesi gerekmektedir.

Çalışma, ülkemizde ve dünyadaki akımsız nikel kaplama sektöründe bulunan herkese farklı bir bakış açısı getirecektir. Ayrıca araştırma kapsamında geliştirilen yöntemin ve elde edilen bilginin gelecek zamanlarda ilgili sanayi ve araştırma kurumlarına transferi mümkün olacaktır.

Çalışmanın, özgün özellikleri nedeniyle hem araştırma hem de akımsız nikel kaplama sektöründe yeni gelişmelere yol açacağı düşünülmektedir.

ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUMUN YÜZEY ÖZELLİKLERİ

2.1 Genel Bilgi

Alüminyum, kendisine has özelliklerden dolayı dünya üzerinde en yaygın kullanılan altı metalden ve en çok bulunan üç elementten birisidir. Alüminyum tarihçesi 1809 yılına kadar dayanmasına rağmen nispeten yeni bir metaldir. İlk üretildiği andan günümüze kadar özelliklerinin geliştirilmesi devam etmektedir. Yıllık 25 milyon ton dünya tüketimiyle alüminyum, demir dışı metallerin metalurjisinde lider konumdadır. Yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapısına sahip alüminyumun üç ana özelliği vardır. Bunlar: çelik yoğunluğunun yaklaşık üçte biri olan düşük yoğunluk ($2,7 \text{ g/cm}^3$), uygun alaşımlama ve ısıtma işlemi ile elde edilen yüksek mekanik dayanım ve saf halinde bile gösterdiği yüksek korozyon direncidir. Bu özelliklerin yanında yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, sünekliği, düşük ergime noktasına sahip olması (660°C), yansıtıcılık özelliği ve korozyon ürünlerinin zehirsiz olması gibi birçok önemli özelliğe de sahiptir [43–46]. Bu avantajlı özellikleri özetle şunlardır:

- Hafifliği,
- Isıl iletkenliği,
- Elektrik iletkenliği,
- Yüzey işlemleri için uygunluğu,
- Korozyon direnci,
- Alaşımlarının ve yarı ürünlerinin çeşitliliği,
- Geri dönüşüm kolaylığı.

2.1.1 Alüminyum Alaşımları

Saf haliyle yumuşak bir malzeme olan alüminyumun yapı malzemesi olarak sınırlı uygulamaları bulunduğundan arzu edilen mekanik özelliklere sahip olmak için alaşımlanır ve termo-mekanik olarak işlem görür. Alüminyum ve alaşımları, ağırlık oranına karşı yüksek mukavemet, geniş uygulama alanı, düşük maliyet ve yüksek korozyon direnci gibi avantajlara sahip olduğundan demir esaslı malzemelerden sonra endüstride en çok kullanılan ikinci alaşım grubudur [47].

Alüminyum alaşımlarının genel olarak dökme ve dövme alaşımları olmak üzere iki ana türü bulunmaktadır. Endüstride bu ürünler yarı mamul olarak kullanılmaktadır. Döküm parçaları için döküm işleminde kullanılırken, dövme alaşımlar haddeleme ve ekstrüzyon gibi şekillendirme işlemleri için uygundur. Her iki alaşım türü de ısıtılma işlemi ve işlemler şeklinde ürünler vermektedir. Kullanılan ısıtılma işlem koşulları doğrudan malzemenin mekanik özelliklerini belirlemektedir [44].

Uluslararası Alaşım Tanımlama Sistemine göre dövme alüminyum alaşımları, ana alaşım elementlerine bağlı olarak 1xxx, 2xxx, 3xxx, 4xxx, 5xxx, 6xxx, 7xxx veya 8xxx serisi alaşım serilerinden biri olabilir. 1xxx, 3xxx, 4xxx ve 5xxx serileri ısıtılma işlemi uygulanmayan alaşım serilerini temsil ederken 2xxx, 6xxx ve 7xxx alaşım serilerine ise ısıtılma işlemi uygulanmaktadır. Çizelge 2.1’de dövme ve döküm alüminyum alaşım serileri ve her bir serideki ana alaşım elementleri verilmiştir [46–48].

Çizelge 2. 1 Alüminyum serileri ve bu serileri oluşturan ana alaşım elementleri

Dövme alaşımları		Döküm alaşımları	
Seri	Ana alaşım elementi	Seri	Ana alaşım elementi
1xxx	En az %99 Al	1xx.x	En az %99 Al
2xxx	Cu	2xx.x	Cu
3xxx	Mn	3xx.x	Si + Cu ve/veya Mg
4xxx	Si	4xx.x	Si
5xxx	Mg	5xx.x	Mg
6xxx	Mg ve Si	6xx.x	Kullanılmıyor
7xxx	Zn	7xx.x	Zn
8xxx	Li ve diğer elementler	8xx.x	Sn
9xxx	Kullanılmıyor	9xx.x	Diğer

2.1.1.1 AA1050

1xxx serisinin en yaygın kullanıma sahip alaşımı olup saflık oranı %99,50'nin üzerindedir. 1xxx serisi, AA1050'nin yanında AA1200 ve rafine edilmiş alaşımlardan oluşmaktadır. Rafine edilmiş alaşımların (1198 ve 1199) saflık dereceleri %99,90 ile %99,999 arasındadır. Saflıklarına bağlı olarak, elektrolitik kondensörlerden aydınlatma cihazlarına, inşaat sektöründen lüks ambalajlama sektörüne hatta litografi gibi özel konulara kadar birçok alanda kullanım alanları mevcuttur [45,49].

AA1050 alaşımının yapısında alüminyumun yanında üretimden gelen demir ve silisyum içeren ikincil fazlar da bulunabilmektedir. Herhangi bir ana alaşım elementi içermediğinden saf alüminyuma benzer yapıdadır. Ancak bu saflığın sınırları ve tanımlamaları mevcuttur. Çizelge 2.2'de saf alüminyum çeşitlerine ait tanımlar ve içerdikleri alüminyum yüzdeleri verilmiştir [45,46,50].

Çizelge 2. 2 Alaşımsız alüminyumun adlandırılması

Alüminyum (%)	Adlandırma
99,50 – 99,79	Ticari saflık
99,80 – 99,949	Yüksek saflık
99,950 – 99,9959	Süper saflık
99,9960 – 99,9990	Aşırı saflık
99,9990	Ultra saflık

2.1.2 Alüminyumun Yüzey Özellikleri

2.1.2.1 Oksit Film

Üretilen alüminyum atmosfere maruz kaldığı zaman yüzeyinde hemen ince bir oksit film oluşur. Bu oksit film zarar görse bile hemen kendini yeniler. Oksit tabakanın kalınlığı genellikle 1-8 nm kadardır [43,51]. Alüminyumda bulunan alüminyum oksitin (Al_2O_3) genel olarak yapısının dışında hidratlı alüminyum oksit içeren amorf olduğu varsayılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ($450^{\circ}C$ 'nin üstünde) ise kristalin $\gamma-Al_2O_3$ dönüşen yapı, ergimiş halde $\alpha-Al_2O_3$ yapısına dönüşmektedir [43,51,52]. Alüminyum

endüstrisi şu andaki yaygınlığını bu oksit filme borçludur. Yapılan bazı işlemlerle elde edilen oksit tabakaları ile doğal oluşan oksit tabakasının karşılaştırılması ve oksit tabaka kalınlıkları Çizelge 2.3’de verilmiştir [43].

Çizelge 2. 3 Alüminyum üzerindeki oksit tabaka kalınlıkları

Koşul	Oksit Kalınlığı
Saf Al ve Al-Mg alaşımları üstündeki doğal oksit film (300°C’in altında üretilmiş)	1-3 nm
Saf Al üstündeki doğal oksit film (300°C’in üstünde üretilmiş)	30 nm’ye kadar
Al-Mg alaşımları üstündeki doğal oksit film (300°C’nin üstünde üretilmiş)	30 µm’ye kadar
Kimyasal oksit kaplama	2,5-5 µm
Bariyer tip anodik oksidasyon	0,25-0,75 µm
Koruyucu anodik kaplama (Örn: Sülfürik asit içerisinde anodik oksidasyon)	5-30 µm
Sert anodik kaplama	25-150 µm

2.1.2.2 Alüminyumun Korozyon Özellikleri

Alüminyum ve alaşımları, yüzeylerinde doğal olarak oluşan oksit film nedeniyle korozyona dayanıklı metallerdir. Ancak bu tip koruyucu oksit oluşturarak pasifleşen diğer metaller gibi onlar da halojen iyonlarına karşı dayanıksızdırlar, kolayca bölgesel korozyona (oyuklanma) uğrarlar. Alüminyum ve alaşımlarının genel korozyon davranışını etkileyen iki temel etken bulunmaktadır. Bunlardan ilki malzemenin çalıştığı ortam, ikincisi ise malzemenin metalürjik ve kimyasal yapısıdır. Malzemenin çalışabileceği ortamlar atmosfer, toprak ve kimyasal ortam gibi çok farklı ortam olabilmektedir. Ancak alüminyum ve alaşımları için en tehlikeli ortamlar sülfat ve klorür içeren endüstriyel ve deniz ortamlarıdır.

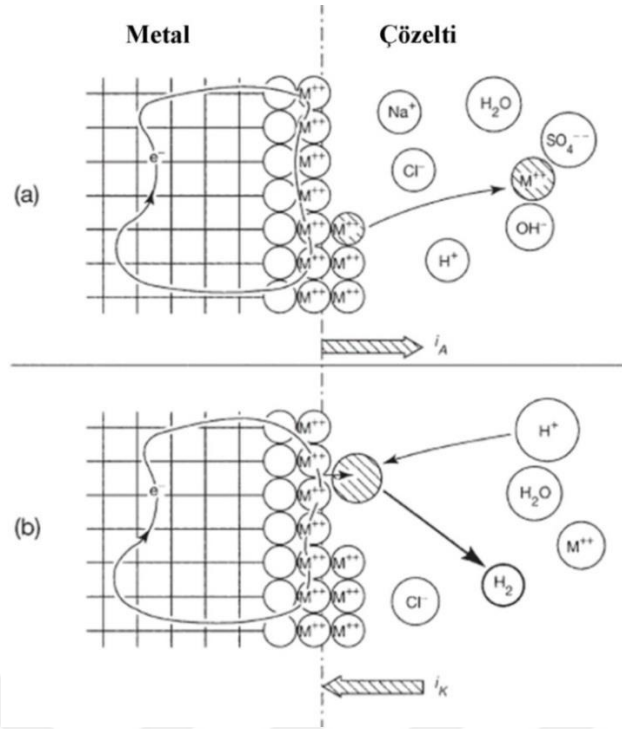
Alüminyumun saflığı azaldığında ve alaşım elementleri eklendiğinde korozyon direnci azalmaktadır. Bakır, korozyon direncini diğer elementlere nazaran daha fazla azaltırken, magnezyum elementi en az etkiye sahiptir.

Yapılan ısıt işlemler malzemenin yapısını değiştirdiği için korozyon direncini doğrudan etkilemektedir. Genellikle, düzgün bir mikroyapıya sahip olmayan malzemeler düşük korozyon direncine sahiptir. Bazı alaşım serilerinde (2xxx, 5xxx, $\geq 3\%$ magnezyum içeren 7xxx) taneler arasında gerçekteşen koroziif saldırılar, gerilmeli korozyon çatlamasına ve yapının pul pul dökölmesine neden olmaktadır. Al-Zn-Mg alaşımları çatlama riski en yüksek alaşımken, yüksek mukavemetli alüminyum alaşımları ise hidrojen kırılğanlığına duyarlı yapıdadırlar [43,52].

Alüminyumun Korozyon Mekanizması

Metallerdeki korozyon, metal ile sulu çözelti arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelir ve metalin atomik yapısı ile bağlantılı olarak karmaşık elektrokimyasal süreçte devam eder. Metal ve çözelti arayüzeyinde, elektrik yüklerinin taşınımı elektrokimyasal reaksiyonlara neden olur. Mekanizmanın adımları aşağıda, şematik görüntüsü ise Şekil 2.1’de verilmiştir.

- Metal atomu oksitlenerek M^{+n} iyonları şeklinde çözeltiye geçer. Bu durum, metal içinden çözeltiye doğru iyon akışını oluşturur. Anodik reaksiyon sırasında açığa çıkan elektronlar ise metal içinde kalır. Ortaya çıkan anodik oksidasyon akımı (i_A), metalden çözeltiye doğru akar (Şekil 2.1-a).
- Çözelti içerisindeki iyonlar, metalden elektron alarak indirgenirler ve katodik reaksiyonları meydana getirirler. Ortaya çıkan katodik akım (i_K), çözeltiden metale doğru akar (Şekil 2.1-b).



Şekil 2. 1 Metal-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar

Temel olarak sulu çözelti içerisindeki alüminyumun oksidasyonu aşağıdaki reaksiyona göre ilerlemektedir:



Metalik alüminyum, oksidasyon durumu 0 iken üç elektron kaybeder ve artı üç değerlikli katyon halinde çözeltiliye geçer.

Bu reaksiyon, serbest hale gelen elektronların çözeltilide bulunan iyonlar ile teması sonucunda eşzamanlı olarak dengelenir. Tatlı su, deniz suyu ve nem gibi nötral ortamlarda termodinamik olarak sadece iki indirgeme reaksiyonu meydana gelebilir.

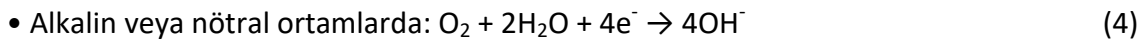
1. H^+ protonlarının indirgenmesi:



H^+ protonları su moleküllerinin ayrışmasının sonucu ortaya çıkar:



2. Suda çözünen oksijenin indirgenmesi:



3.1 Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon (AO) işlemi, metal yüzeyinde, oksit oluşturma veya oksit büyütme işlemine verilen genel bir terimdir. Her ne kadar AO işlemi alüminyumla özdeşleşse de işlem, Ta, Sb, Nb, Mo, Bi, Hf, Ti, Zr ve W gibi metallere uygulanabilir. Sulu elektrolitik çözeltilerde anodik filmin başlıca bileşeni oksitlerdir. Al_2O_3 ve TiO_2 gibi anodik oksitler amorf yapıdayken ZrO_2 ve TiO_2 gibi oksitler kristalin yapıda olabilirler [43,53].

Alüminyum yüzeyindeki doğal oksit tabakasını kalınlaştırma fikri, ilk olarak 1857'de Buff tarafından öne sürülmüştür. Buff ayrıca alüminyumun uygun elektroliz hücresi içerisinde anodik pozisyonda tutulduğunda bir oksit film ile kaplandığını tespit etmiştir [45]. Sülfürik asitte alüminyumun AO işlemi ilk olarak 20. yüzyılın başında İngiltere Ulusal Fizik Laboratuvarı'nda yapılmıştır. 1930'larda ise ticari olarak bu süreci Alcoa firması devam ettirmiştir. Sonrasında işlem, Avrupa'da ve dünyanın diğer yerlerinde geniş uygulama alanlarında kullanılmaya başlanmıştır [44].

AO işlemi için, numune cinsi, ön işlem çeşidi, çözelti cinsi, akım yoğunluğu, yük yoğunluğu, gerilim değeri, sıcaklık, karıştırma hızı ve katot cinsi gibi birçok parametre etkili rol oynamaktadır.

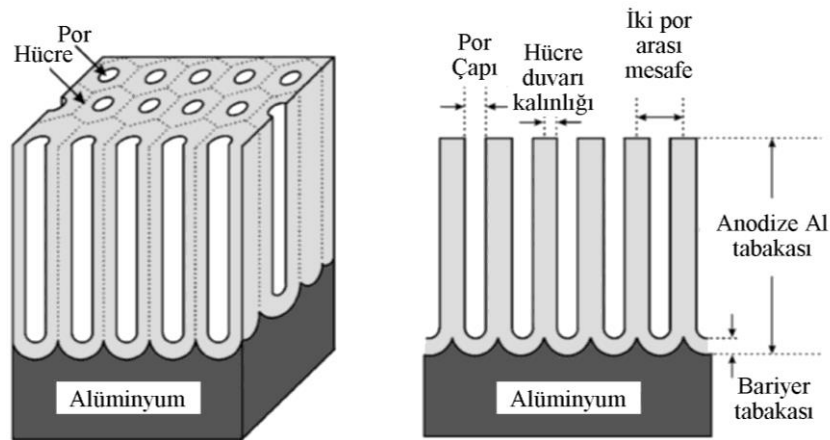
Atmosferik koşullar altında, alüminyum yüzeyi birkaç nanometre kalınlığındaki oksit film ile korunmaktadır. Bununla birlikte, bu oksit filmin koruyucu kabiliyeti kalınlığı nedeniyle sınırlıdır. Alüminyum için daha güvenilir ve dayanıklı koruma elde etmek için nispeten kalın bir oksit film gereksinimi bulunmaktadır. AO işlemi bu ihtiyacı karşılamaktadır [43,44,53].

Alüminyum yüzeyler üzerine AO işlemi, yüksek teknolojik uygulamalar için template yapımı gibi yeni ve özel uygulamaların yanında geleneksel kaplamalara sağlam altlık oluşturma gibi birçok amaçla kullanılmaktadır. Alüminyum yüzeylere AO işlemi özetle aşağıdaki amaçlar için yapılmaktadır [45,54]:

- Alüminyum ürünlerin dekorasyonu için,
- Atmosferik koşullara ve korozyona karşı korumak için,
- Aşınma direncini ve yüzey sertliğini arttırmak için,
- Organik kaplamaların (vernik, boya vb.) yapışmasını geliştirmek için,
- Dielektrik özelliklerini (yalıtkan) modifiye etmek için,
- Optik özellikleri (yansıtıcılık) modifiye etmek için.

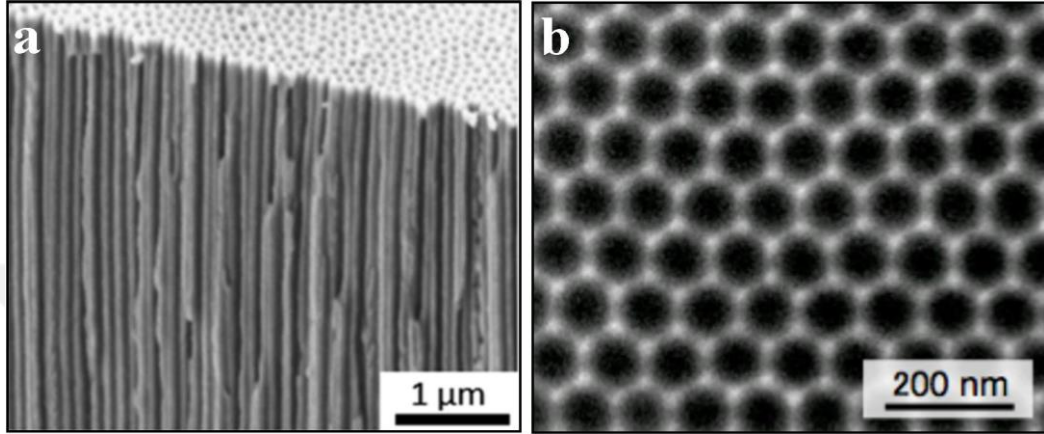
3.1.1 Anodik Oksit Filmin Genel Yapısı

Alüminyum üzerinde anodik oksidasyon ile büyütülen oksit tabakası, sürekli bariyer tabakası üzerinde gelişen, hekzagonal, ortasında belli çapta silindirik boşluklar bulunan bir yapıya sahiptir (Şekil 3.1). Muhteşem bir şekilde sıralanmış nano yapılar, genellikle bir por çapı, hücre duvar kalınlığı, bariyer tabakası kalınlığı ve hücre çapı gibi değişkenlerle ifade edilir. AO işlem koşullarını değiştirerek kolayca kontrol edilebilen por çapları, birkaç nanometreden yüzlerce nanometreye kadar değer alabilir. Paralel porların derinlikleri uygun koşullarda 100 μm 'yi aşabilir. Hatta porların paralel büyümesi, tamamen anodize malzeme boyunca ilerleyebilmektedir [55,56].



Şekil 3. 1 İdeal yapıdaki poröz anodik alüminanın şematik gösterimi

Oksit tabakanın büyümesi metal-oksit arayüzeyinde gerçekleşmektedir. İşlem, yüzeyde oluşturulan oksit filmin önce bariyer filme daha sonra da poröz oksit tabakasına dönüştürülmesini içermektedir. Poröz oksit büyütme sırasında, bariyer tabakası-çözelti arayüzeyinde ince bariyer tabakası sürekli çözülür ve metal-oksit arayüzeyinde yeni bir bariyer tabakası yeniden oluşur. Anodik oksitin gerçek enine kesit ve yüzey görüntüleri Şekil 3.2’de örnek olarak verilmiştir [57,58].



Şekil 3. 2 Anodik oksitin gerçek enine kesit (a) ve yüzey (b) görüntüleri

3.1.2 AO İşlem Mekanizması

Alüminyumun anodik oksidasyonu, uygun oksitleyici bir çözelti içerisinde, alüminyum anot, başka bir alüminyum veya uygun metali katot olarak bağladıktan sonra, devreden akım geçirilerek yapılır. Uygulanan akım alüminyum yüzeyinde var olan ince oksit film boyunca yüksek bir elektrik alanı oluşturur. Elektrik alanında, çözeltideki negatif yüklü anyonlar alüminyum yüzeyine geçerken, alüminyumdan da elektron kaybı gerçekleşmektedir [59].

AO işlemi sırasında gerçekleşen genel reaksiyon şu şekildedir:



Bu reaksiyon her bir elektrottaki ayrı reaksiyonların toplamını temsil etmektedir. Anottaki reaksiyonlar metal-film ve film-çözelti arayüzeylerinde gerçekleşir. Buradaki iyonlar yüksek elektrik alanı altında hareket halindedir. Metal-film arayüzeyinde alüminyumun içerisine doğru hareket eden oksijen anyonları metalle reaksiyona girmektedir:



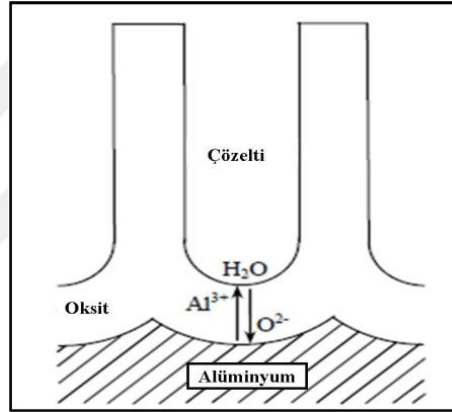
Film-çözelti arayüzeyinde dışa doğru hareket eden alüminyum katyonlar ise su ile reaksiyona girer:



Anotta Al^{+3} ve O^{2-} iyonlarının iyonik taşınması Şekil 3.3’de şematik olarak gösterilmiştir. Poröz film oluşumu sırasında çözelti içine alüminyum çözülmesi durumunda oluşan anodik reaksiyon:



Katottaki reaksiyon ise, hidrojen gazının çıkış reaksiyonudur [59]:



Şekil 3. 3 Anot yüzeyindeki iyon hareketlerinin şematik gösterimi

Filmin büyümesi, filmi oluşturan iyonlar (Al^{+3} ve O^{2-}) ile oluşan bariyer alüminayı geçene kadar devam eder. Gerilim değeri, işlemin başlamasından itibaren yüksek gerilim değerinde dielektrik parçalanmaya kadar zamanla doğrusal olarak yükselmektedir. Yüksek gerilim değerinde oluşturulan filmler, kondansatörlerin üretiminde ve elektronik endüstrisinde kullanılan vakum biriktirme yöntemleri ile oluşturulan çok ince alüminyum kaplamaların korunmasında kullanılmaktadır [59].

3.1.3 Anodik Oksit Filmin Çeşitleri

Anodik oksidasyon işleminde çözelti bileşimi gibi koşullara bağlı olarak bariyer ve poröz tip anodik film olmak üzere iki çeşit anodik film oluşmaktadır. Bariyer tip anodik film poröz tip anodik filme nazaran daha az uygulama alanına sahiptir. Bunun yanında,

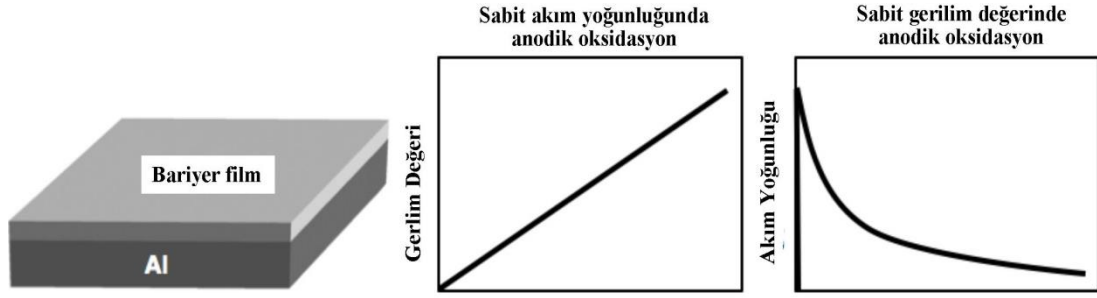
bariyer tip anodik filmin oluşumu genel oksit film oluşum sürecini anlamada önemlidir. AO işlemi, düzgün yüzeyleri sağlayan elektrolitik parlatılmış alüminyum altlıklar üzerinde oluşturulan bariyer tip anodik filmlerin incelenmesinden anlaşılabilir [44,55,60].

AO işlemi, çözeltinin bileşimi, çözeltinin sıcaklığı ve gerilim değeri gibi birçok etkene bağlıdır. Basit bir anlatıma, anotta aşağıdaki işlemler meydana gelebilir.

- Eğer işlem borat ve tartarat içeren çözeltiler gibi oksit filmlerin tamamen çözülemediği çözeltilerde yapılırsa, alüminyum üzerinde yapışması çok iyi bir bariyer tip oksit film oluşacaktır. Asitlik oranı güçlü olan çözeltilerde tamamen bariyer tip oksit filmler oluşmaz. Bu sebeple, bazı sulu çözeltilerin nötral veya pH değeri 5 ile 7 arasında olması gerekmektedir.
- Ticari açıdan çok tercih edilen sülfürik, fosforik, kromik ve oksalik asitler gibi çözeltilerde yapılan AO işleminde reaksiyon ürünlerinin çözünürlüğü yüksek miktarlarda değildir. Sonuç olarak, oksit film bariyer tipten farklı bir şekilde nispeten gözenekli bir yapıda meydana gelmektedir. Buradaki oksit filmde bölgesel alan yardımı ve çözünmeden dolayı paralel gözenekler düzenli bir şekilde bariyer tabakanın üstünde taraksı bir yapı şeklinde büyütülmektedir.
- AO işleminde reaksiyon ürünlerinin tamamen veya büyük oranlarda çözünür olması durumunda, oksit film kalınlaşması meydana gelmez ve metal, çözelti içerisinde bitinceye kadar eritilir [44,60].

3.1.3.1 Bariyer Tip Oksit Film

Bariyer tip oksit filmler, oksit ile nispeten düşük reaktiviteye sahip birkaç çözeltide (Örn. borat, fosfat, tartarat çözeltileri) meydana gelir. Bu sebeple, filmler yüksek verimlilikte büyür. Uygulanan akım, filmde çözeltiye kadar iyon kaybı ile birlikte oksit filmi oluşturmak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, metalin saflığına, çözelti cinsine ve kimyasal yüzey işlem çeşidine bağlı olarak yüzeydeki hataların olması az miktarda da olsa verim kaybına neden olabilmektedir. Bariyer tip oksit filmin şematik gösterimi ve klasik gerilim değeri-zaman ve akım yoğunluğu-zaman grafikleri Şekil 3.4’de verilmiştir.

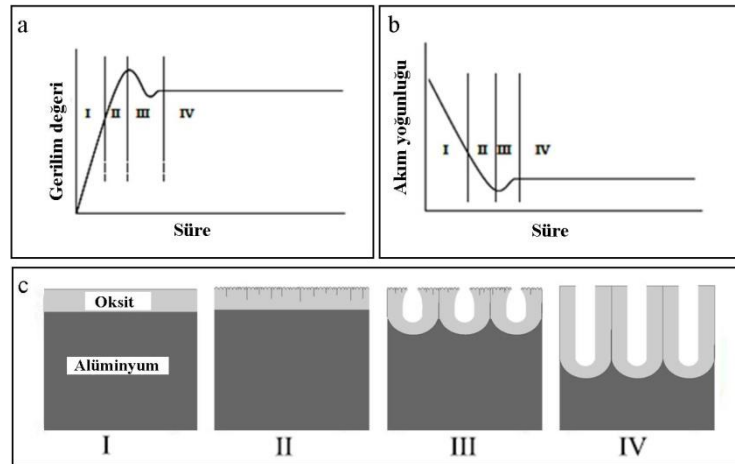


Şekil 3. 4 Bariyer tip oksit filmin şematik görüntüsü ve klasik gerilim değeri-zaman ve akım yoğunluğu-zaman grafikleri

3.1.3.2 Poröz Tip Oksit Film

Sülfürik ve oksalik asit gibi saldırgan çözeltilerde alüminyum üzerinde oluşturulan anodik filmler poröz yapıdadır. Filmlerdeki gözenekler silindirik yapıya sahiptirler. Bu gözenekler sıkı paket hekzagonal hücre şeklinde düzenli bir şekilde bulunmaktadır. Ayrıca bu yapı altlıktan ince bir bariyer tabakası ile ayrılmaktadır.

Sabit akım yoğunluğu veya sabit gerilim değeri ile üretilen poröz oksit filmin gelişimi, süreye karşı akım yoğunluğunun veya gerilim değerinin değişimi izlenerek kolayca gözlemlenmektedir. Poröz filmin gelişiminde gerilim değeri-zaman veya akım yoğunluğu-zaman tepkilerinden elde edilen dört temel aşama vardır. Şekil 3.5’de klasik gerilim değeri-zaman ve akım yoğunluğu-zaman grafikleri ile her bir aşamadaki filmin morfolojisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 Gerilim değeri-süre (a), akım yoğunluğu-süre (b) grafikleri ve her bir aşamadaki şematik film morfolojisi (c)

İlk aşama esnasında sıkı bariyer tip oksit film oluşur. Sonrasında, poröz oksit film bariyer tabakasının yüzeyinde alan çözülmesi yardımı ile oluşmaya başlar (aşama 2). AO öncesi yapılan ön işlemler ve altlık mikroyapısının belirlediği bariyer tabakasının geometrisi nedeni ile uygulanan akımın hareketi, bazı gözeneklerinin tercihli olarak büyümesine izin verirken bazılarının ise büyümesine engel olabilmektedir. Ardından, poröz tip anodik filmin klasik film morfolojisi ortaya çıkmaya başlar (aşama 3). Poröz yapının kararlı bir şekilde gelişimi son aşama boyunca devam eder [43,44,55].

3.1.4 Tespit işlemi

Gözenekli yapıdaki oksitin mukavemetini arttırmak için gözeneklerin ağız kısmı tespit işlemi ile kapatılır. Geleneksel tespit işlemi, kaplamadan sonra parçayı kaynar suya daldırarak yapılmakta olup, sıcak su tespit işlemi olarak da bilinir. Bu işlemin yanında endüstriyel alanda en yaygın kullanılan diğer tespit işlemleri dikromat, nikel asetat ve soğuk nikel florür çözeltilerinde yapılan işlemlerdir [56,61–65].

Tespit işleminin düşük sıcaklıklarda yapılması daha düşük maliyetli olduğundan sürekli araştırılan bir konu olmuştur. Florür içeren çözeltilerde düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 30°C'de) yapılan çalışmaların başlaması 1980'lere dayanmaktadır. Bu işlemlere "cold impregnation", "cold sealing" veya "soğuk tespit işlemi" olarak isim verilmiştir. Bu işlemler geleneksel hidro-termal işlemlerden farklıdır. Günümüzde soğuk tespit işlemi sadece nikel florür içeren çözeltiler kullanılarak daha basit bir işleme dönüştürülmüştür. Buradaki temel mekanizma nikel tuzların porları kapatmasına dayanmaktadır. Nikel florür ile yapılan tespit işleminde sıcaklık ve nem oranı yüzey özellikleri doğrudan etkileyen önemli değişkenlerdendir [56].

İşlem genellikle, 5 g/l nikel florür ($\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinde 25-30°C sıcaklıkta ve pH 5,5 ile 6 arasında uygulanmaktadır. Çözelti hazırlanırken dikkat edilmesi gereken en önemli husus, nikel iyonlarının florür iyonlarına oranıdır. Çözeltideki fazla florür oksit tabakasına saldırarak zarar verebilir. Önemli değişkenlerden biri de işlem sıcaklığıdır. İşlem, 30°C'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılırsa serbest florür miktarında artışa neden olur. Bu durum ise oksit tabakasının zarar görmesine neden olur. Buna karşın, deney daha düşük sıcaklıklarda yapılırsa sistemin mekanizması farklılaşır ve nasıl bir etki

göstereceğini ise tahmin etmek zorlaşır. Nikel florür ile yapılan tespit işlemindeki çözelti kirliliğindeki sınırlar Çizelge 3.1’de verilmektedir [56,64,66].

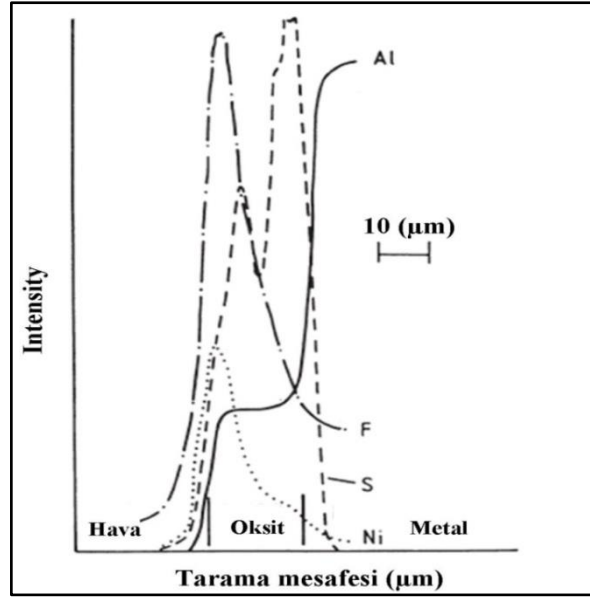
Çizelge 3. 1 Çözelti kirliliğindeki sınırlar

İyon adı	Kirlilik sınırı
Sodyum veya potasyum iyonları	300 ppm ve daha az
Amonyum iyonları	1500 ppm
Sülfat iyonları	4000 ppm
Fosfat iyonları	5 ppm
Alüminyum iyonları	250 ppm

Bu yöntem Amerika ve Uzakdoğu’da, dekoratif özelliği ve korozyon direncine olan katkısından dolayı mimaride kullanılmasına karşın Avrupa’da bazı sınırlamalar halen mevcuttur. Karşılaşılan bazı sorunlar ise çiftli işlem denilen ilk aşaması soğuk tespit ve ikinci aşaması geleneksel tespit işleminden oluşan işlem ile giderilebilmektedir. İkinci işlemin ise en uygun işlem süresinin 600 sn olduğu yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Ancak bu ikili işlemlere ihtiyaç olmadığını savunanların sayısında son yıllarda büyük bir artış mevcuttur. Soğuk tespit işleminde şu ana kadar birçok çalışma yapılarak en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu koşullar arasından çözeltinin cinsi, pH’sı ve sıcaklığı gibi etkenler en çok incelenen konular arasındadır [56].

Soğuk tespit işleminin ana mekanizması nikel tuzların porların içerisinde ve yüzeylerinde birikmesi esasına dayanmaktadır. Buna karşıt geleneksel yöntemde bohmit oluşturularak porların kapanması durumu bu yöntemde yoktur. Bundan dolayı bu iki tespit işlemi birbirinden çok farklı mekanizmalara sahiptirler. Yapılan bir çalışmada 10 µm’luk bir oksit tabakası ele alınmış ve yapılan EPMA (Electron probe micro-analyzer) analizleri sonucunda tespit işleminin en üst tabakadaki 3-4 µm’luk kısımda gerçekleştirildiği tespit edilmiştir (Şekil 3.6). Yapılan diğer bir çalışmada ise bu değerin 5 µm’a kadar büyüdüğü tespit edilmiştir. Bu üst tabakada Ni(OH)₂, Al(OH)₃ ve AlF₃’lerin çöktüğü tespit edilmiştir [56]. Soğuk tespit işlemine ait ana işlem reaksiyonu ise aşağıda verilmiştir [67]:





Şekil 3. 6 Soğuk tespit işlemine ait EPMA analizi

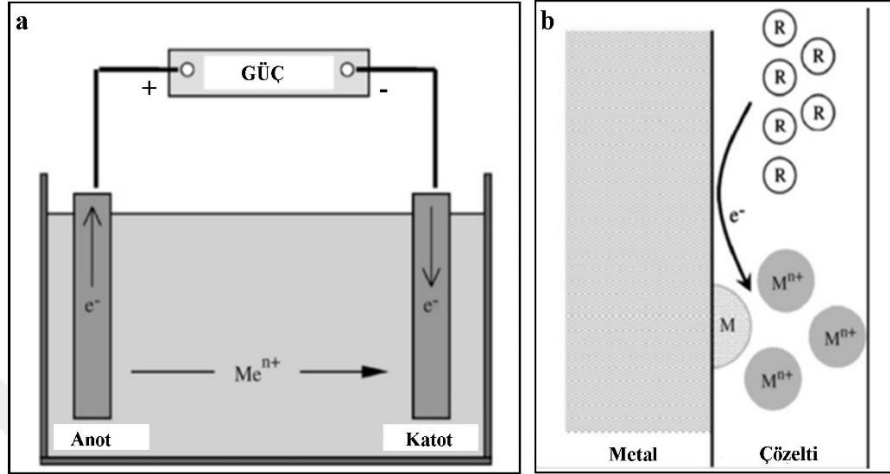
Şekil 3.6'dan da görüleceği gibi oksit tabakanın üstündeki 3-4 μm 'luk kısımda Ni ve F elementlerinin yoğunlukları yüksek değerlerdedir. Bu durum, soğuk tespit işleminin bu alanda gerçekleştiğini göstermektedir.

3.2 Akımsız Nikel Kaplama

Akımsız kaplama, çözeltideki metal iyonlarının indirgenmesi ve çözelti içerisinde bulunan bileşiklerin kimyasal olarak yüzeye film şeklinde birikmesi ile oluşan otokatalitik bir yöntem şeklinde tanımlanır. Akımsız kaplamalarda: nikel, paladyum, altın, gümüş, bakır ve kobalt gibi birçok metal kaplanabilmektedir. Bu kaplamalardan endüstriyel alanda en yaygın olanı sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı akımsız nikel kaplamalardır. Akımsız nikel kaplamalar endüstrideki akımsız kaplamaların %95'ni oluşturmaktadır. Bu yüzden bu kaplamaların akımsız kaplama ile eş anlamlı kullanıldığı yerler mevcuttur.

Akımsız nikel kaplamanın diğer isimleri kimyasal nikel kaplama ve otokatalitik nikel kaplamadır. Bu işlem herhangi bir akım uygulanmaksızın çözeltiden kimyasal nikel biriktirme şeklinde gerçekleşmektedir. Yer değiştirme biriktirmesinin aksine bu yöntemde biriken tabaka çözünmediği için kalın tabakalar elde etmek mümkündür. İndirgeyiciler, akımsız kaplamaların gerçekleştirilmesi için gerekli olan akımı kendisinde potansiyel olarak bulundurmaktadırlar [1,54,68–70].

Akımsız nikel kaplama korozyon direnci, sertliği ve aşınma direnci dikkate alındığında karmaşık şekilli parçalarda sert krom kaplamaya alternatif bir yöntemdir. Ancak yüksek çalışma sıcaklıklarındaki özelliklerinden dolayı elektrolitik krom kaplama halen seçilen bir yöntemdir. Elektrolitik kaplama ve akımsız kaplama hücrelerinin şematik gösterimleri Şekil 3.7’de verilmiştir [1].



Şekil 3. 7 Elektrolitik (a) ve akımsız (b) kaplama hücrelerinin şematik gösterimleri

Akımsız nikel kaplama çözelti ömrünün uzun olmamasının ve daha düşük birikme hızı dışında genel olarak akımlı nikel kaplamalardan daha üstün özelliklere sahiptir. Bunlara keskin köşeli ve kör noktalı karmaşık parçalarda bile üniform kaplama, daha az gözenekli olması, daha iyi korozyon ve aşınma direnci sağlaması örnek verilebilir. Ancak bu durumun da birçok faktöre (akımsız nikel kaplamanın bileşimi, mikroyapısı, homojenliği, ön işlemin cinsi, vb.) bağlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin akımsız nikel kaplamaların aşınma özelliklerinin, esas olarak fosfor miktarına ve mikroyapı özelliklerine bağlı olduğu bilinmektedir [1,54,71].

Yüksek fosforlu kaplamalardaki, fosforun korozyon potansiyelini arttırarak korozyon akımını azalttığı, anodik ve katodik reaksiyonları geliştirdiği belirtilmiştir. Nikelin anodik çözünmesinin artması ile hızlanan nikelin korozyonu, geride fosforu yoğun olan bir tabaka oluşturur. Yüzeyde, kararlı ara bileşik olarak oluşan Ni_3P ve Ni_xP_y , bariyer pasif film gibi davranarak yüzeyi korozyona karşı korur [1,72].

Akımsız kaplamanın en basit banyo gereksinimleri: kaplama yapılacak metal iyonlarını veya bileşimlerini, indirgeyiciyi, kompleks yapıcıyı, banyo dengeleyicisini içermesi ve

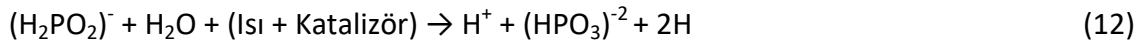
değişkenlerin (sıcaklık ve pH) kontrol edilebilmesidir. Çizelge 3.2’de çeşitli kimyasalların hangi amaçla kullanıldığı verilmiştir [1].

Çizelge 3. 2 Akımsız nikel banyosundaki bazı kimyasalların kullanım amaçları

Kullanım Amacı	Kimyasal İsmi
Nikel kaynağı	Nikel sülfat, Nikel klorür
İndirgeyici	Sodyum hipofosfit, Sodyum borhidrür
Kompleks yapıcı	Laktik asit, Sitrik asit
Dengeleyici	Tiyoüre, Kurşun Asetat
pH ayarlayıcı	Sodyum hidroksit, Sülfürik asit

3.2.1 Akımsız Nikel Kaplamanın Mekanizması

Akımsız nikel kaplamalarda, sodyum hipofosfitin ve sodyum borhidrürün de içinde bulunduğu birçok kimyasal, kaplama çözeltisinde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ancak bu kimyasallar içerisinde ticari olarak en yaygın kullanılanı bu çalışmada da kullanılan sodyum hipofosfittir. Sodyum hipofosfitin yaygın kullanılmasının nedeni düşük maliyeti, kontrolünün kolaylığı ve biriktirilen kaplamanın yüksek korozyon direncidir [54,73]. Sodyum hipofosfitin indirgeyici olarak kullanıldığı kaplamalarda en yaygın kabul gören mekanizma aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilmiştir [54].



Uygun bir katalitik yüzey ve yeterli enerjinin varlığında, hipofosfit iyonları ortofosfite oksitlenir. Buradaki hidrojenin bir kısmı katalitik yüzey tarafından emilir (Reaksiyon 12). Daha sonra katalizörün yüzeyindeki nikel, yüzey tarafından emilen aktif hidrojen ile indirgenir (Reaksiyon 13). Eşzamanlı olarak yüzeyde emilmiş olan hidrojenin diğer kısmı ise, katalitik yüzeydeki az miktardaki hipofosfiti suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirgemektedir (Reaksiyon 14). Hipofosfitin iyonlarının çoğu, nikel ve fosforun

kaplanmasından bağımsız bir şekilde, suyla reaksiyona girerek ortofosfite ve gaz halindeki hidrojene dönüşür (Reaksiyon 15). Akımsız nikel kaplamalardaki verimsizliğin temel nedeni budur [54].

3.2.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Kullanım Alanları

20 yy. ortalarında Brenner ve Riddell tarafından geliştirilen akımsız nikel kaplama, günümüzde havacılık, otomobil, elektrik, tekstil ve kimya endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alanlara ilaveten akımsız nikel kaplama ile günümüzde yarı iletken teknolojisi, toz metalurjisi ve veri depolama alanları gibi yeni alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Akımsız nikel kaplamaların kullanım amaçlarına göre dağılımı Şekil 3.8’de verilmiştir [71,74–76].

Akımsız nikel kaplamaların kullanıldığı bir diğer alan da bilgisayar bellek diskleridir. Bu yapıların 250-320°C arasında bile manyetik olmaması gerekmektedir. Bu özelliklere ise yalnız %10,5’den daha fazla fosfor içeren kaplamalarda gözlemlenmektedir [1].



Şekil 3. 8 Akımsız nikel kaplamaların kullanım amaçlarına göre dağılımı

3.2.3 Akımsız Nikel Kaplamanın Çeşitleri

Akımsız nikel kaplamalar, saf nikel kaplamalar değil alaşım kaplamalardır. Kaplama çözeltisine bağlı olarak nikel-fosfor (Ni-P) veya nikel-bor (Ni-B) alaşımı olabilirler. İndirgeyiciden elde edilen fosfor ve bor gibi elementlerin yanında banyoya ilave edilen kimyasallardan gelen talyum, kurşun ve kadmiyum gibi elementleri de içerebilmektedir [1,69,74].

Üç farklı akımsız nikel kaplama vardır. Bunlar: nikel-fosfor, nikel-bor ve çoklu alaşımlı kaplamalardır. Nikel-fosfor kaplamalar genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Ni-B kaplamalar ise nikel-fosfor kaplamalara göre olan yüksek sertliğinden dolayı aşınma direnci istenilen endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Kaplamadaki bor miktarı %0,1 ile 10 arasındadır. Bu kaplama türünde arzu edilen kaplama bileşimine göre indirgeyici olarak dimetilamin, borane veya sodyum borhidrür kullanılmaktadır. Çoklu alaşımlı kaplamalar ise nikel, fosfor ve borun yanında kobalt, tungsten, demir ve molibden gibi diğer metalleri de içermektedir.

Ni-B kaplamaların özellikleri birkaç farklılıkla birlikte Ni-P kaplamalarla aynı sayılmaktadır. Ni-B kaplamalardaki ısıtım işlemi sonucunda elde edilen korozyon direncinin Ni-P kaplamalardan düşük olmasının yanında daha maliyetli bir yöntemdir [1].

Sodyum hipofosfit içeren banyolarda 85-90°C'de pH 4,5 ile 5 arasında nikel iyonlarının katalitik olarak indirgenmesi şeklinde oluşan yöntem akımsız nikel kaplamalarda en yaygın yöntemdir. Kaplamalar ağırlık olarak %3 -12 arasında fosfor içermektedir. Fosfor miktarı ısıtım işlemi yapılmış veya yapılmamış numunelerde fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde etkilemektedir [1].

Akımsız nikel kaplamaların içerdiği fosfor miktarına göre kaplama özellikleri kontrol edilebilmektedir. Fosfor miktarına göre akımsız nikel kaplamalar üç alt başlıkta toplanmaktadır [1,71]:

1. Düşük fosforlu kaplamalar (%3-5 P): Bu kaplamalarda çok iyi aşınma dirençleri mevcuttur. Bunun yanında kostik soda içerisinde ise üstün korozyon direncine sahiptirler.
2. Orta fosforlu kaplamalar (%6-9 P): Bu kaplamaların korozyon ve aşınma dirençleri birçok uygulama için yeterli seviyelerdedir. Kaplama banyosunun ekonomik olması avantajları arasındadır.
3. Yüksek fosforlu kaplamalar (%10-17 P): Bu kaplamalar oldukça sünek ve korozyona dirençlidir. Özellikle klorürlere ve mekanik gerilmelere karşı üstün korozyon dirençlerine sahiptirler.

3.2.4 Akımsız Nikel Kaplamanın Özellikleri

Akımsız nikel kaplamalara ait fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler aşağıda maddeler halinde verilmiştir. Aşağıdaki özelliklerin hepsini kendisinde kombine bir şekilde toplamasından dolayı akımsız nikel birçok uygulanmada tercih edilmektedir [1,69,71,77,78].

- Düşük ve orta fosforlu akımsız nikel kaplamaların yapısı amorf ve kristalinden meydana gelen karmaşık bir yapıya sahiptir. Ancak yüksek fosforlu kaplamalarda ise yapı tamamen amorf bir yapıdadır.
- Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların yoğunluk değerleri birbirlerine yakındır. Akımsız nikel kaplamada bu değer düşük fosforlu kaplamalarda $7,75 \text{ g/cm}^3$ civarı başlayıp yüksek fosforlu kaplamalarda ise $8,25 \text{ g/cm}^3$ civarına kadar farklı değerlerde bulunmaktadır.
- Akımsız nikel kaplamanın kesin bir ergime derecesi yoktur. Saf nikel 1455°C 'de ergimektedir. Ama yapıya fosfor girdikçe yapı daha yumuşak bir hal alır ve ergime derecesi düşer. %11 fosfor içeren nikel kaplamalarda en düşük ergime derecesi olan 880°C 'ye sahiptir. En yüksek ergime derecesi ise 1200°C ile %3'ün altındaki düşük fosfor içeren kaplamalara aittir.
- Akımsız nikel kaplamanın elektriksel öz direnci saf nikelde göre daha yüksektir. Saf nikelde bu değer $7,8 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$ iken fosfor miktarına ve kaplama koşullarına bağlı olarak $30-100 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$ arasında değişmektedir. Yapılan ısı işlemleri de akımsız nikelin elektriksel öz direncini arttırır.
- Akımsız nikel kaplamaların mekanik özellikleri kaplamadaki bor/fosfor miktarına bağlıdır. Genellikle bu kaplamalar yüksek dayanıma ve yüksek elastiklik modülüne sahiptir.
- Yaygın olan bu kaplamaların en üst noktadaki çekme mukavemeti değeri 700 MPa üstündedir. Akımsız Ni-P kaplamalarda bu değer Ni-B kaplamalara göre daha yüksek değerlerdedir.

- Akımsız Ni-P ve Ni-B kaplamaların sertlik değeri sertleştirilmiş alaşımlı çeliklerin sertlik değerlerine yakındır. Bu durum elektrolitik nikel kaplamalarda daha düşük değerler olan 150-400 HV_{0,1} arasındadır.
- Akımsız nikel kaplama, kendisine özgün olan karnabahar yapısına benzeyen nodüler mikroyapısından dolayı pürüzsüz ve yağlayıcı bir yapıya sahiptir.
- Akımsız kaplamaların sürtünme karakteristikleri tribolojik testlerin koşullarına ve kullanılan karşıt aşındırıcıya bağlıdır. Birçok akımsız kaplamada genellikle ısıtılma işlemi yapılmış hali yapılmamışa göre daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir.
- Akımsız nikel kaplamaların yapışma özelliklerinin değerlendirilmesi günümüzde henüz tam olarak çözülememiş bir problem olarak durmaktadır. Bu kaplamalara uygulanan birçok yapışma test yöntemlerinden olan yapışma kuvveti testi, soyulma (Peel) testi ve üç nokta eğme testleri yalnız yarı nicel veya nitel sonuçlar vermektedir. Genel olarak akımsız nikel kaplama elektrolitik kaplamaya göre daha üstün yapışmaya sahiptir. Bunun nedeni akımsız kaplama sırasında oluşan güçlü metal-metal bağlarından kaynaklanmaktadır. Ancak, demir esaslı olmayan metal yüzeylerden magnezyum ve alüminyum gibi yüzeyler akımsız nikel ile kaplandığında yapışma bazen zayıf olabilmektedir. Bu durumdan dolayı yapılan ön işlemlerden olan çinkolama işlemi akımsız nikel ve altlık metali arasındaki yapışmayı arttırmıştır. Isıl işlem genellikle akımsız nikel kaplamaların yorulma direncini düşürmektedir.
- Akımsız nikel kaplama çeşitli ortamlarda korozyondan korunmasının istendiği uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar bariyer tabakası gibi davranarak altlık malzemesini koroziyon ortamlardan korumaktadır. Ancak akımsız nikel kaplamalarından yalnız yüksek fosforlu olan türü mükemmel korozyon korunması sağlamaktadır. Bazı ortamlarda düşük ve orta fosforlu akımsız nikel kaplamaların kullanılması tavsiye edilmemektedir.

Özetle akımsız nikel kaplamaların üstünlükleri aşağıda verilmiştir. Akımsız nikel kaplamanın fiziksel ve mekanik özellikleri ise Çizelge 3.3’de verilmiştir [1].

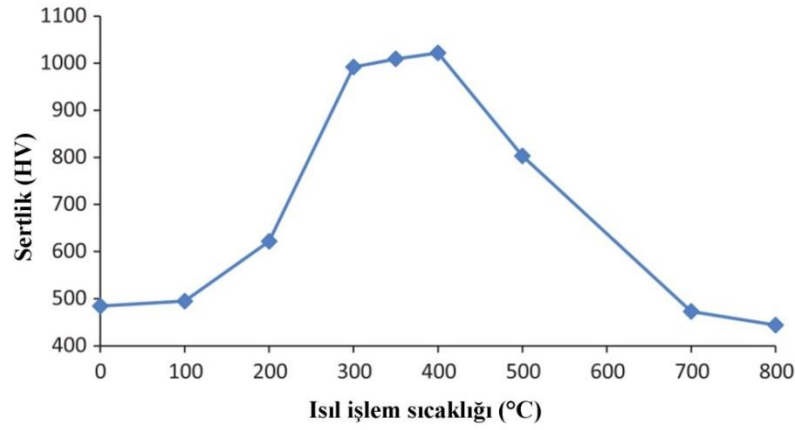
- Çok az gözenekli ve yüksek korozyon dirençli olmaları,
- Düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her yere, istenilen her kalınlıkta kaplanabilmeleri,
- Aşınmaya dirençli ve ısıtılma ile yüksek sertliklere erişebilen nitelikte olmaları,
- Metal veya metal olmayan yüzeylere dahi, belirli bir ön işlemten sonra başarılı bir şekilde kaplanabilmeleridir.

Çizelge 3. 3 Akımsız nikel kaplamanın fiziksel ve mekanik özellikleri

	%3-4 P	%6-9 P	%11-12 P
Yapı	Mikrokristalin	Karmaşık	Amorf
İç gerilim (MPa)	-10	+40	-20
Ergime noktası (°C)	1275	1000	880
Yoğunluk (g/cm³)	8,6	8,1	7,8
Elektriksel Özdirenç (ohm.cm)	30	75	100
Çekme dayanımı (MPa)	300	900	800
Uzama (%)	0,7	0,7	1,5
Elastiklik modülü (GPa)	130	100-120	170

3.2.5 Akımsız Nikel Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlem

Akımsız nikel kaplamaların yapısı, sıcaklık artışı ile faz değişimlerine uğrar. Uygulanan ısıtılma işlemler kaplamaların sertliğini ve tribolojik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. Farklı sıcaklıklarda yapılan ısıtılma işlemlerin sertliğe etkisi Şekil 3.9’da verilmiştir [1,33,79]. Görüldüğü gibi 400°C’de yapılan ısıtılma işlem en yüksek sertliği vermektedir. Kaplamaları 400°C’de 1 sa tutarak maksimum sertlik elde edilmiştir. Bu ısıtılma işlem sırasında, yarı kararlı yapı, nikel fosfit (Ni₃P) ve nikelden ibaret olan denge yapısına değişmiştir [1,33,74].



Şekil 3. 9 Farklı sıcaklıklarda yapılan ısıt işlemlerin sertlik değerleri

800°C'de yapılan ısıt işlemin sonunda ancak bütün yapı YMK nikel ve Ni_3P dönüşmektedir. Akımsız nikel kaplama, 220-260°C arasında dönüşmeye başlamasından dolayı yapı kristalize olur ve amorf yapısını kaybeder. Ni_3P ilk olarak 320°C'nin üstündeki sıcaklıklarda oluşmaya başlar. Sıcaklık 400°C'de 1 sa bekletildiğinde ise maksimum kristalize yapısına ulaşılmaktadır. Bu koşullardaki yapıdan yüksek sertlik, korozyon ve aşınma direnci beklenmektedir [1,21,69,71,80]. 400°C'nin üstünde yapılan ısıt işlemlerin, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi sonucunda sertliğin azalmasına neden olduğu rapor edilmiştir [81].

Isıl işlem sonrasındaki mavi renkten kurtulmak için vakum veya inert gaz ortamı sistemlerde ısıt işlem yapılmalıdır. Akımsız Ni-P kaplamalarda olduğu gibi, Ni-B kaplamalarda da kristalleşme 250°C'nin üzerinde başlamaktadır. Nikel borit (Ni_3B) ise 370-380°C arasında oluşmaktadır [1].

Isıl işlemlerde çökelti sertleştirilmesi mekanizması ile üretilen akımsız nikel kaplamalar üstün aşınma istenen uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Akımsız nikel kaplamalar birçok uygulamada üstün korozyon koruması sağlamaktadır. Akımsız nikel kaplama alüminyum ve çelikten daha asil bir korozyon davranışı göstermektedir. Isıl işlem sonrasında oluşan Ni_3P yapısından dolayı yapıdaki fosfor miktarı düşmektedir. Kristalize olan yapıda tane sınırları büyüğünden korozyon için saldırgan ortamlara uygun yerler oluşmaktadır. Bu durumda korozyon direncinde de düşüşe sebep olmaktadır. Yüksek fosforlu akımsız Ni-P kaplamaların korozyon direnci Ni-B kaplamalara göre daha yüksektir [1,71].

3.3 Kompozit Kaplama

Isıl işlem gibi akımsız nikel kaplamanın özelliklerini geliştiren bir diğer etken kaplama çözeltisine ilave edilen parçacıklardır. Akımsız nikel kaplamayı kompozit kaplama haline getiren bu parçacıklar sayesinde kaplamanın mekanik ve tribolojik özellikleri gibi birçok özelliği gelişmektedir. Kompozit malzemelerin (sert parçacık veya metal dışı) yüzeylerde akımsız kaplamalar ile biriktirilmesi esasına dayanan kaplamalara akımsız kompozit kaplamalar olarak isim verilir. Parçacıkların akımsız nikel kaplamalarla bir arada biriktirilmesi 1960'lı yıllara dayanmaktadır [1,78].

Akımsız kaplamalar geleneksel elektrolitik kaplamalardan farklıdır, çünkü kaplamanın çalışması için herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmaz. Akımsız nikel kaplamalar yüksek sertlik, çoğu uygulama için yeterli aşınma dayanımı ve korozyon direnci gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle, akımsız nikel kaplamanın, otomotiv, havacılık, elektrik ve kimya endüstrilerinde uygulama alanları bulunmaktadır. Yüzey özelliklerinde istenilen yüksek performans arayışı birçok araştırmacıya, akımsız nikel kaplamaların daha yeni çeşitlerini geliştirip araştırmalarını sağlamıştır. Bu sayede, akımsız nikel kaplamaların sahip olduğu potansiyele katkı sağlayan parçacık destekli birçok araştırma mevcuttur. Birçok parametrenin etkin rol oynadığı kaplama sistemlerinde ilave edilen parçacık cinsi bu parametrelerin en önemlileri arasındadır. Birçok çalışma farklı parçacık türleri olan SiC [82–87], SiO₂ [34,88], TiO₂ [89,90], Al₂O₃ [17,19,91–93] Si₃N₄ [94], PTFE [95,96], ZrO₂ [36,97], grafit [98,99] gümüş tozu [93,100] ve h-BN [20–23,101] parçacıklarının akımsız nikel kaplamaya olan etkilerini incelemişlerdir. Al₂O₃, B₄C, WC, SiC ve SiO₂ gibi sert parçacıkların birlikte biriktirilmesiyle yüksek sertlik ve aşınma direnci elde edilmektedir. Bunun yanında PTFE, grafit, MoS₂, karbon nanotüp ve h-BN gibi yumuşak parçacıkların kullanılması ile de yüzey özellikleri gelişmiştir [37].

Akımsız nikel kaplamalara ikincil faz parçacıklarının eklenmesini etkileyen birkaç etken vardır. Bunlar: parçacıkların boyutu, şekli ve özgül ağırlığı, parçacığın inertliği, çözeltideki parçacıkların bileşimi, yüzey aktifleştirici madde (surfactant) cinsi ve miktarı, birikme oranı ve parçacık ile matris uygunluğudur [31,78].

Bu kaplamaların tamamına yakınında metal matris ile ilave edilen parçacıklar arasında bir moleküler bağ yoktur. Yüzey aktifleştirici maddenin metal matris ile ikincil fazın

birleşmesinde çok önemli bir rolü bulunmaktadır [1,89,97]. Genel olarak kompozit kaplamaların aşınma dirençleri akımsız nikel kaplamalara göre daha yüksek iken korozyon dirençleri daha düşük değerlerdedir [1].

Akımsız nikel kompozit kaplamanın temel şartları aşağıda özetlenmiştir [1,78,102]:

- Çözelti dengesi: Parçacıkların çözeltideki bulunması ve dağılımı kaplanacak yüzey alanını arttırmaktadır. Bu durum çözeltinin ayrışmasına yol açmaktadır.
- Çözeltinin karıştırılması: Elmas tozu, Al_2O_3 , B_4C , SiC ve SiO_2 gibi sert parçacıklar karıştırılarak süspansiyon halinde tutulup yüzeyde birikirler. Kaplama çözeltisinin karıştırılması kaplamanın gerçekleşebilmesi için önemli bir etkidir.
- Parçacıkların boyutu: Uygun şekil ve boyuttaki parçacıklar, çözeltide çözünmemeli ve yüzey kirliliklerinden arındırılmış olmalıdır. Çözeltide asılı halde kalmalıdır. Parçacık boyutu kaplamadaki kritik değişkenlerdendir.
- Parçacıkların bileşimi: İkincil faz parçacıklarının aralarındaki ortalama mesafedeki azalmaya bağlı olarak topaklanma (aglomerasyon) olasılığı vardır, bu durum kaplama esnasında ve sonrasında genellikle olumsuz sonuçlar vermektedir. Parçacıkların kaplama içerisindeki bileşimi, kompozit kaplamadaki önemli değişkenlerdendir.
- Yüzey aktifleştirici madde: Bu katkı maddeleri özellikle, PTFE, grafit ve MoS_2 gibi yumuşak parçacıkların biriktirilmesinde önemlidir. Yüzey aktifleştirici maddenin, ikincil faz parçacıklarının eklenmesinde önemli bir etkisi bulunmaktadır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL PROSEDÜR

Bu çalışmanın deneylerine Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında başlanmış ve Manchester Üniversitesi “School of Materials” laboratuvarlarında tamamlanmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan numunelere ait bilgiler, uygulanan işlemler ve karakterizasyon sistemleri aşağıda verilmiştir.

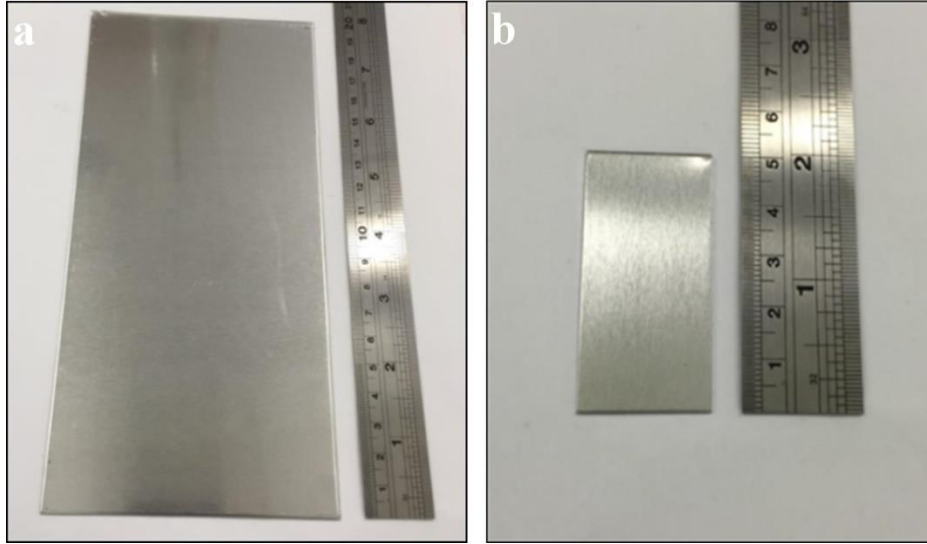
4.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler

Deneylerde, kimyasal analizi ve sertlik değeri Çizelge 4.1’de verilen levha şeklinde AA1050 (alüminyum 1050 ticari alaşımı) kullanılmıştır. Seçilen AA1050 alüminyum alaşımı yüksek oranda alüminyum içermektedir.

Çizelge 4. 1 AA1050 malzemesine ait kimyasal bileşim

Kimyasal Bileşim							Sertlik
Fe	Si	Zn	Ti	Mg	Ni	Al	47 HV _{0,05}
0,29	0,15	0,02	0,02	0,01	0,01	Kalan	

Numuneler piyasadan dikdörtgen levha şeklinde (200x100x10 mm) temin edilmiş, daha sonra deneylerde kullanılmak üzere 50x25x10 mm boyutlarında dikdörtgen şeklinde kesilmiştir. Şekil 4.1’de kesim işlemi öncesi (a) ve sonrasında (b) numuneye ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4. 1 AA1050 numunesinin kesme işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri

Deneysel çalışmalarda numuneleri kolay organize edebilmek için yapılan işlemlerde kısaltmalar kullanılmıştır. Çizelge 4.2’de kullanılan kısaltmalar ve açılımları verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Çalışmada kullanılan kısaltmalar ve açılımları

Kısaltma	Açılım
EP	Elektrolitik parlatma
AO	Anodik oksidasyon
Q	Anodik oksidasyonun yapıldığı charge (yük) değeri
YA	Yüzey aktifleştirme
Ni-P kaplama	Akımsız nikel-fosfor kaplama
Kompozit kaplama	Akımsız nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplama

4.2 Deneylerin Yapılması ve Uygulanan İşlemler

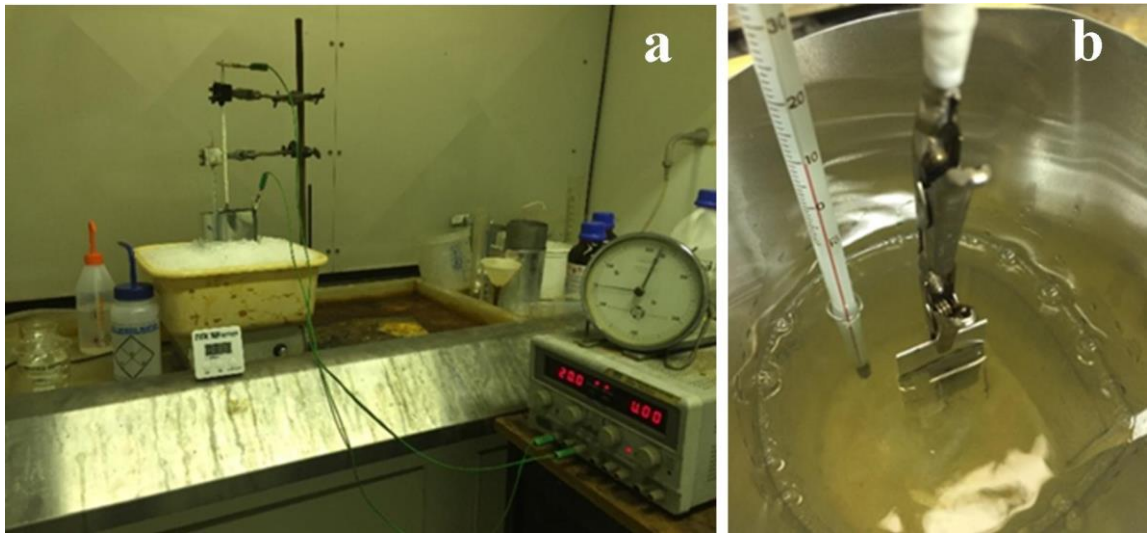
Bu çalışmada, AA1050 alaşımının yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla Bölüm 4.1’de özellikleri verilen numunelerin yüzeyi, AO ön işlemli Ni-P ve AO ön işlemli h-BN takviyeli kompozit kaplama ile kaplanıp karakterize edilmiştir. Numuneler, EP işlemine, AO işlemine, YA işlemine, Ni-P kaplama/kompozit kaplamaya ve ısıt işlemlere tabi tutulmuştur. Bu işlemler numunelere sırası ile uygulanan işlemlerdir. Her bir işlem yapılırken farklı koşullar denenmiş en uygun koşul belirlendikten sonra bir sonraki koşula geçilmiştir. Sırası ile yapılan bu işlemlerin malzemede yaptığı değişimler gözlemlenmiş ve nihai üründe bu işlemlerin etkileri değerlendirilmiştir.

4.2.1 AO Ön İşlemlili Ni-P Kaplama

AO ön işlemlili Ni-P kaplama çalışmaları için AA1050 numunelerin yüzeyine sırası ile EP işlemlili, AO işlemlili, YA işlemlili ve Ni-P kaplama uygulanmıştır. Daha sonra, elde edilen çok tabakalı kaplamanın yapısına ısıl işlemlili etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın birinci grup deneylerini oluşturan bu bölümdeki uygulanan işlemlili aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.2.1.1 EP İşlemlili

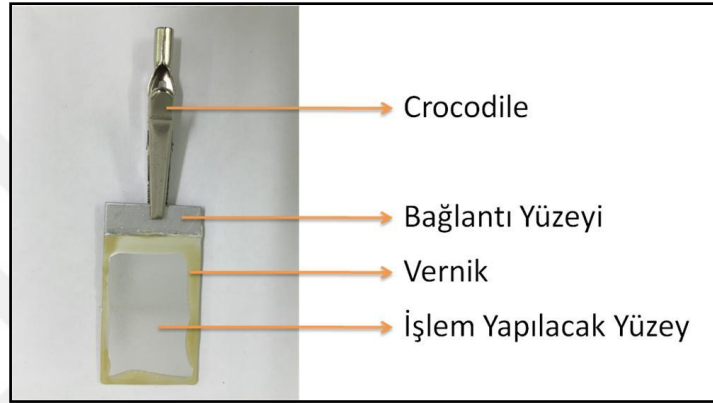
EP işlemlili, AO işlemlili öncesinde yüzeyi hazır hale getirecek olan bir işlemlili olup, %80 etanol - %20 perklorik asit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. EP işlemlili, çözelti 10°C'nin altındaki sıcaklıklarda tutularak sabit sürede (4 dk) yapılmıştır [103–107]. Çözeltiyi 10°C'nin altında tutmak için beher, etrafı buzla dolu bir kabın içerisine yerleştirilmiştir. İşlemlili süresince numuneye sabit 20 V gerilimi uygulanmış ve aynı zamanda çözelti karıştırılmıştır. Numunelerin anot olarak bağlandığı bu sistemde katot malzemesi olarak 25x45 cm boyutlarındaki saf alüminyum kullanılmıştır. Numuneler, işlemlili sonrasında çıplak gözle de görülecek şekilde parlamış ve ayna (mirror-like) görüntüsüne ulaşılmıştır. EP sisteminin ve işlemlili esnasında numunenin görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 2 EP sisteminin (a) ve işlemlili sırasında numunenin görüntüsü (b)

4.2.1.2 AO İşlemi

AO işlemi bu çalışmada, numunelere uygulanan ilk temel işlemdir. Elektrolitik olarak parlatılan numuneler, AO işlemine tabi tutulması istenilen alan ve bağlantı (crocodile) alanı hariç hiçbir boşluk kalmayacak şekilde iki kat vernik (lacquer) ile kaplanmıştır. Vernikle kaplanmış numune görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir. Numuneleri vernikle kaplamanın amacı yüzey alanını düzgün bir şekilde hesaplayabilmek ve AO işlemi sırasında köşe etkilerinden korunmaktır. Vernikleme işleminden sonra AO işlemine maruz kalacak alan, hassas bir şekilde ölçülüp alan hesabı yapılmıştır.

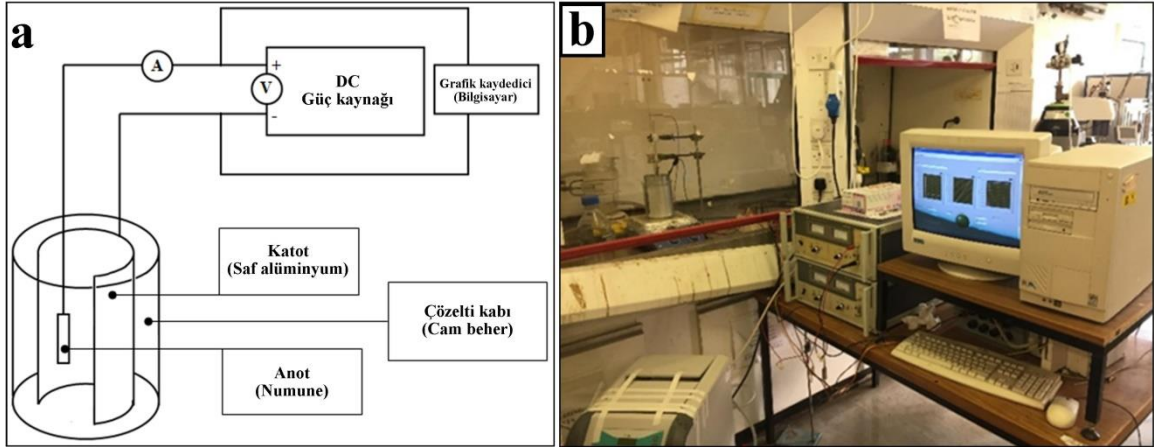


Şekil 4. 3 AO işlemi öncesi hazırlanan numunenin görüntüsü

Şekil 4.3’te gösterildiği gibi hazırlanan numuneler, kaplamasız kısmı çözelti ile temas edecek şekilde çözelti içine daldırılmıştır. Çözelti sıcaklığı deney öncesi ve süresince çözelti içerisinde bulunan termometre yardımı ile kontrol edilmektedir. Deney sıcaklığı $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak deney süresince sabit tutulmuştur. Deney sırasında oluşan reaksiyonlardan kaynaklı çözelti sıcaklığının yükselme ihtimali bulunmaktadır. Bu nedenle, her bir deney öncesi çözeltinin sıcaklığı en düşük deney sıcaklık değerine (18°C) indirilmiş ondan sonra diğer deneye geçilmiştir. Maksimum yüzey alanı 10 cm^2 olan numunelere 1 litre çözelti kullanılması da sıcaklık yükselmesini engelleyip sabit kalmasını sağlayan bir diğer etkidir.

AO işleminde bir diğer parametre ise anot ve katot yüzey alanlarının oranıdır. Bu çalışmadaki oran minimum 1/100’dür. Elde edilen sonuçlar, çalışmada kullandığımız oranın daha homojen bir kaplamaya ulaşmada yardımcı olduğunu desteklemektedir. Bunun yanında deney sırasında katodun, anodun (iş parçası) etrafında dairesel konumlandırılması da bu homojenliğe katkı sağlamıştır.

İşlem sırasında çözelti sürekli olarak karıştırılmıştır (200 devir/dk). Katot malzemesi olarak 20x40 cm boyutlarındaki saf alüminyum kullanılmıştır. Bütün deneyler bilgisayar kontrolünde gerçekleştirilmiştir. Deneyi takip ve verileri almak için LabVIEW programı kullanılmıştır. AO sistemine ait şematik ve gerçek görüntüler Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4. 4 AO sisteminin şematik (a) ve gerçek (b) görüntüsü

AO işleminde en çok kullanılan çözeltilerden biri de sülfürik asit çözeltisidir. Diğer asit çözeltilerine (kromik ve fosforik asit) göre sülfürik asit çözeltilerinde AO işlemi daha düşük gerilim değerlerinde yapılmaktadır [43,56,108]. Yapılan çalışmada önerilen sistemin ekonomik yönünü güçlendirmek adına çalışmada AO işlemi 2 M H_2SO_4 çözeltisinde 3 farklı gerilim değeri olan 12, 15 ve 18 V’da gerçekleştirilmiştir. Farklı gerilim değerlerinin kullanılmasının amacı oksit tabakasında oluşan farklılıkları gözlemlemektir.

AO işlemini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada önemli parametrelerden ikisi olan gerilim değeri ve yük yoğunluğu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Yük değeri (Q), akım yoğunluğu-süre grafiğinde çizginin altında kalan toplam alan olarak tanımlanmaktadır. Birimi C/cm^2 (kulon/ cm^2) olan bu parametre iki şekilde hesaplanabilir ve bu iki hesaplamanın birbirlerine olan oranı ($Q_2:Q_1$), işlemin verimliliğini göstermektedir [53].

Bu hesaplamalardan birincisi olan:

1. Yük yoğunluğu: Q_1 (C/cm^2), akım yoğunluğu I (A/cm^2) ve zamanın (sn) kullanıldığı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$Q_1 = I \times t \quad (4.1)$$

2. Yük yoğunluğu: Q_2 (C/cm^2) ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$Q_2 = 2,893 \times 10^{-3} \times \text{hesaplanan okside dönüşmüş alüminyum kalınlığı (nm)} \quad (4.2)$$

Buradaki, $2,893 \times 10^{-3} C/cm^2$ sabit sayısı Faraday yasasına göre 1 nm oksit için gerekli olan yük yoğunluğu değeridir.

AO işleminde oksit kaplama kalınlığı, deney süresi ile doğru orantılıdır. Oksit kalınlık değeri ve şeklinin önemli olduğu bu çalışmada yük miktarlarını belirlemek için ortadaki gerilim değeri olan 15 V'da 1, 5 ve 10 dk süre ile AO işlemi yapılmıştır. Bu deneyler sonrasında elde edilen yük yoğunlukları ise sırası ile 757, 3231 ve 6848 mC/cm^2 hesaplanmıştır. Bu yük değerlerine ulaşılacak şekilde üç farklı gerilim değerlerinde (12, 15 ve 18 V) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu sayede üç farklı gerilim değeri sonucunda aynı oksit kalınlıkları elde edilmiş ve karşılaştırma yapılmıştır. Şöyle ki sabit yük yoğunluğunda farklı gerilim değerleri aynı kalınlığı vermektedir.

Çizelge 4.3'de yukarıda belirlenmiş koşullarda üretilen numuneler hakkında bilgiler verilmiştir. Verilen bilgiler en az üç numuneye ait verilerin ortalamasıdır. Okside dönüşen alüminyum kalınlık hesaplamaları yapılırken Faraday eşitliğinden yararlanılmıştır [53].

Çizelge 4. 3 AA1050 alaşımına uygulanan AO işlem koşul ve sonuçları

Yük yoğunluğu (mC/cm^2)	Gerilim Değeri (V)	Süre (sn)	Okside dönüşen Al (nm)	Kalınlık (nm)	Genleşme faktörü
757	12	115	261	411±12	1,57±0,1
757	15	60	261	411±12	1,57±0,1
757	18	47	261	411±12	1,57±0,1
3231	12	433	1116	1751±16	1,56±0,1
3231	15	300	1116	1751±16	1,56±0,1
3231	18	181	1116	1751±16	1,56±0,1
6848	12	861	2367	3753±61	1,58±0,1
6848	15	600	2367	3753±61	1,58±0,1
6848	18	383	2367	3753±61	1,58±0,1

SEM görüntülerinden yararlanılarak ölçülen gerçek oksit kalınlık değerlerini okside dönüşen alüminyum değerine böldüğümüzde elde edilen değerler yük miktarlarına göre sırası ile 1,57, 1,56 ve 1,58'dir. Bu değerler bu koşullardaki hacim genleşme (expansion) faktörünü vermektedir [109–111].

Hacim genleşme faktörü, anodik film kalınlığının okside dönüşen alüminyum miktarına oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Bu oran 0,8 den 1,7'ye kadar değer alabilir. Genel olarak porların düzenliliğini tanımlayan parametre olan hacim genleşme faktörü için en iyi sonuçlar 1,4 ve üstü değerlerde alınmaktadır [53]. Yapılan çalışmadaki sonuçların tamamı, en iyi sonuçların alındığı aralıkta bulunmaktadır.

4.2.1.3 YA işlemi

Ni-P kaplama, bazı malzeme yüzeylerine doğrudan, bazılarına ise YA işlemleri yapıldıktan sonra uygulanmaktadır. Saf alüminyum ve alüminyum alaşımlarının büyük bir bölümüne ise Ni-P kaplama, herhangi bir işlem yapılmadan kaplanabilmektedir [56]. Ancak günümüzde işlem öncesinde yüzeyi kaplamaya hazır hale getirmek ve daha dayanıklı kaplama üretebilmek amacıyla YA işlemleri alüminyum ve alaşımlarına uygulanmaktadır. Bu işlemler çok farklı bileşimde ve koşullarda yapılmaktadır. En fazla kullanımı olan çözeltiler çinko, nikel, kadmiyum ve paladyum içeren çözeltilerdir.

Bu çalışmada ise literatürden [61,112,113] farklı olan bir çözelti kullanılmıştır. Kullanılan YA çözeltisi, AO işleminden sonra uygulanan tespit işlemi çözeltilerinden birine yakın bir bileşimdedir. YA işlemi farklı sürelerde 5 g/l $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ve pH $6 \pm 0,2$ koşullarında daldırılma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözeltinin tespit (sealing) işlemi amacıyla standart olarak uygulama süresi 1 dk/ μm veya 2 dk/ μm şeklindedir.

Yapılan çalışmanın amacı oksit porları kapatmak değil, AO yapılmış numuneleri Ni-P kaplamaya hazır hale getirmek için yüzeyi aktifleştirmektir. Bu bağlamda, daha belirleyici olması açısından uygulama süreleri, 30 sn/ μm , 1 dk/ μm ve 2 dk/ μm şeklinde seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenip en uygun koşul seçilmiş ve bir sonraki adım olan Ni-P kaplamaya geçilmiştir. YA işlemlerine ait ayrıntılı bilgi Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 4 YA işlem koşulları

Yük yoğunluğu (mC/cm ²)	Kalınlık (nm)	Uygulama Süresi		
		30 sn/μm	1 dk/μm	2 dk/μm
757	411±12	15 sn	30 sn	60 sn
3231	1751±16	60 sn	120 sn	240 sn
6848	3753±61	120 sn	240 sn	480 sn

4.2.1.4 Ni-P Kaplama

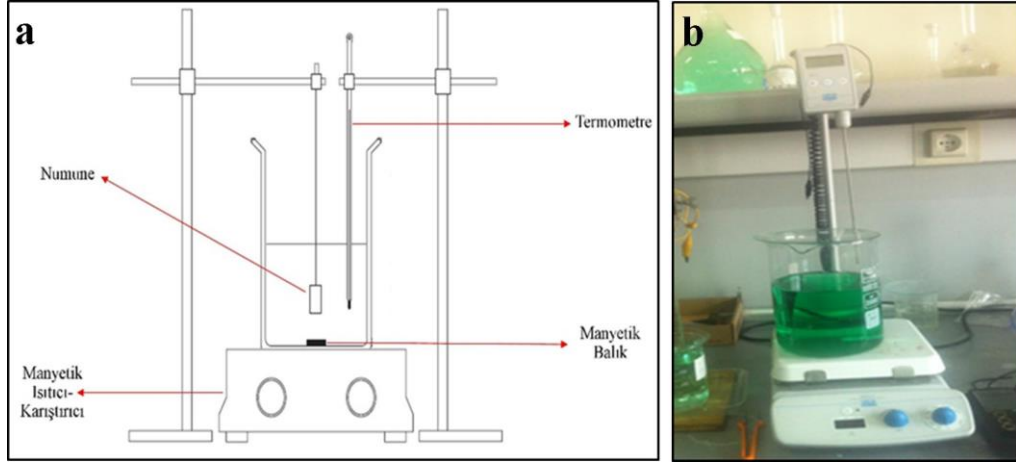
Ni-P kaplama, akımlı nikel kaplamadan farklı olarak elektrik akımı kullanılmadan ve tamamen kimyasal yollarla kaplamanın gerçekleştirildiği bir kaplama yöntemidir. Aşınmaya ve korozyona karşı dirençli olması gibi birçok üstün özelliği bulunan bu yöntem, günümüzde en çok tercih edilen kaplama yöntemleri arasındadır. Akımsız nikel kaplamanın nikel-fosfor ve nikel-bor gibi türleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada, AO ve YA işlemleri uygulanan numunelere bir sonraki adım olarak Ni-P kaplama yapılmıştır. Akımsız nikel kaplama türlerinden olan nikel-fosfor kaplama bu çalışma için tercih edilmiştir. Kaplama için gerekli çözeltinin bileşimi ve kaplama banyosundaki kullanım amaçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4. 5 Ni-P kaplama çözeltisinin bileşimindeki kimyasallar ve bu kimyasallara ait bilgiler

Kimyasal İsmi	Kimyasal Formülü	Bileşimi	Kullanım Amacı
Nikel sülfat	NiSO ₄ · 6H ₂ O	27 g/l	Nikel kaynağı
Sodyum hipofosfit	Na ₂ H ₂ PO ₂ · H ₂ O	22 g/l	İndirgeyici
Laktik asit	C ₃ H ₆ O ₃	27 g/l	Kompleks yapıcı
Propiyonik asit	C ₃ H ₆ O ₂	2,2 g/l	Hızlandırıcı
Tiyoüre	CH ₄ N ₂ S	1 mg/l	Dengeleyici

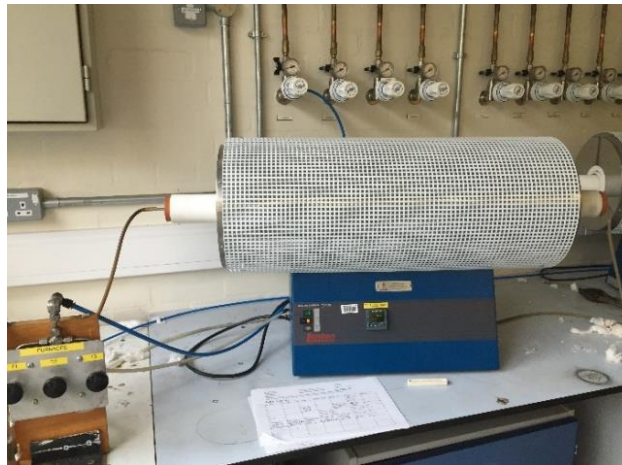
Kaplama sırasında çıkan hidrojen gazını bertaraf etmek için kaplama çözeltisi karıştırılmıştır (300 devir/dk). Çözeltinin pH’ı 4,4-4,8 arasında ve sıcaklığı ise 85±2°C’de tutulmuştur. Ni-P kaplama sistemine ait şematik ve gerçek görüntü Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4. 5 Ni-P kaplama sistemine ait şematik (a) ve gerçek (b) görüntü

4.2.1.5 Ni-P Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler

Ni-P kaplamalarda yüksek sertlik değeri, kaplama sonrası uygulanan ısıl işlem ile sağlanmaktadır. Bu sertlik artışının temel nedeni ısıl işlem ile kaplama içerisindeki fazların değişmesidir [1]. Bu çalışmada da numunelerin yüzey sertliğini ve özelliklerini geliştirmek amacıyla Ni-P kaplanmış numunelere ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemler literatürde [33,85,95,114,115] en iyi sonuçların elde edildiği sıcaklık olan 400°C’de yapılmıştır. İşlemler, atmosfer kontrollü (%100 Argon) ortamda 1 sa süreyle gerçekleştirilmiştir. Atmosfer kontrolüne numunelerin fırına yüklenmesinden soğuma aşaması olan oda sıcaklığına gelinceye kadar devam edilmiştir. Isıtma hızı olarak 20°C/dk seçilmiştir. Soğutma hızı ise kaplamada herhangi bir gerilimin oluşmaması için düşük miktarda (1°C/dk) tutulmuştur. Isıl işlemlerin yapıldığı fırın sistemi Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4. 6 Isıl işlemlerin yapıldığı fırın sistemi

4.2.2 AO Ön İşlemlı Kompozit Kaplama

Yapılan çalışmanın ikinci deneysel bölümünde, AA1050 alaşım yüzeyine nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplama yapılmıştır. Bu kaplamalar da yüzeyinde oksit bytlp yüzeyleri aktifleştirilen AA1050 yüzeylerine yapılmıştır.

AA1050 alaşım yüzeyine uygulanan AO ve YA işlemleri yapılarak h-BN takviyeli kompozit kaplamalar, Bölüm 4.2.1.4'de yapılan Ni-P kaplama koşulları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde Ni-P kaplama deneylerinde en uygun sonuçları veren AO ve YA işlem koşulları kullanılmış en son kaplama tabakası olarak kompozit kaplamalar yapılmıştır.

4.2.2.1 Kompozit Kaplama

İkinci ana deney gurubu olan AO n işlemlı h-BN takviyeli kompozit kaplama, kullanılan Ni-P banyosuna farklı miktarlarda h-BN (hekzagonal bor nitrür) ilave ederek yapılmıştır. Hazırlanmış bir litre Ni-P zltisine 1, 5 ve 10 g h-BN ilave edilerek üç farklı bileşimde deneyler gerçekleştirilmiştir.

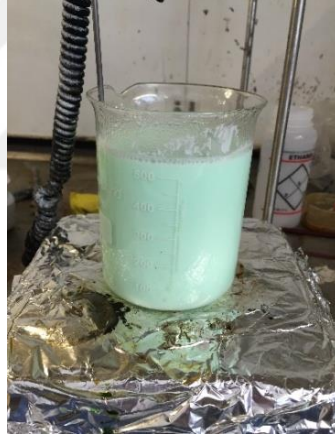
Parçacıkların kaplama içine girmesini sağlamak için yüzey aktifleştirici madde olarak 1 g/l sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Topaklanmadan kaçınmak ve h-BN parçacık yüzeylerini daha fazla aktifleştirmek amacıyla deney öncesi h-BN parçacıkları ve yüzey aktifleştirici madde ilave edilmiş bir miktar zlti, 60 dk ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan h-BN parçacıklar MKImpex Corporation firmasından temin edilmiştir. Bor nitrür (BN) malzemesinin fiziksel özellikleri genellikle atomik yapısı ile bağlantılıdır. Beyaz grafit olarak da bilinen h-BN, yüksek ısıl iletkenliği ve yüksek korozyon direncinin yanında kaygan bir yapıya sahip olduğundan, tıp ve havacılık gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Kaygan bir yapıya sahip olmasının nedeni, parçacıkların birbirlerine van der waals gibi zayıf bağlarla bağlanması sonucunda birbirleri üzerinde rahatça hareket etmesidir. Çizelge 4.6'da h-BN ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilmiştir [22,116–118].

Çizelge 4. 6 Kullanılan h-BN parçacıklara ait özellikler

Özellik	Ayrıntılar
Renk	Beyaz
Kimyasal formülü	BN
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Safılık	%99
Tane büyüklüğü	0,5 μm
Yoğunluk	2,3
Sürtünme katsayısı	0,15-0,70

Kompozit kaplama esnasında SDS ilavesinden kaynaklanan ancak kaplama banyosunda kaplamayı etkilemeyecek seviyelerde köpük oluşumları gözlemlenmiştir. Kaplama esnasındaki sistemin görüntüsü Şekil 4.7’de verilmiştir. Görüldüğü gibi kompozit kaplama çözeltisi standart Ni-P kaplama çözeltisinden farklı bir renk olan turkuaz rengine sahiptir.



Şekil 4. 7 Kompozit kaplama sistemi

4.2.2.2 Kompozit Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler

Kompozit kaplamalara da akımsız kaplamalar gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıl işlemler Bölüm 4.2.1.5’de verilen koşullarda, atmosfer kontrolünde 400°C’de 1 sa süreyle gerçekleştirilmiştir. Kompozit kaplama olarak üretilen üç farklı bileşimdeki kaplamaların hepsine ısıtım işlemi uygulanmış ve gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

4.3 Numunelerin Karakterizasyon Sistemleri

Belirlenen koşullarda üretilen numunelerin SEM ve konfokal laser mikroskobu (KLM) incelemelerinin yanında enerji dağılımlı X ışınları spektroskopi analizi (EDS) ve XRD analizlerine, mikro-sertlik ölçümlerine, yüzey pürüzlülük ölçümlerine elektrokimyasal, yapışma ve aşınma deneylerine tabi tutulmuştur. Kullanılan cihazlar ve sistemler ilgili kısımlarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Tezde yapılan her işlem öncesinde ve sonrasında SEM ve/veya KLM incelemeleri yapıp en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu bağlamda, EP işlemi, AO işlemi, Ni-P kaplama, kompozit kaplama ve ısıt işlemler yapılmış numunelere ait yüzey görüntüleri ilgili kısımlarda verilmiştir. Bunun yanında aşınma ve çizik testi gibi karakterizasyon deneyleri sonrasında da yüzeylerin SEM ve KLM görüntüleri alınmış ve gerekli incelemeler ve ölçümler yapılmıştır.

4.3.1 SEM Analizleri

SEM analizlerinin büyük bir bölümü ZEISS Ultra 55 FEG-SEM ile geri kalanları ise ZEISS EVO-50 SEM ile gerçekleştirilmiştir. ZEISS Ultra 55 FEG-SEM, düşük çalışma voltajlarında görüntü alabilme ve inlens-SE gibi farklı detektörleri bünyesinde bulundurduğu için genellikle yüzey incelemeleri için tasarlanmış bir mikroskoptur.

SEM ile numunelerin yüzey topografileri incelenmiş, AO işlemi sonrası por çapları ölçülmüş ve gerekli yerlerden EDS analizleri alınmıştır. Ayrıca enine kesitten numuneler incelenmiş, kalınlık hesapları ve diğer analizler gerçekleştirilmiştir. ZEISS marka Ultra 55 FEG-SEM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir.

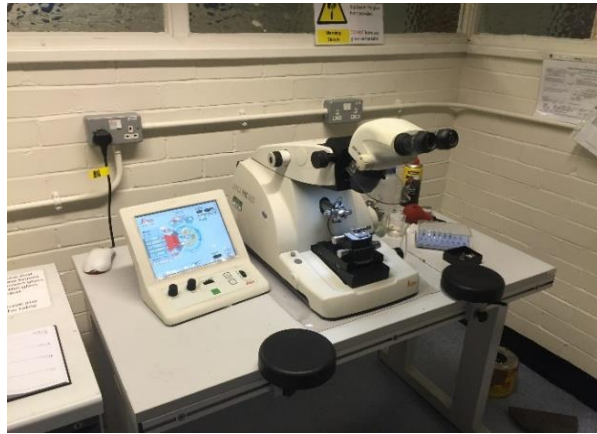


Şekil 4. 8 ZEISS Ultra 55 marka FEG-SEM görüntüsü

4.3.1.1 Enine Kesit İncelemelerinde Kullanılan Yöntemler

Enine kesit numunelerin incelemelerinde numuneler iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Birinci grup numuneler, klasik metalografik hazırlama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Burada kaplama yapılmış numuneler düşük kesme hızlarında hassas kesme cihazında kesilmiş sonrasında ise sandviç yöntemi ile bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler sırası ile 400, 600, 800, 1200, 2400 ve 4000 numaralı zımpara kâğıtlarıyla zımparalandıktan sonra 3, 1 ve 0,25 μm 'luk elmas pastalar ile parlatılmıştır. Mikroyapısal incelemeden önceki en son aşama olarak ise yaklaşık 30 dk kolloidal silika çözeltisi ile parlatma yapılarak yüzeyler inceleme için hazır hale getirilmiştir.

Enine kesit incelemelerinde bazı numunelerde (ikinci grup numuneler) klasik metalografik hazırlamaya ilaveten mikrotom yöntemi de kullanılmıştır. Genellikle geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) numuneleri için kullanılan bu yöntem oksit tabakasını daha iyi görüntüleme fırsatı vermesinden dolayı tercih edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yapılan işlemleri daha sağlıklı yorumlama fırsatı vermiştir. Bu yöntemde, uygun bir şekilde kesilip zımparalanan numuneler mikrotom cihazına yerleştirilmiştir. Öncelikle keskin hale getirilmiş cam ile kesilen numuneler en sonunda yüzeyde kesme kaynaklı gerilimleri yok etmek ve daha düzgün bir yüzey elde etmek adına elmas bıçak (diamond knife) yardımı ile kesilmiştir [119,120]. İlgili sistem Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 9 Mikrotom numune hazırlama cihazının görüntüsü

Mikrotom numune hazırlama yönteminde son aşama olan elmas bıçakla kesimden hemen sonra SEM incelemesinin yapılması tavsiye edilmektedir. Aksi takdirde numunenin kesilmiş olan yüzeyinde oluşabilecek muhtemel kirlilikler düzgün görüntü alınmasına engel teşkil edecektir.

4.3.2 KLM Analizleri

Konfokal laser mikroskobu (KLM) olarak, Keyence VK-X200K 3D Laser Scanning Mikroskop kullanılmıştır. Bu cihaz optik mikroskop işlevi görmesinin yanında numune yüzeylerini lazer ile tarayarak ve özel filtreleme teknikleri kullanarak standart optik mikroskoptan daha ayrıntılı görüntüler almaya imkân vermektedir. Ayrıca yapılan çalışmada bu cihazdan 3 boyutlu ve yükseklik haritalama görüntüleri alınmış ve yüzey pürüzlülük ölçümleri yapılmıştır. KLM cihazına ait görüntü Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 10 Keyence VK-X200K 3D marka KLM görüntüsü

4.3.3 EDS Analizleri

Kaplama yapılmış numunelerde gerekli noktalarda SEM incelemesinin yanında EDS analizleri de yapılmıştır. Bu analizlerin tamamı ZEISS Ultra 55 FEG-SEM (Şekil 4.8) ile 20 kV'de ve 10 mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler, ağırlıkça yüzde şeklinde verilmiştir.

4.3.4 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri, Keyence VK-X200K 3D Laser Scanning Mikroskop (Şekil 4.10) yardımı ile numune yüzeyleri lazer ile taranarak yapılmıştır. Bu amaçla mikroskoptaki 1500 büyütmeli optik lens kullanılmıştır. Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra), en yüksek nokta (Rp), en düşük nokta (Rv) ve bu iki nokta arası mesafe (Rz) ölçülmüştür.

4.3.5 XRD Analizleri

X ışını kırınım (XRD) analizleri, Manchester Üniversitesi XRD laboratuvarındaki PANalytical XRD cihazında ve 10-100 tarama aralığında (2θ) ve 15° açı kullanılarak yapılmıştır. PANalytical marka XRD cihazı görüntüsü Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4. 11 PANalytical marka XRD cihazı görüntüsü

4.3.6 Elektrokimyasal Deneyler

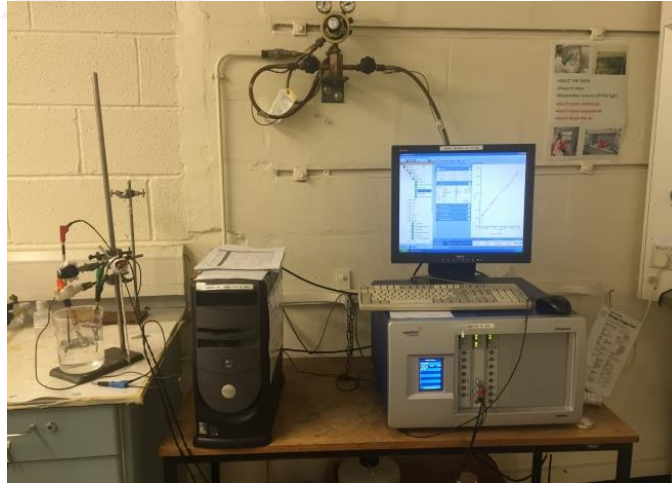
Ni-P ve kompozit kaplanmış numunelerde korozyon direnci birçok değişkene bağlıdır. Bunlar, kaplama kalınlığı, kullanılan banyo bileşimi, kaplamanın porozite miktarı, kaplamaların tane boyutunun yanında ilave edilen parçacıkların cinsi ve bileşimi örnek verilebilir. Nikel ve fosfor elementlerinden oluşan bu Ni-P kaplamalarda fosfor miktarı korozyon direncini en çok etkileyen elementtir [1,73,78,121].

Yukarıda belirtilen değişkenlerin yanında korozyon deney sistemleri de korozyon direncinin ölçülmesinde büyük rol oynamaktadır. Malzemelerin korozyon özelliklerinin belirlenmesinde ağırlık kaybı yöntemi, tuz püskürtme testi ve elektrokimyasal deneyler gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan yöntemlerden biri olan ve bu çalışmada numunelerin korozyon özelliklerini belirlemek için seçilen elektrokimyasal deneylerdir. Bu deneylerin sonuçlarını etkileyen ve belirleyen birçok parametre mevcuttur. Bunlara deney çözelti bileşimi, çözelti sıcaklığı, çözelti pH’ı, çözeltinin karıştırma hızı, referans elektrot cinsi, karşıt elektrot cinsi ve uygulanan akım örnek verilebilir [52].

Yapılan yüzey işlemlerinin numunelerin korozyon ve elektrokimyasal özelliklerine olan etkileri bu çalışmada incelenen konular arasındadır. Bütün elektrokimyasal deneyler, ModuLab-XM-ECS Solartron Potansiyostat-Galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir.

Deneylerin tamamı oda sıcaklığında ve karıştırma yapılmadan %3,5 NaCl (sodyum klorür) çözeltisinde klasik 3 elektrot yöntemi ile yapılmıştır. Referans elektrot (RE) olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) olarak ise numuneler kullanılmıştır. Alınan verilerin incelenmesi Modulab ECS ve Zview programları ile yapılmış olup grafik çizimleri OriginPro grafik çizim programı kullanılarak çizdirilmiştir. 1 cm²’lik yüzeyleri açıkta kalacak şekilde çözeltiye daldırılan numunelere sırası ile şu elektrokimyasal işlemler uygulanmıştır:

1. Açık devre potansiyeli (OCP): Numuneye bağlı olarak en az 600 sn uygulanmıştır.
2. EIS deneyi: Deneyler, 10 mHz-100 kHz frekans aralığında ve 10 mV genlikte yapılmıştır.
3. Potansiyodinamik deneyler: Deneyler, numunenin açık devre potansiyel değerinden ± 250 mV aralığında ve 1 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 12 Solartron marka Potansiyostat-Galvanostat cihazının görüntüsü

Potansiyodinamik polarizasyon işlemlerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri kullanılarak korozyon hızları hesaplanmıştır. Korozyon hızı hesaplanırken kullanılan formül aşağıda verilmiştir [122–124].

$$\text{Korozyon Hızı} = K \times \frac{I_{kor} \times EA}{d}$$

Burada: korozyon hızı mm/yıl, K sabiti $3,27 \times 10^{-3} \text{ mm.g/}\mu\text{A.cm.yıl}$, akım yoğunluğu (I_{kor}) A/cm^2 , malzemenin yoğunluğu (d) g/cm^3 birimi ile kullanılmıştır. EA ise malzemenin eşdeğer ağırlık değerini vermektedir ve birimsizdir.

4.3.7 Sertlik Deneyleri

Numunelerin sertlik ölçümleri CSM marka mikro-indentasyon cihazı (Şekil 4.13) ile vickers uç kullanılarak yapılmıştır. Yüzeyden alınan ölçümlerde kalınlık kontrollü bir şekilde 1/10 kuralı dikkate alınarak ölçüm alınmıştır. Başka bir anlatımla altlığın, kaplamanın sertliğine etki etmesinin önüne geçilmiştir. 50 g yük altında yapılan testlerde yük 30 sn süre ile yüklenmiş 10 sn bekletilmiş ve yine 30 sn sonra yük geri çekilmiştir. Deneyler, her bir numunenin en az 10 farklı noktasından ölçüm alınarak yapılmıştır.

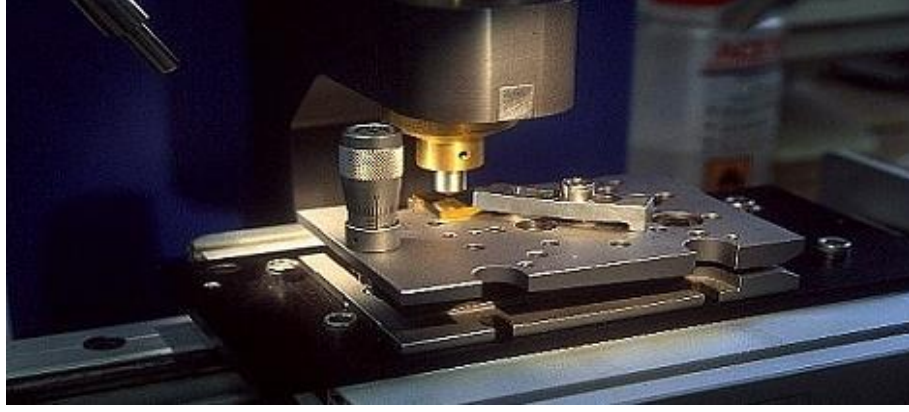


Şekil 4. 13 CSM marka mikro-indentasyon cihazının görüntüsü

4.3.8 Yapışma Deneyleri

Yapışma (scratch) deneyleri “Teer Coating Ltd” şirketindeki “Teer Coatings ST-3001 scratch tester” cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç yükü olarak 1 N ile başlanmış ve yük lineer bir şekilde arttırılarak 30 N ile deneyler tamamlanmıştır.

Yük hızı olarak 100 N/dk seçilen deneylerde kullanılan batıcı uç 0,2 mm yarıçapına sahip Rockwell elmas uçtur. Uçun malzeme yüzeyinde ilerleme hızı ise 10 mm/dk’dır. Deneyler sonrasında KLM görüntüleri alınarak gerekli incelemeler yapılmıştır. Yapışma test cihazının görüntüsü Şekil 4.14’de verilmiştir.

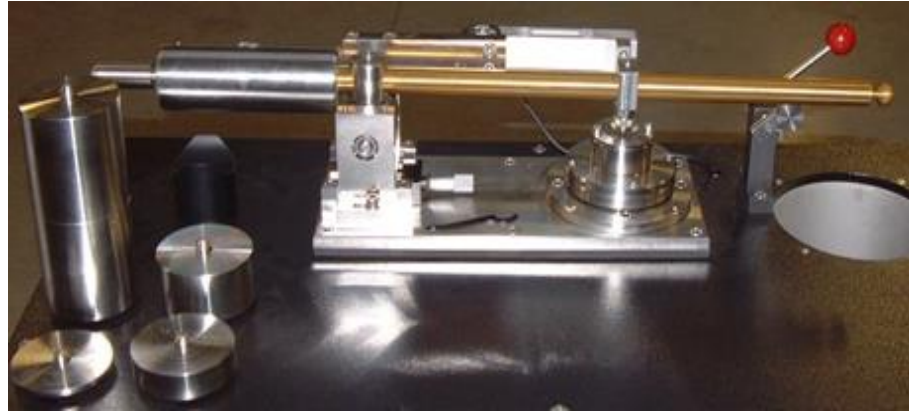


Şekil 4. 14 Yapışma (scratch) test cihazının görüntüsü

4.3.9 Aşınma Deneyleri

Aşınma deneyleri “Teer Coating Ltd” şirketindeki pin-on-disk aşınma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sabit yük olarak 5 N seçilmiş ve kaplama kalkıncaya kadar deneylere devam edilmiştir.

Aşındırıcı uç olarak 5 mm çapında ve 1700 HV sertliğinde WC-%6Co kullanılmıştır. Aşındırıcı uç dakikada 100 dönme yapıp numuneler yüzeyinde 10 mm’lik bir iz bırakmaktadır. Deneyler oda sıcaklığında ve %45’lik nem oranında gerçekleştirilmiştir. Aşınma (pin-on-disk) test cihazının görüntüsü Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4. 15 Aşınma test cihazının görüntüsü

DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmanın sonunda çok katlı kaplamalar elde edilmiştir. Her bir tabakanın yapısı, nihai kaplamanın özelliklerini etkileyeceğinden, tabakaların üretim süreçleri sırasında ayrı ayrı karakterizasyon çalışmaları da yapılmış, en iyi ve uygun kaplama koşulları belirlenmiştir.

Bu bağlamda deneysel sonuçlar, çok katlı kaplamaları oluşturan tabakaların üretimi ve karakterizasyon çalışmaları ile üretilen çok katlı kaplamaların karakterizasyon çalışmaları şeklinde iki ana grupta toplanmıştır. Birinci grup deneylere ait deney sonuçları Bölüm 5.1’de, üretilen çok katlı kaplamalara ait karakterizasyon çalışmaları ise Bölüm 5.2’de verilmiştir.

5.1 Çok Katlı Kaplamaları Üretirken Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

Çok katlı kaplamaları üretirken yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları da AO ön işlemlili Ni-P kaplama ve AO ön işlemlili h-BN takviyeli kompozit kaplama şeklinde iki başlıkta toplanmıştır.

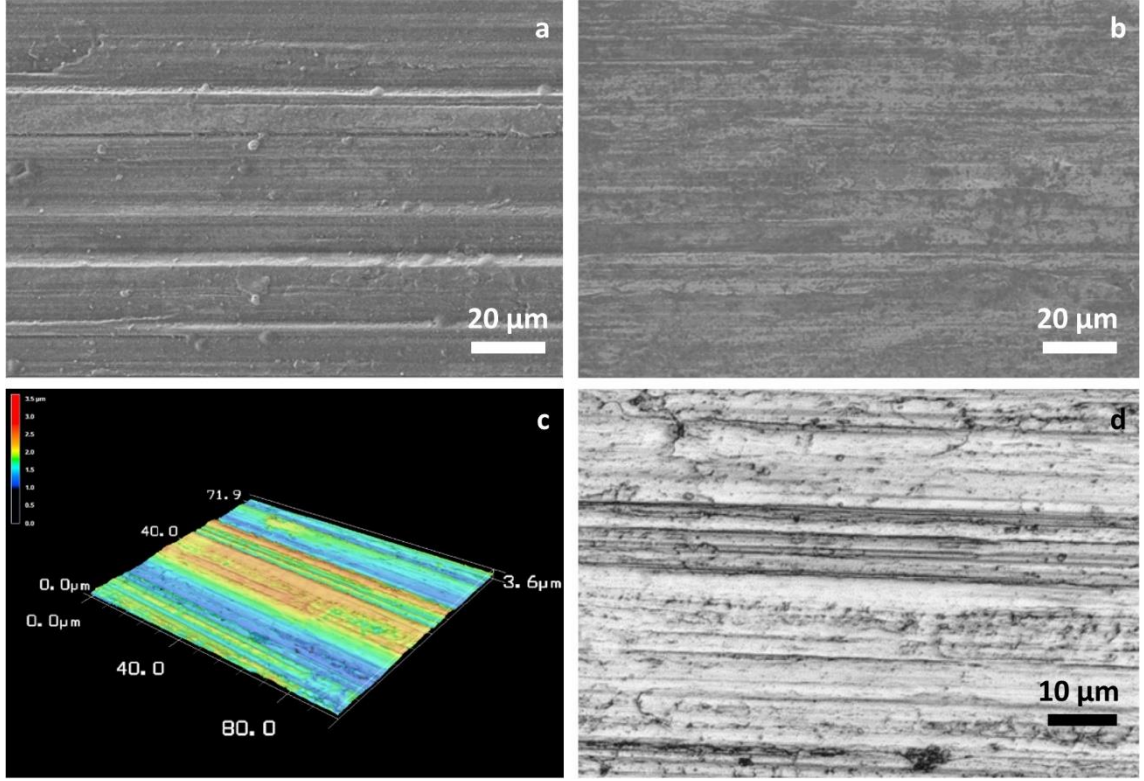
5.1.1 AO Ön İşlemlili Ni-P Kaplama

Bu bölümde, EP, AO ve YA işlemleri, Ni-P kaplama ve ısı işlemlere ait deney sonuçları verilmiştir.

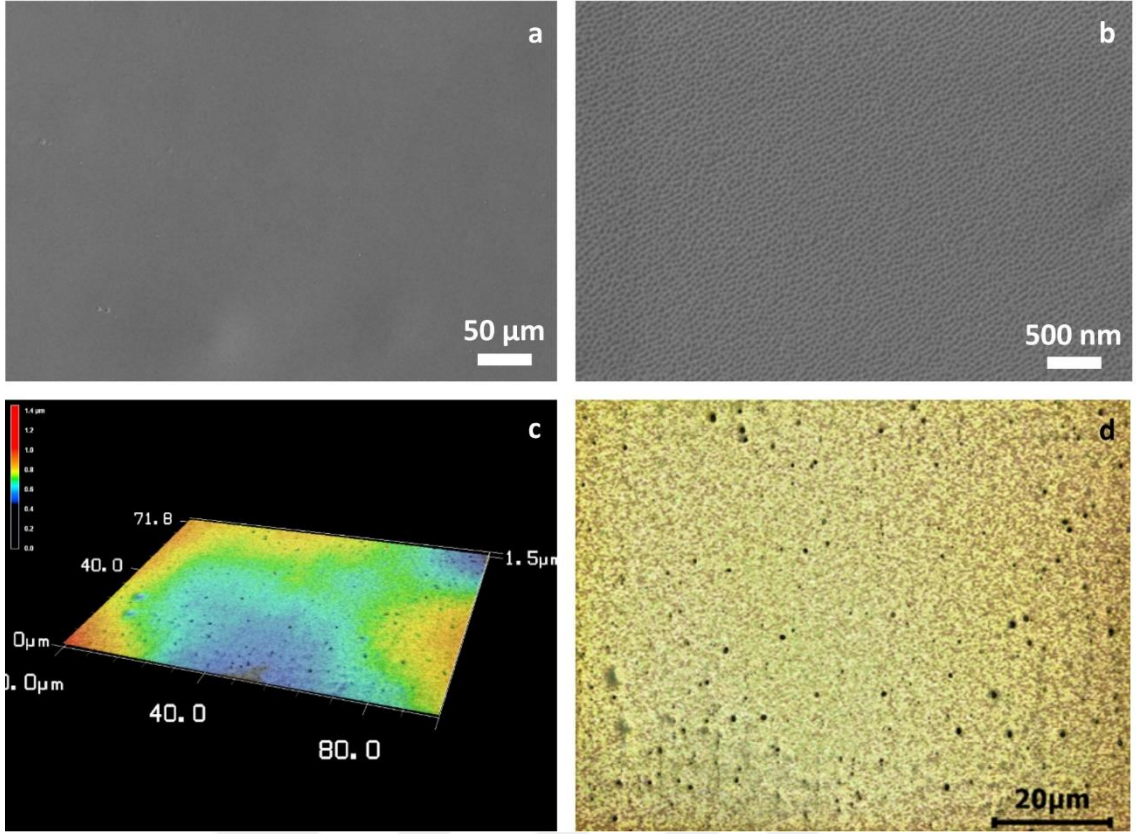
5.1.1.1 EP İşlemi

AO işlemini arzu edilen koşullarda yapabilmek ve düzgün bir oksit yapısı elde etmek amacıyla numuneler EP işlemine tabi tutulmuştur. EP işlemi öncesi SEM ve KLM yüzey

görüntüleri Şekil 5.1’de ve işlem sonrası yüzey görüntüleri ise Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.1’de AA1050 malzemesinde haddelemeden kaynaklı yönlenmeler net bir şekilde görülmektedir. Yapılan EP işlemi ile bu haddelemeden kaynaklı yönlenmeler giderilmiş işlemin amacı olan daha pürüzsüz ve temiz bir yüzey elde edilmiştir.



Şekil 5. 1 EP işleminden önce SEM (a-b) ve KLM görüntüleri (c-d)



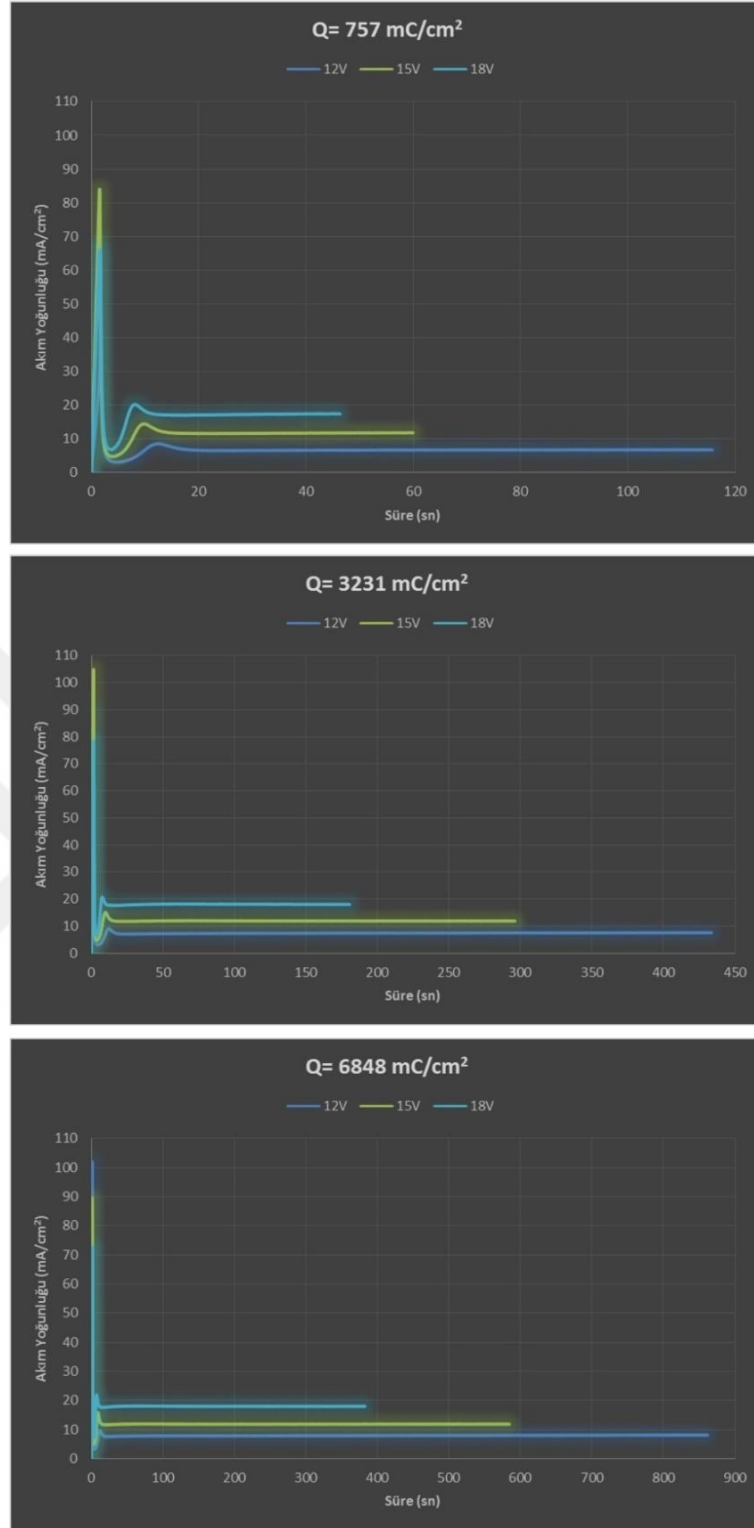
Şekil 5. 2 EP işleminden sonra SEM (a-b) ve KLM görüntüleri (c-d)

5.1.1.2 AO işlemi

AO işlemi sırasında akım yoğunluğu-süre grafikleri çizdirilmiş, yüzey ve enine kesit görüntüleri SEM yardımı ile alınmıştır. Ayrıca yüzey görüntülerinden yararlanılarak oksit por çapları da ölçülmüş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Akım Yoğunluğu-Süre Grafikleri

Farklı gerilim değerlerinde ve farklı yük yoğunluklarında yapılan deneylere ait akım yoğunluğu-süre grafikleri Şekil 5.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi uygulanan gerilim miktarı arttıkça elde edilen akım yoğunluğu artmıştır. Bu sayede hedeflenen sabit yük yoğunluğuna yüksek gerilim değerinde daha hızlı bir şekilde ulaşılmıştır. Sabit gerilim değerinde farklı yük yoğunluğundaki deneylerin süreleri de farklıdır. Süreler farklı olmasına rağmen başlangıç bölgesinde aynı gerilim değerindeki deneyler aynı akım yoğunluğunda sonuçlar vermiştir.

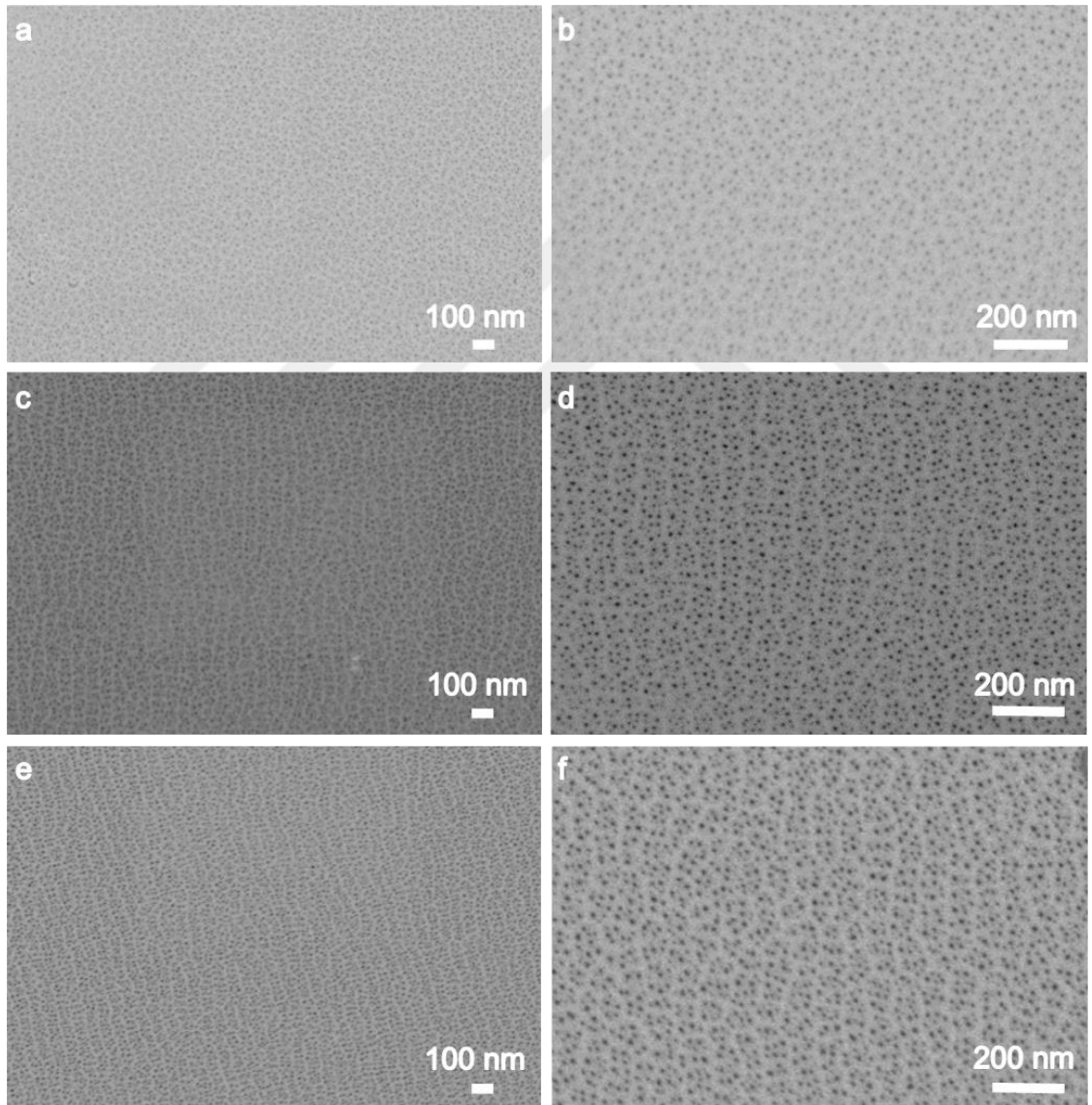


Şekil 5. 3 Farklı gerilim değerlerindeki deneylere ait akım yoğunluğu-süre grafikleri

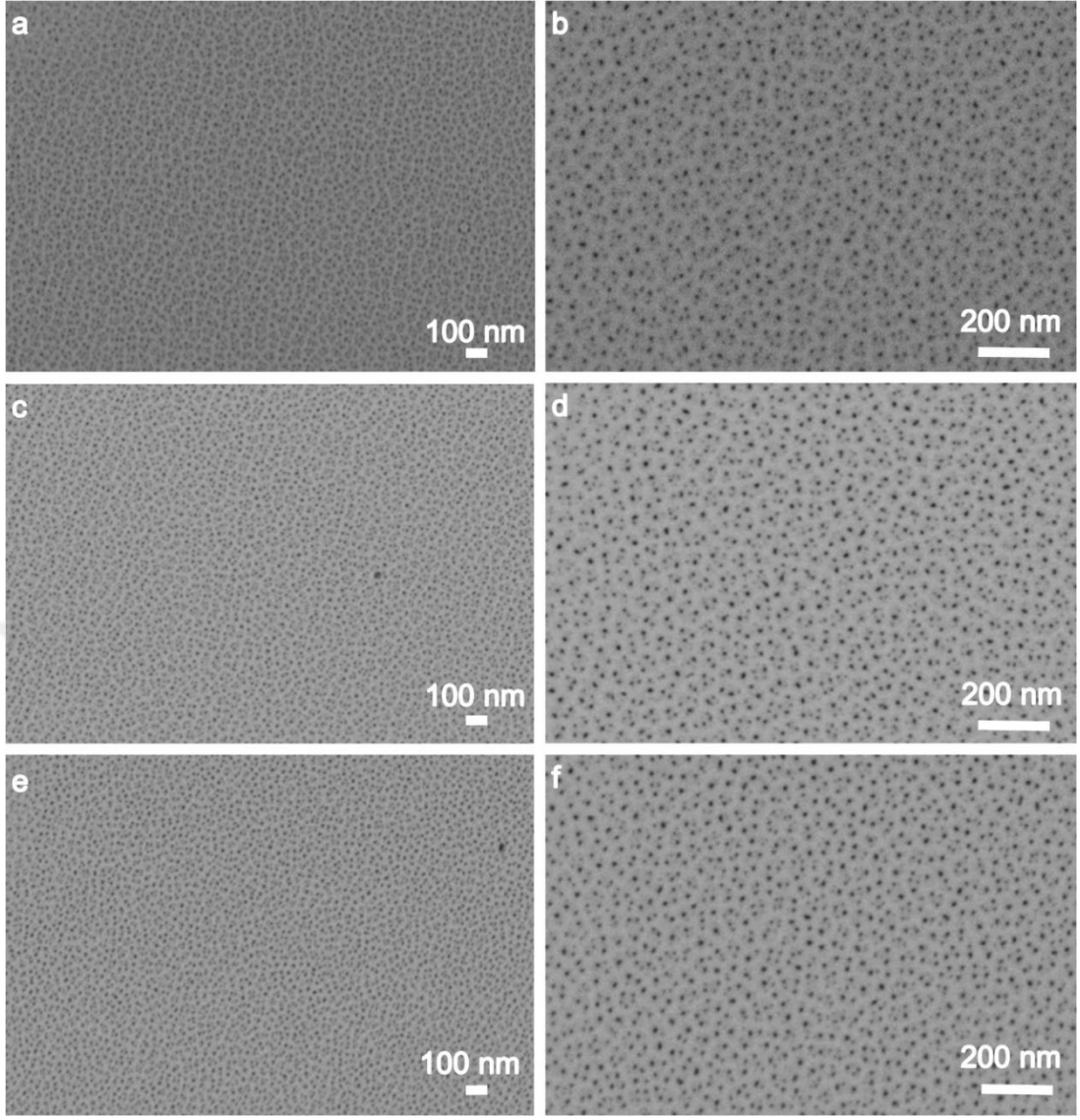
Şekil 5.3'de görüldüğü gibi klasik dört aşamalı grafik, AO işleminde sabit gerilimde yapılan çalışmaların tamamında gözlemlenmiştir. Elde edilen bu klasik grafikler, AO işleminin istenilen şekilde yapıldığını göstermesinin yanında deney sırasında bağlantı problemi gibi bir problemin olmadığını da göstermektedir [43,53,108,125].

AO İşlemi Sonrası Yüzey Görüntüleri

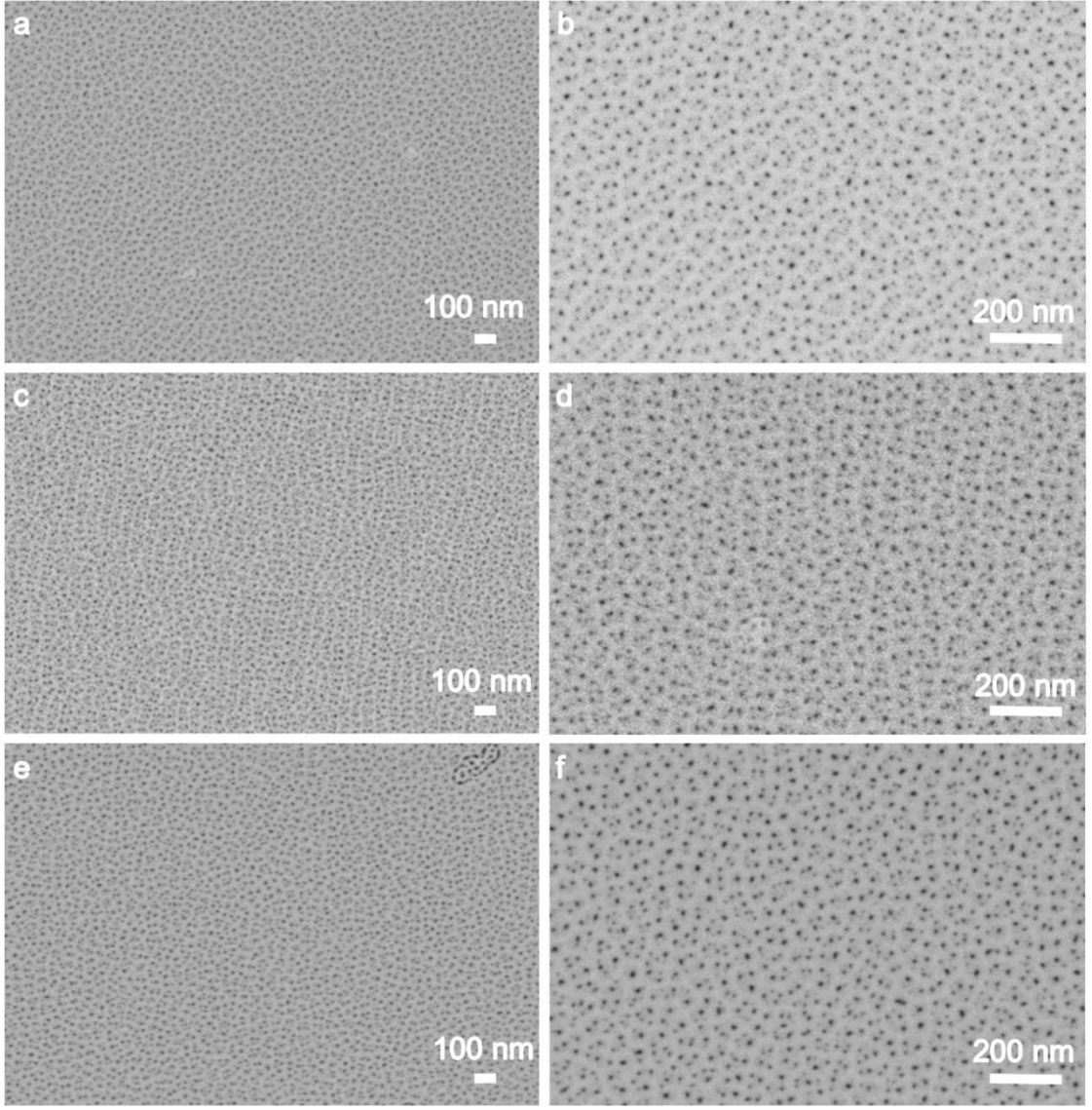
AO işleminden sonraki adım olan YA işleme uygun koşulu seçebilmek amacıyla yüzey görüntüleri incelenmiştir. Farklı gerilim değeri ve farklı yük yoğunluğundaki deney sonucunda elde edilen numunelerden alınan yüzey görüntüleri Şekil 5.4-5.6'da verilmiştir. Yalnızca yüzey incelemeleri dikkate alındığında yapılan bütün AO işlemlerinde elde edilen sonuçlar büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu nedenle yüzey incelemelerinin yanında, daha sonra verilecek olan oksit por çapların ölçülmesi ve enine kesit incelemeleri de YA işlemi için uygun koşulun seçilmesinde belirgin rol oynamıştır.



Şekil 5. 4 Farklı yük yoğunluğunda ve 12V'da üretilen AO işlemi sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm²

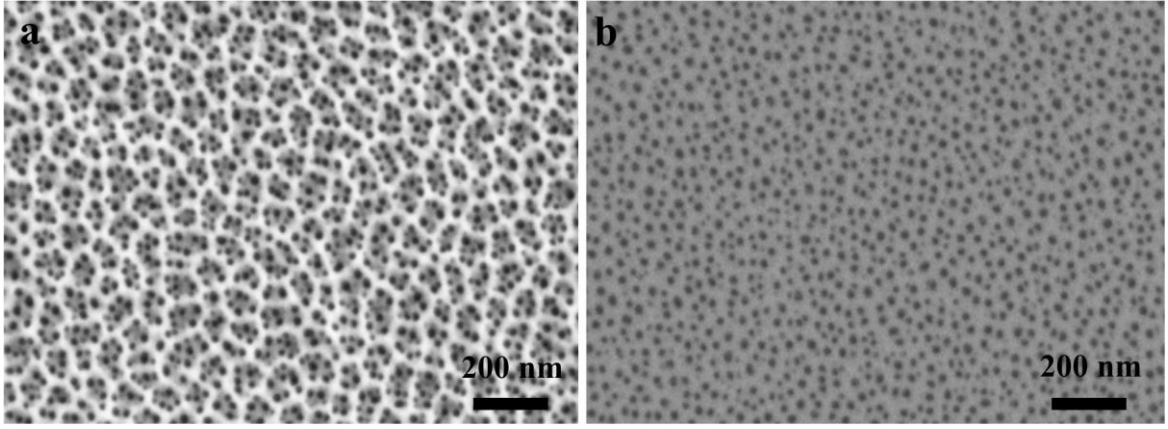


Şekil 5. 5 Farklı yük yoğunluğunda ve 15 V'da üretilen AO işlemi sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm²



Şekil 5. 6 Farklı yük yoğunluğunda ve 18 V'da üretilen AO işlemi sonrasına ait yüzey SEM görüntüleri (a-b) 757, (c-d) 3231 ve (e-f) 6848 mC/cm²

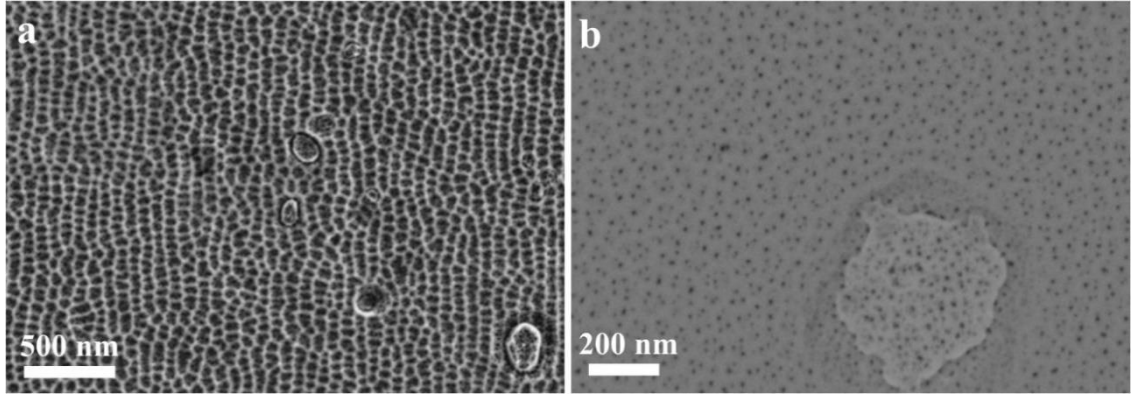
Belirlenen AO işlem koşullarına ilave olarak karşılaştırma yapmak amacıyla orta değerdeki gerilim değeri olan 15 V'da 1 sa'lik deney de yapılmıştır. İlgili koşula ait yüzey görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Görüldüğü gibi por çaplarında diğer koşullara nazaran gözle görünür bir artış söz konusudur. Ayrıca bu yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere 1 sa gibi daha uzun sürelerde yapılan AO işlemi oksitlerin düzgün ve kısa süreli deneylerle aynı şekilde büyüdüğünün bir göstergesidir.



Şekil 5. 7 AO işlemi (15V-1 sa) yapılmış numunenin farklı detektörler ile alınmış yüzey SEM görüntüleri (a) SE (b) BSE

SEM görüntüleri çok düşük çalışma mesafelerinde (3 mm) ve çok düşük kV'larda (1 ve 1,5) alınmıştır. Bu koşullarda alınan görüntülerde oluşturulan oksit porlar net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bununla beraber yine SEM incelemeleri sırasında farklı detektörlerin kullanılmasına bağlı olarak aynı noktada farklı görüntüler elde edilmektedir. AO işlemi sonrasında yapılan incelemelerde de bu tarz bir durumla karşılaşmıştır. Örnek olarak Şekil 5.7'deki iki mikroyapı görüntüsü verilebilir. Bu iki görüntü de aynı bölgeden farklı detektörlerle alınmıştır. Şekil 5.7-a'da SE (ikincil elektronlardan) Şekil 5.7-b'de ise BSE (geri saçılan elektronlar) kullanılarak görüntüler alınmıştır. SE ile alınmış görüntülerde elektrolitik parlatma sonrasındaki yapıya ait doku (tekstür) daha baskındır. Ancak oksit porların belirgin olduğu görüntü BSE kullanılarak alınan görüntüdür.

Altlık malzemesi olan AA1050 malzemesi yüksek oranlarda olmasa da ikincil fazlar içermektedir. AO işlemi sonrasında yapılan SEM incelemelerinde bu fazlarla karşılaşmıştır. Bu yapılara ait yüzey görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ana matriste düzgün olmasa da ikincil fazların üzerinde oksit tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 8 Farklı koşullarda üretilen AO işlemleri sonrasında ait yüzeydeki ikincil fazların yüzey SEM görüntüleri a) 15V-Q3231 b) 15V-Q757

Oksit Por Çaplarının Ölçülmesi

AO işleminin en önemli değişkenlerinden biri oksit por çaplarıdır. Por çaplarının ölçülmesinde birden fazla yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri de yüzey görüntüsü ile gerçekleştirilen ölçümlerdir. Bu çalışmada bir koşula ait ortalama por çapını hesaplayabilmek için o koşula ait en az 500 porun çapı ölçülmüş ve gerekli istatistiksel veriler hesaplanmıştır. Farklı koşullarda elde edilen bu istatistiksel veriler EK-A'da verilmiştir. Oksit por çaplarının ölçümleri "imageJ" programı yardımı ile gerçekleştirilmiştir. AO işlemi sonrası oluşan oksit por çapları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 AO işlemi sonrasında ölçülen oksit por çapları

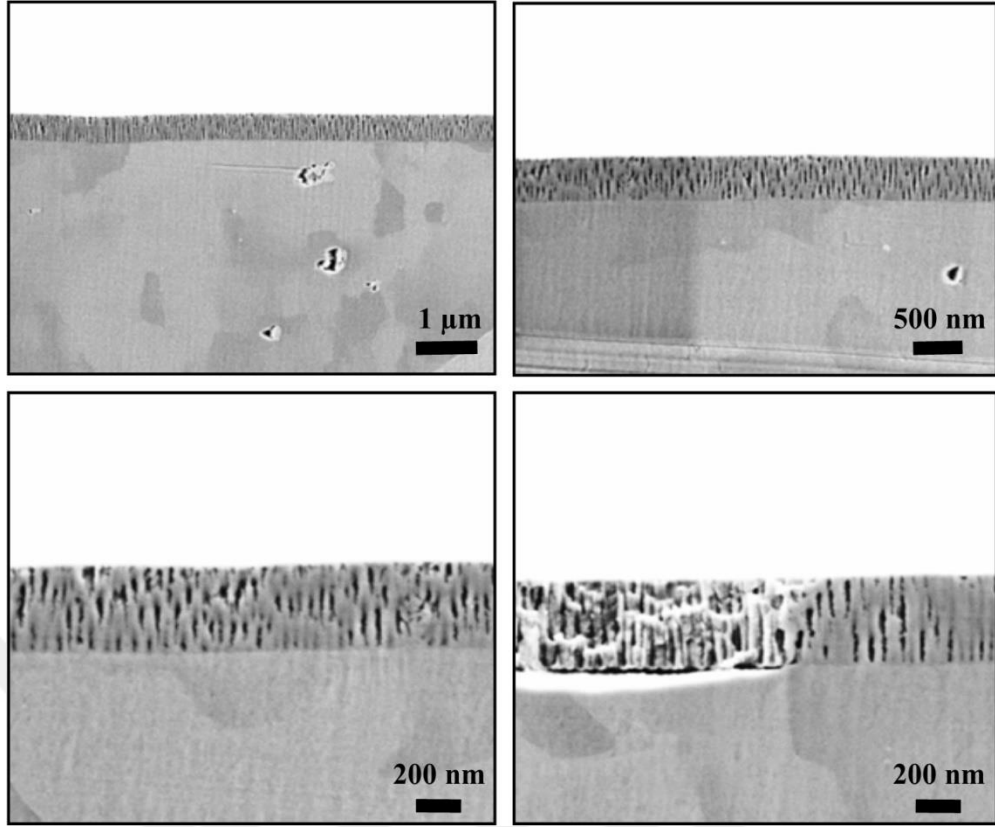
Koşul	Por Çapları (nm)
AO (12V-Q757)	8,51
AO (12V-Q3231)	8,66
AO (12V-Q6848)	8,87
AO (15V-Q757)	8,98
AO (15V-Q3231)	9,26
AO (15V-Q6848)	9,58
AO (18V-Q757)	9,22
AO (18V-Q3231)	9,73
AO (18V-Q6848)	9,82
AO (15V-1 sa)	15,02

Çizelgeden de görüldüğü gibi, çok büyük miktarlarda olmasa da artan gerilim değeri ve artan yük miktarına bağlı olarak oksit por çaplarında artış meydana gelmektedir. Bu durum literatürdeki çalışmalarla [43,126,127] örtüşmektedir.

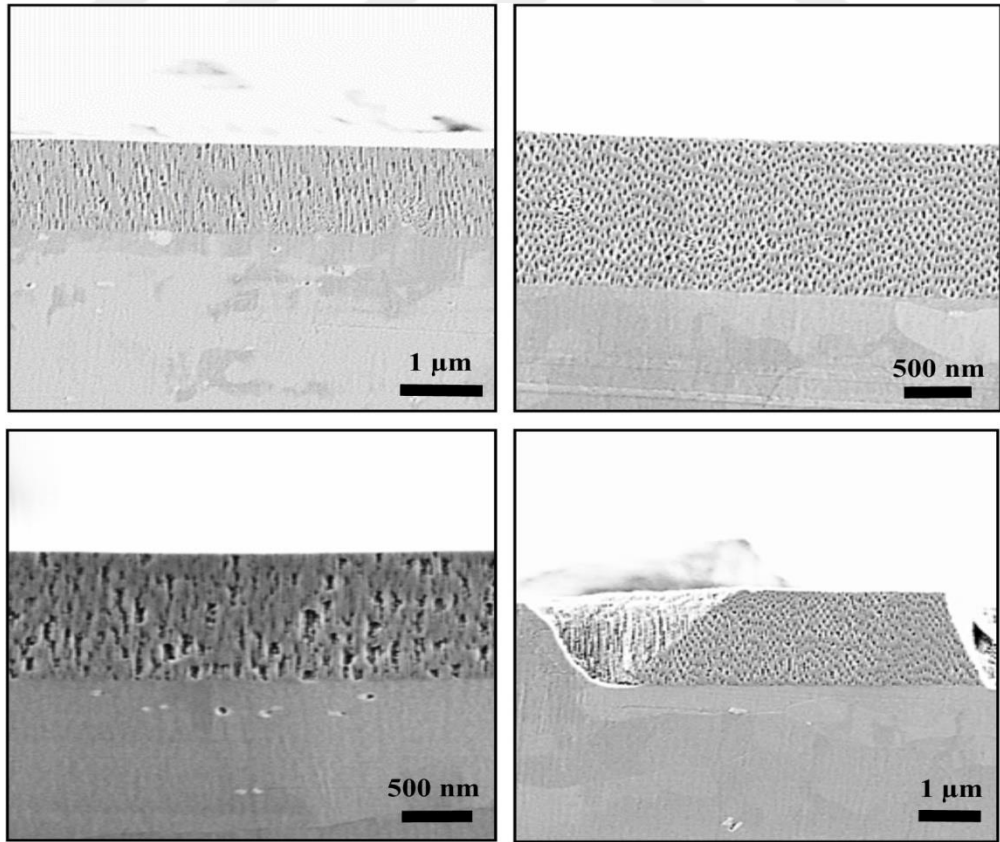
AO İşlemi Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri

Enine kesit incelemeleri ile hem kaplama kalınlıkları ölçülmüş hem de kaplamanın içyapısı incelenmiştir. AO işleminden sonra yapılan enine kesit incelemelerinde numune hazırlama yöntemi olarak oksit tabakasını daha iyi yorumlayabilmek için mikrotom yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.9-5.11’de üç farklı yük koşuluna ait görüntüler verilmiştir. Enine kesit görüntülerinde porlu yapı bariz bir şekilde görülmektedir. Üç farklı yük değerlerinde oluşan tüm porların yapısı aynı karakteristiktir. Bazı görüntülerde gözlemlenen farklı por yönlenmeleri, elmas bıçağın kesim yönündeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

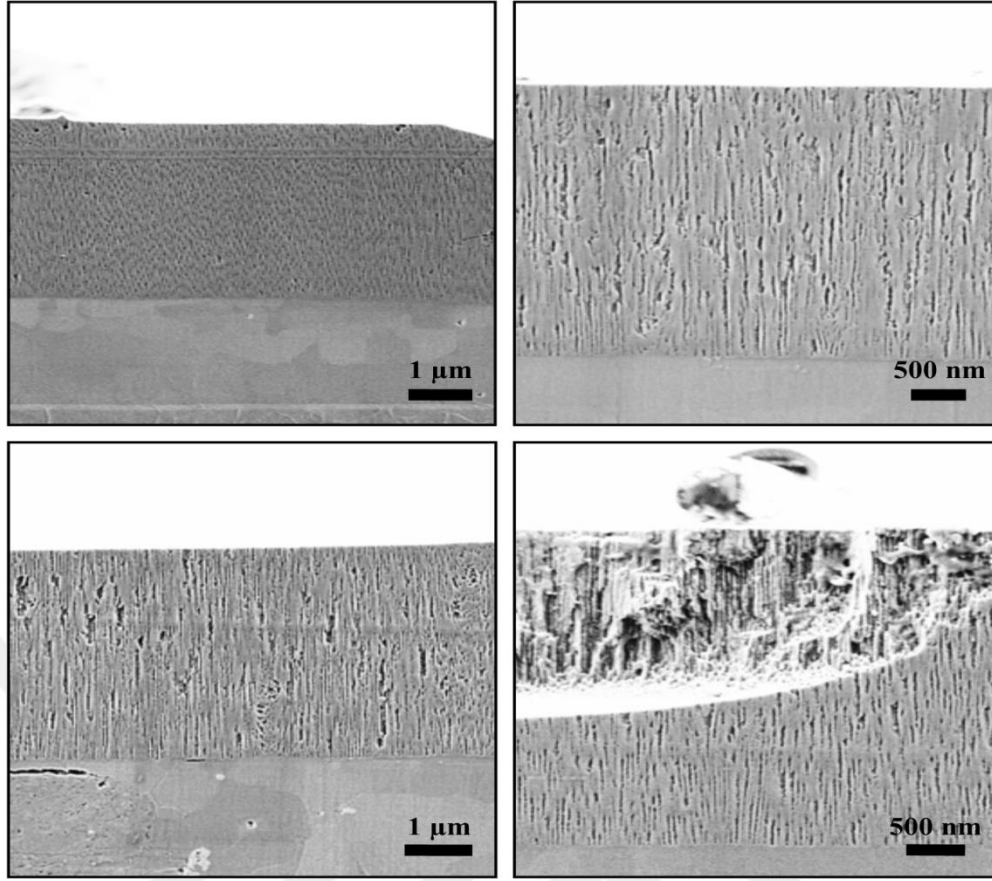
Mikrotom yöntemi ile kesim esnasında oksit tabakanın bazı bölgelerinde kesimden kaynaklı kırılmalar meydana gelmiştir. Ayrıca bu kırık oksit tabakasına ait resimler de ilgili resimler içerisinde verilmiştir. Kırılan bu oksit tabakaları sayesinde porların kaplama içerisinde konumlanmalarını üç boyutlu bir şekilde anlama fırsatı elde edilmiştir.



Şekil 5. 9 AO işlemi (Q757) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri



Şekil 5. 10 AO işlemi (Q3231) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri



Şekil 5. 11 AO işlemi (Q6848) yapılmış numunelerin enine kesit görüntüleri

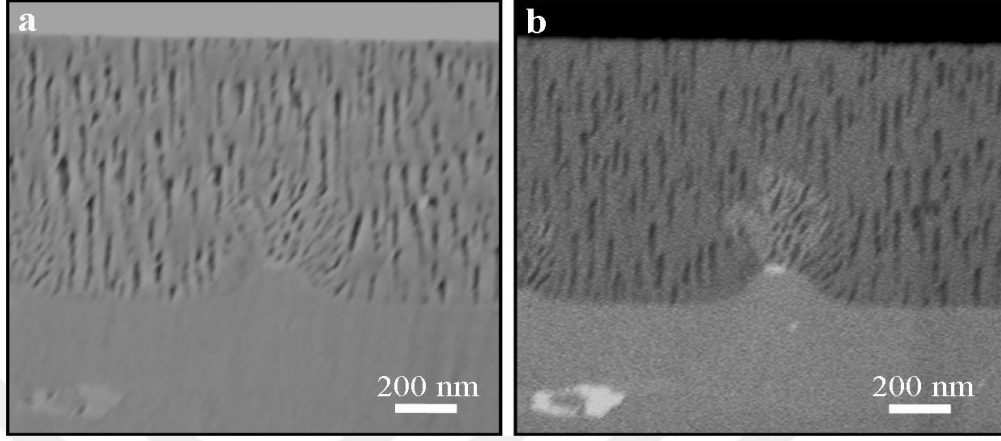
AO işlemi sonucunda oluşan oksit tabakaların kalınlık ölçümleri “imageJ” programı yardımı ile yapılmıştır. En az 15 ölçümün gerçekleştirilip ortalamasının alındığı bu inceleme sonucunda ortaya çıkan ortalama kalınlıklar sırası ile 411 ± 12 , 1751 ± 16 ve 3753 ± 61 nm’dir. Hesaplamalara ait sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Yük yoğunluğuna göre oksit kalınlıkları

Yük yoğunluğu (mC/cm ²)	Film kalınlığı (nm)	Film Kalınlığı / Yük yoğunluğu (nm / mC cm ⁻²)
757	411±12	0,54
3231	1751±16	0,54
6848	3753±61	0,54

Çizelgede verilen oksit film kalınlığının yük yoğunluğuna oranı üç farklı yük yoğunluğunda da aynı çıkmıştır. Bu durum oksit tabakasının farklı yük yoğunluklarında büyüme oranının aynı olduğunun göstergesidir.

Oksit tabakasının enine kesit incelemelerinde AA1050 altlık malzemesine ait ikinci fazlar tespit edilmiştir. Bu noktalarda yapılan incelemelerde oksit tabakasının ikinci fazları içine alarak büyümesine devam ettiği gözlemlenmiştir. Örnek görüntü iki farklı detektör (SE ve BSE) kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 5.12’de verilmiştir.



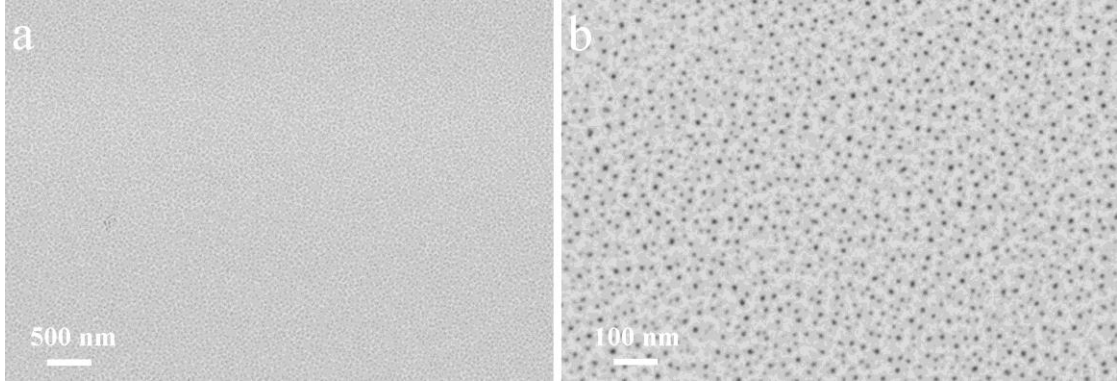
Şekil 5. 12 Oksit tabakası içerisindeki altlığa ait ikinci fazların farklı detektör kullanılarak alınan SEM görüntüleri a) SE b) BSE

5.1.1.3 YA işlemi

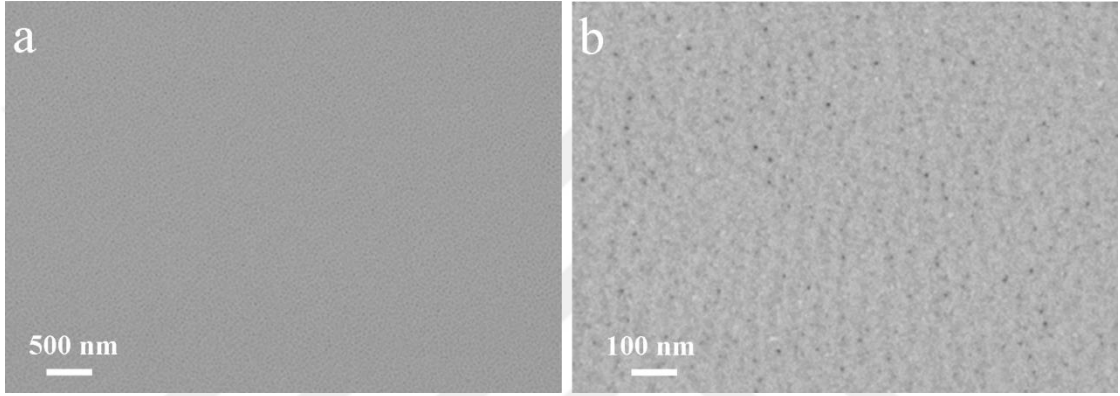
AO işleminden sonra nikel florür ($\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanılarak yapılan YA işlemine ait yüzey ve enine kesit görüntüleri Şekil 5.13-5.18’de verilmiştir. Enine kesit SEM incelemelerinde porları net görebilmek adına numuneler, AO işlemi sonrasında olduğu gibi mikrotom yöntemi ile hazırlanarak görüntüler alınmıştır.

YA İşlemi Sonrası Yüzey Görüntüleri

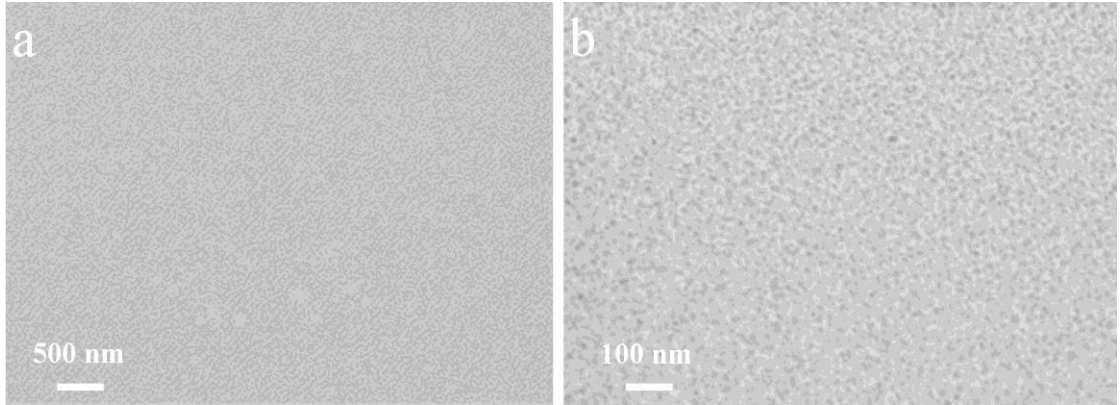
Farklı koşullarda AO işlemleri uygulanan AA1050 yüzeylere, farklı sürelerde (30 sn, 1 ve 4 dk) YA işlemi uygulanmıştır. YA işlemleri sabit sıcaklıkta (30°C) ve sabit bileşimde (5 g/l nikel florür) gerçekleştirilmiş olup, işlem oranı, yapılan diğer soğuk tespit işlemleri esas alınarak seçilmiştir [56]. YA işlemi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.13-5.17’de verilmiştir.



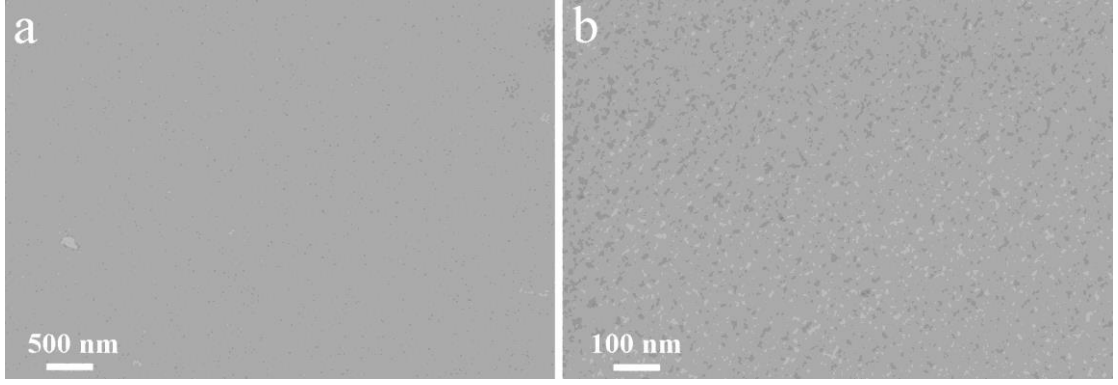
Şekil 5. 13 AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (30 sn) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri



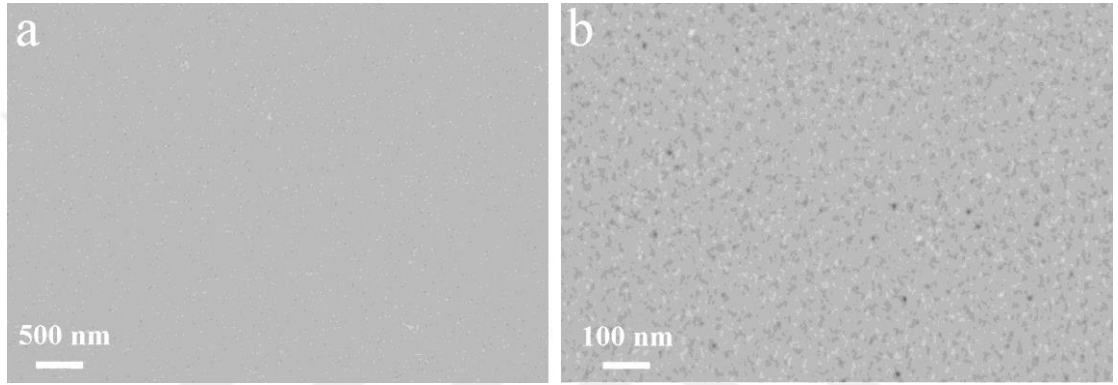
Şekil 5. 14 AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri



Şekil 5. 15 AO işlemi (15V-Q3231) ve sonrasında YA işlemi (4 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri



Şekil 5. 16 AO işlemi (15V-Q757) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri

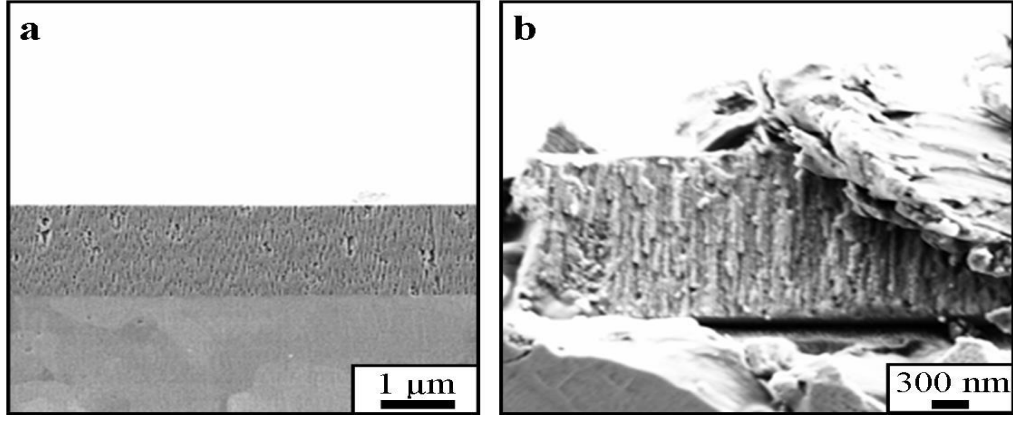


Şekil 5. 17 AO işlemi (15V-Q6848) ve sonrasında YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin yüzey SEM görüntüleri

YA işlemi sonrası yüzey görüntüleri incelendiğinde, en uygun sonuçlara oksit kaplamanın kalınlığına bakılmaksızın 2 dk süre ile yapılan YA işlemlerinde ulaşıldığı belirlenmiştir. 30 sn sürede yapılan YA işlemleri, oksit yüzeylerde büyük bir değişime neden olmamış ve porları kapatmamıştır. Daha uzun YA işlemlerinde (4 dk) porların çoğu kapanmış, ancak bu durum bir sonraki işlem olan Ni-P kaplamanın çekirdeklenmesini geciktirdiği belirlenmiştir.

YA İşlemi Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri

AO işlemi (15V-Q3231) + YA işlemi (2 dk) yapılan numunelere ait mikrotom yöntemi kullanılarak hazırlanmış enine kesit görüntüleri Şekil 5.18'de verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda YA işleminden sonra oksit kalınlıklarında değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 5.18-a'da düzgün kesilmiş enine kesit görüntüsü verilirken Şekil 5.18-b'de mikrotom yöntemindeki elmas bıçağın kesiminden kaynaklı kırık yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5. 18 YA işlemi (2 dk) uygulanan numunenin enine kesit görüntüleri a) düzgün yüzey b) kırık yüzey

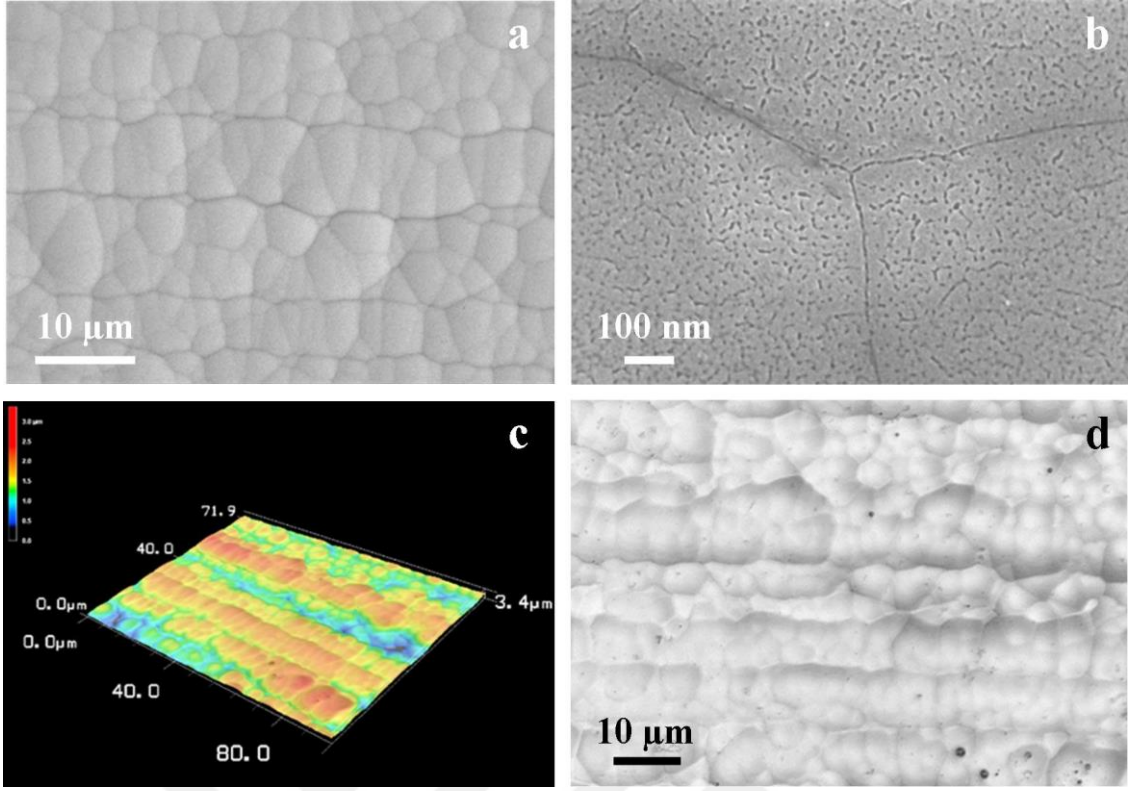
5.1.1.4 Ni-P Kaplama

Farklı koşullarda üretilen altlıklar üzerine Bölüm 4.2.1.4'deki koşullarda yapılan Ni-P kaplamalara ait yüzey ve enine kesit incelemeleri SEM ve KLM kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca Ni-P kaplamanın büyüme mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için yapılan kısa süreli Ni-P kaplama deneylerine ait yüzey görüntüleri de bu bölüm içerisinde verilmiştir.

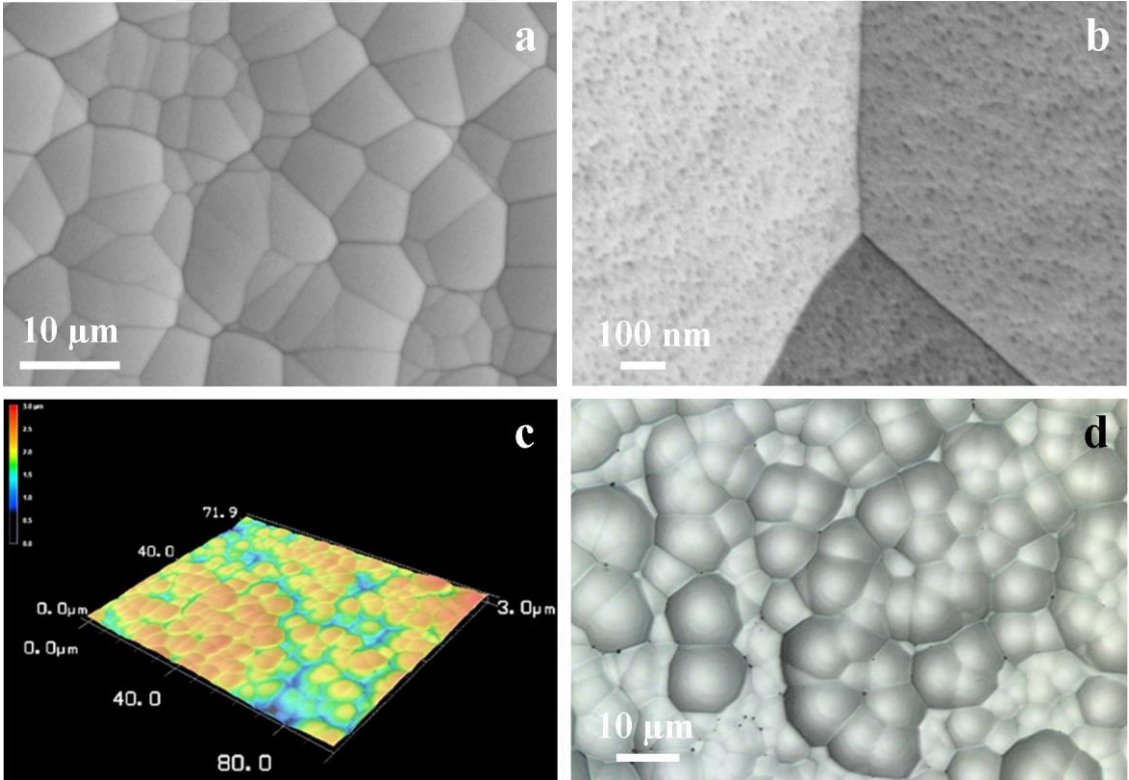
Ni-P Kaplama Sonrası Yüzey Görüntüleri

15 V gerilim değerinde ve farklı yük yoğunluklarında (757, 3231, 6848 mC/cm²) yapılan AO işlemlili numunelerin, YA işlemsiz ve işlemlili koşullarına Ni-P kaplamalar yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla herhangi bir işlem yapılmamış ve EP işlemi yapılmış AA1050 yüzeylere de Ni-P kaplama yapılmıştır. Sekiz farklı koşuldaki altlık üzerine yapılan Ni-P kaplamalar sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.19-5.26'da verilmiştir.

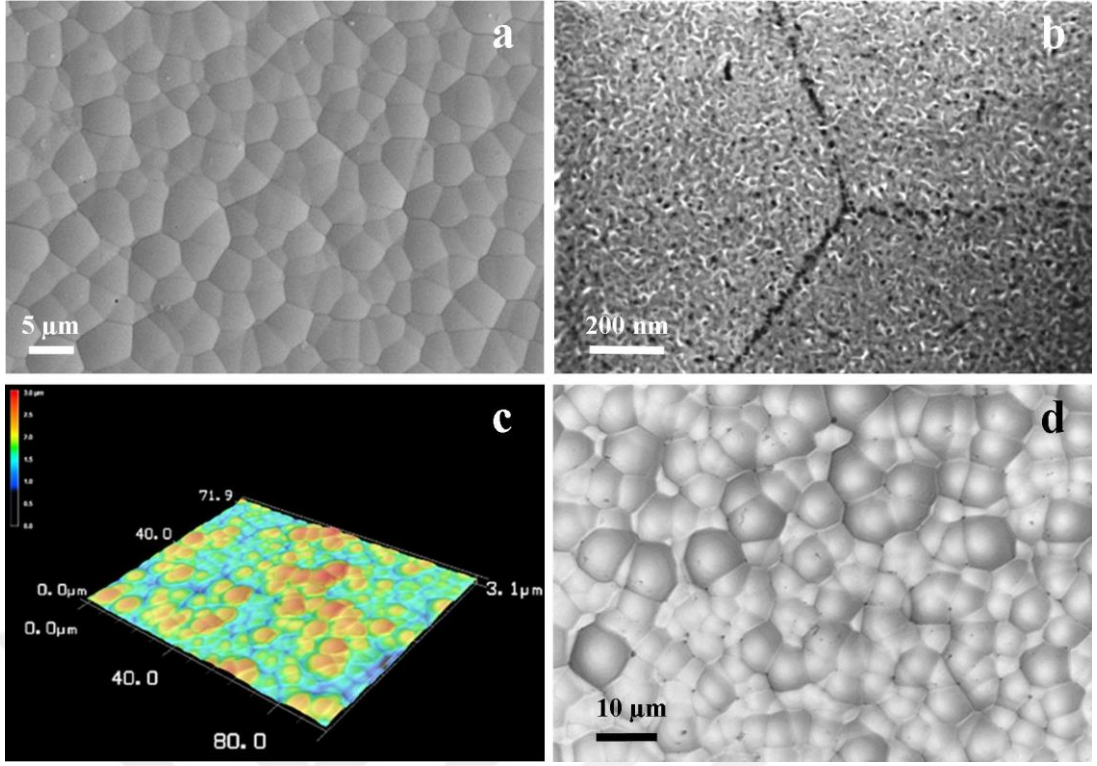
Tüm numunelerde klasik Ni-P kaplama yüzey morfolojisi olan karnabahar yapısına benzeyen nodüler yapı gözlemlenmiştir. Daha büyük büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri, nodüller arasındaki farklı yapıları da gözlemlene fırsatı sağlamıştır. Herhangi bir işlem yapılmadan doğrudan 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerde altlıktan gelen haddeleme yönlenmelerinin kaplama morfolojisini etkilediği görülmektedir (Şekil 5.19).



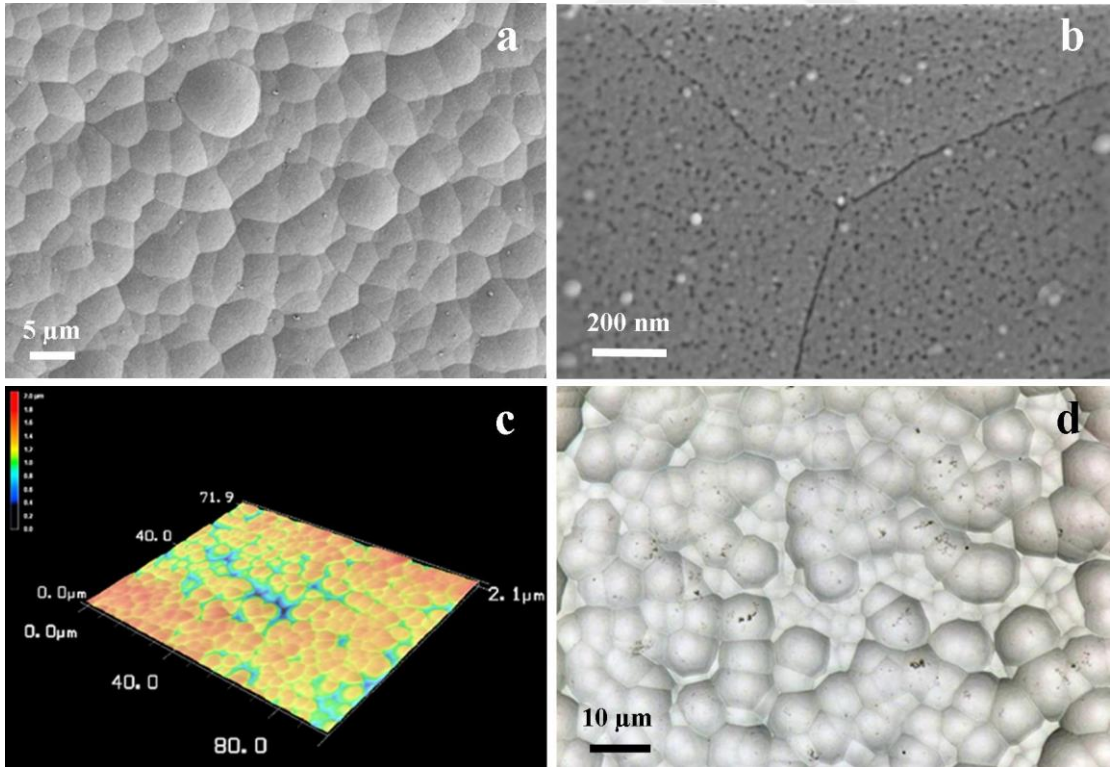
Şekil 5. 19 Herhangi bir işlem yapılmadan doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



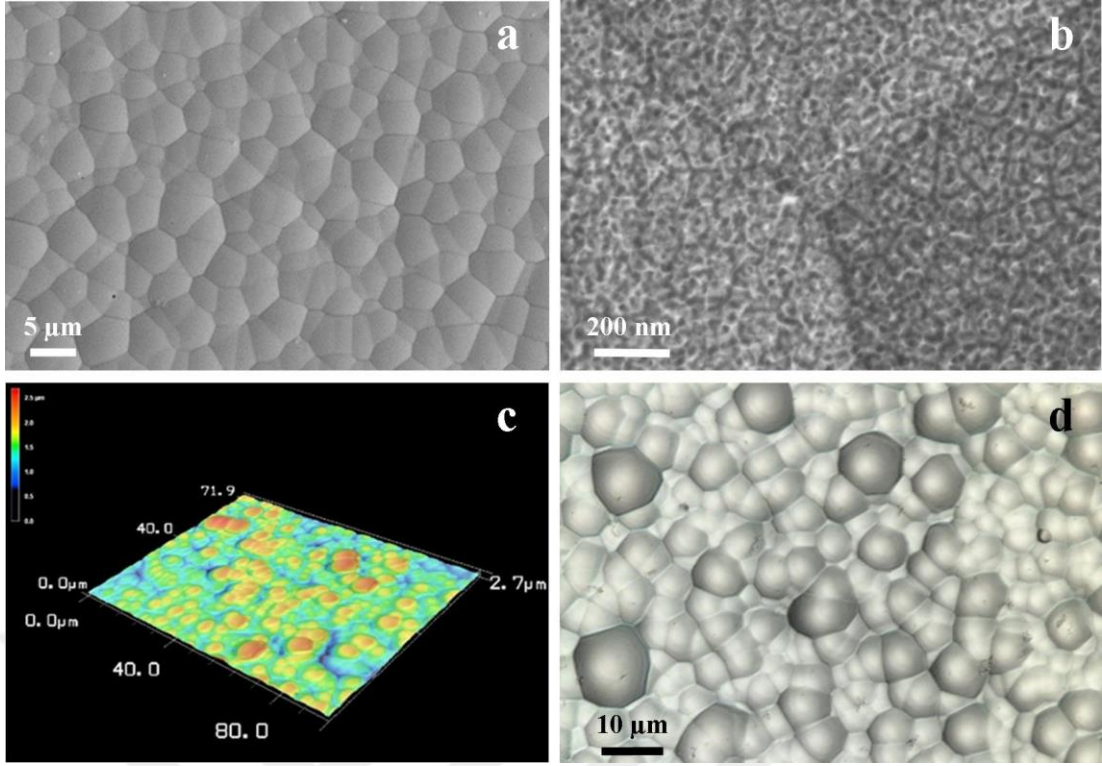
Şekil 5. 20 EP işleminden sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



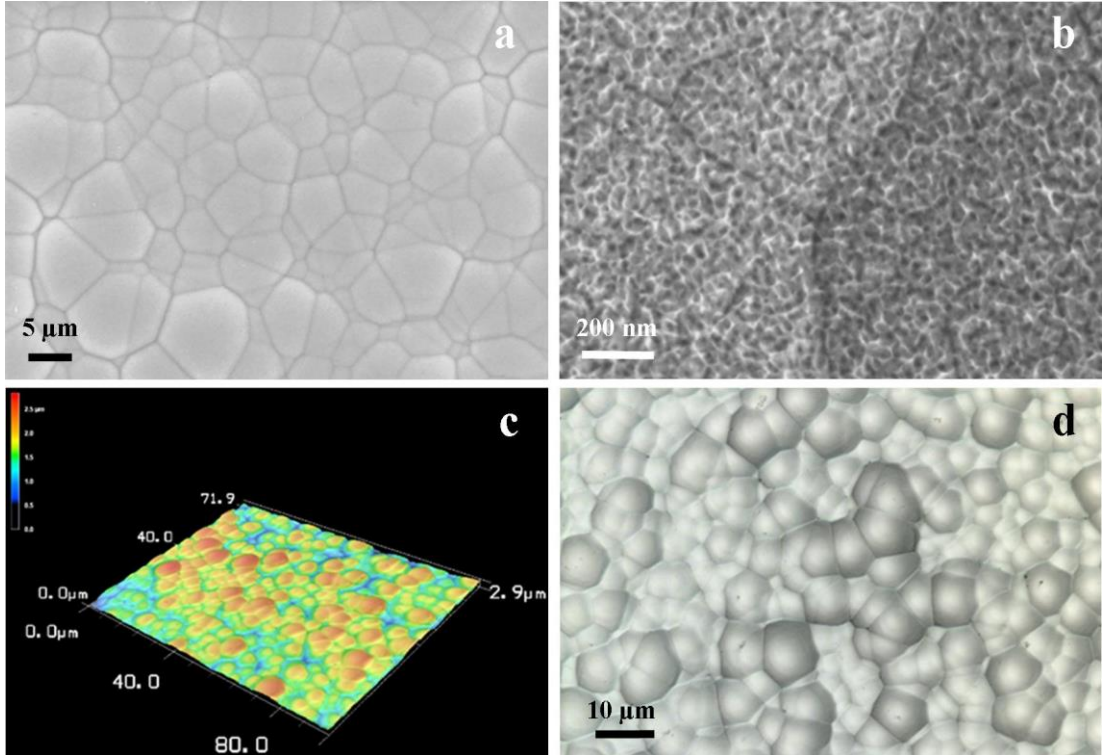
Şekil 5. 21 AO işlemine (15V-Q757) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



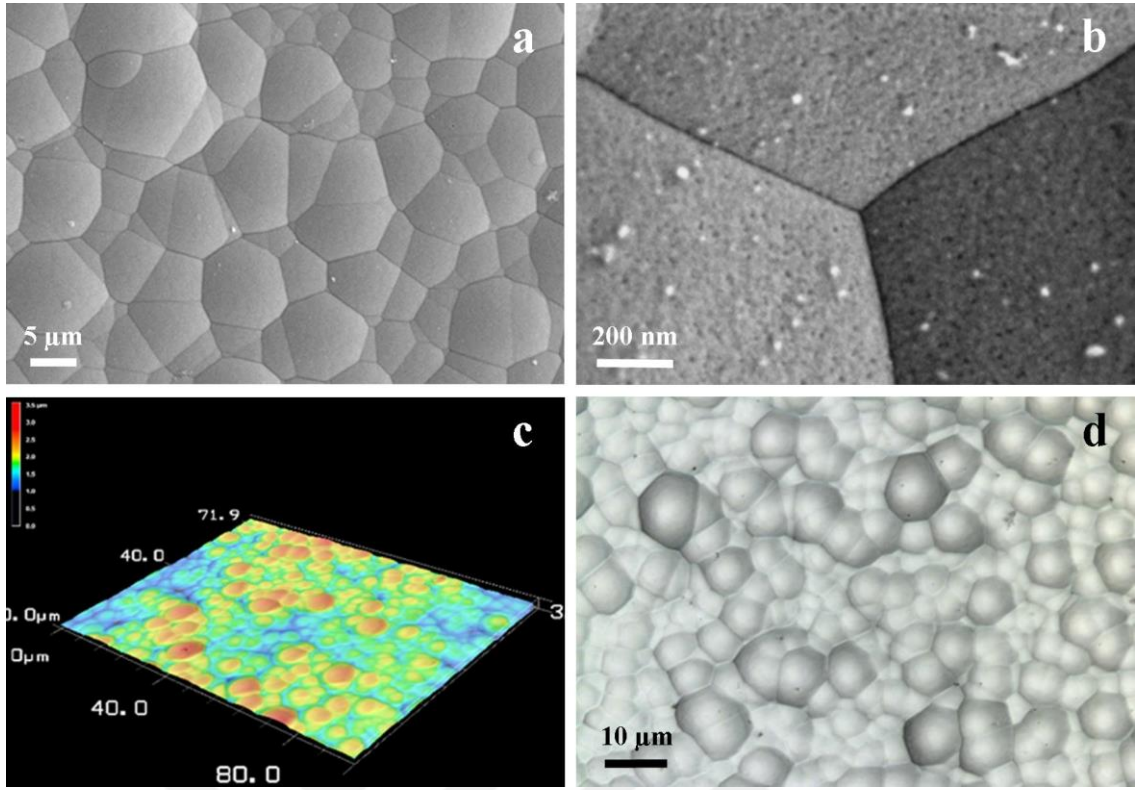
Şekil 5. 22 AO işlemine (15V-Q757) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



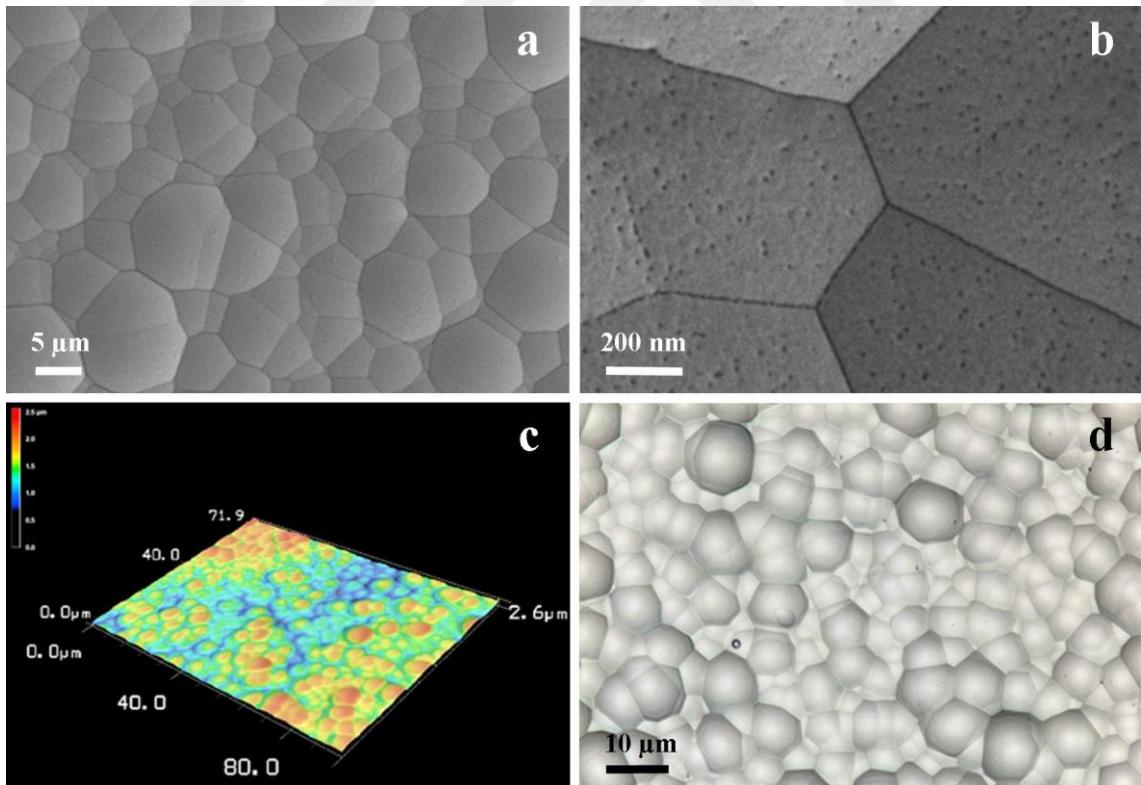
Şekil 5. 23 AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



Şekil 5. 24 AO işlemine (15V-Q3231) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



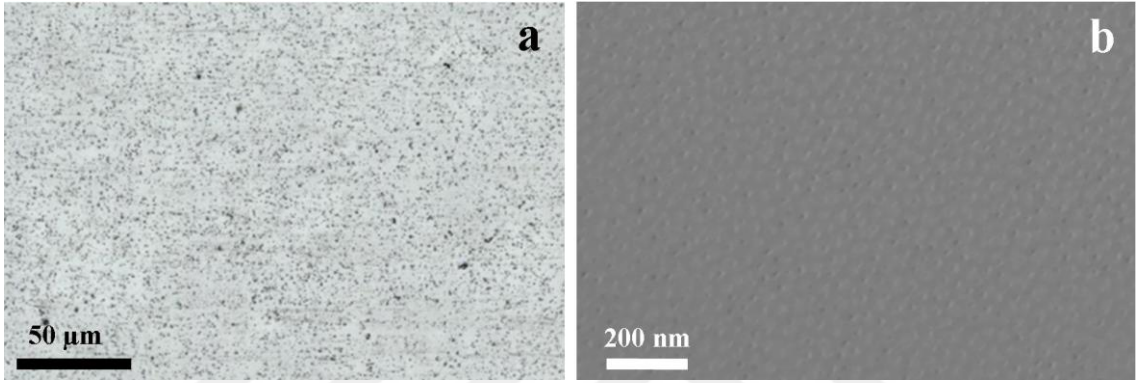
Şekil 5. 25 AO işlemine (15V-Q6848) tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



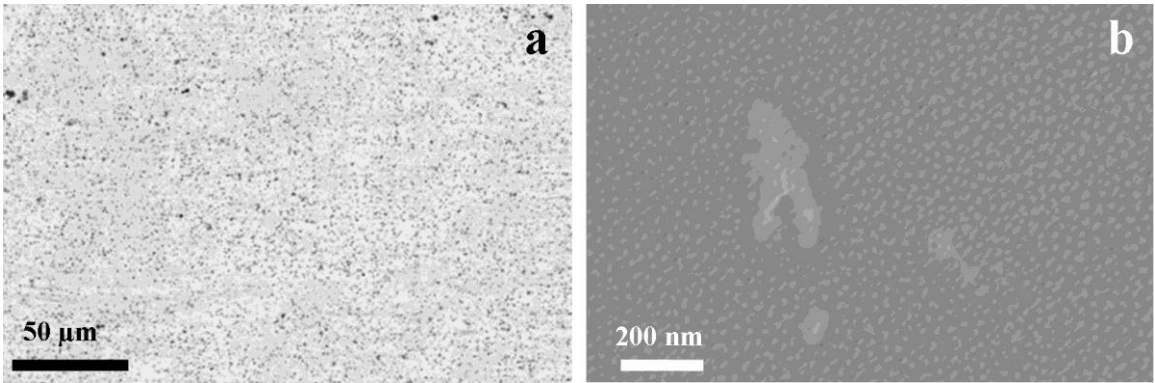
Şekil 5. 26 AO işlemine (15V-Q6848) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplanmış numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri

Kısa Süreli Ni-P kaplama Deneyleri

YA işleminin, Ni-P kaplamanın ilk dakikalarındaki etkisini ve büyüme mekanizmasını incelemek amacıyla AO işlemi (15V-Q3231) yapılan numuneler YA işlemsiz ve işlemlili (2 dk) şekilde kısa sürelerde (1, 5 ve 10 dk) Ni-P ile kaplanmıştır. AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama yapılmış (1 dk) numunelere ait yüzey görüntüleri Şekil 5.27 ve 5.28’de verilmiştir. Her iki koşulda Ni-P kaplamaların bu kısa süreler içerisinde henüz çekirdeklenmeye başlamadığı gözlemlenmiştir.

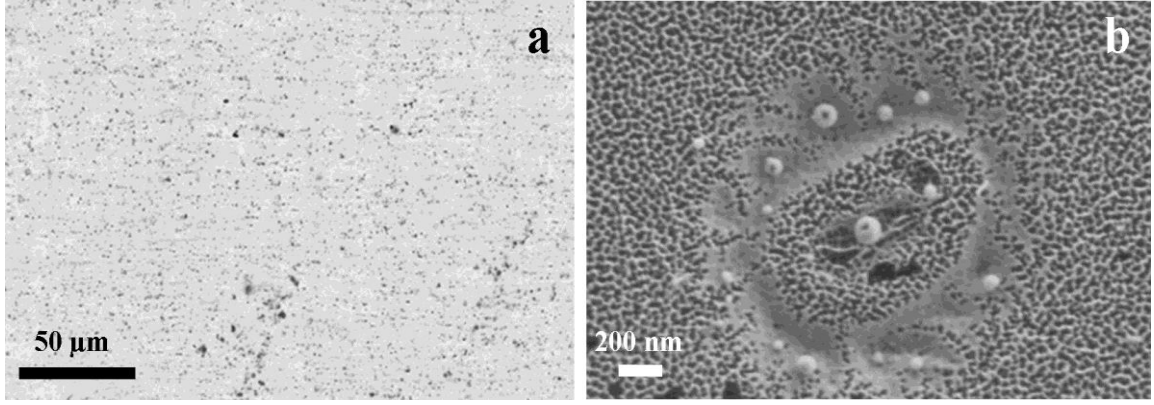


Şekil 5. 27 AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış (1 dk) numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri

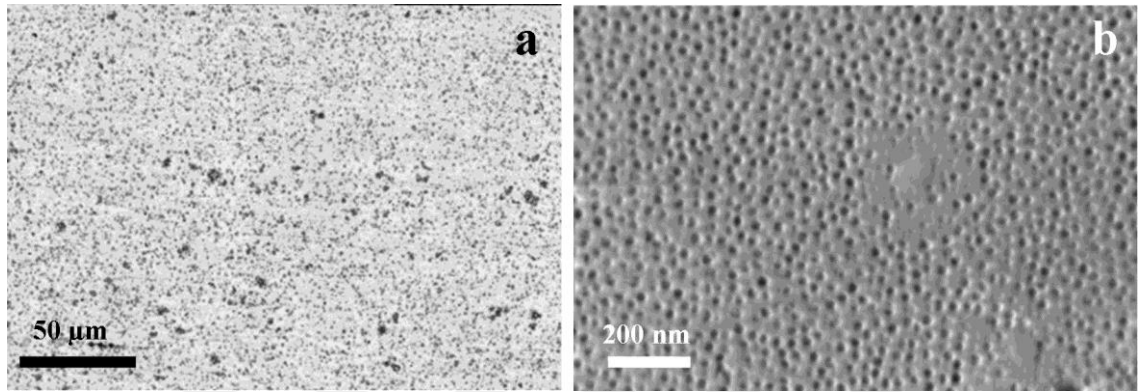


Şekil 5. 28 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (1 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri

AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama yapılmış (5 dk) numunelere ait yüzey görüntüleri Şekil 5.29 ve 5.30’da verilmiştir.

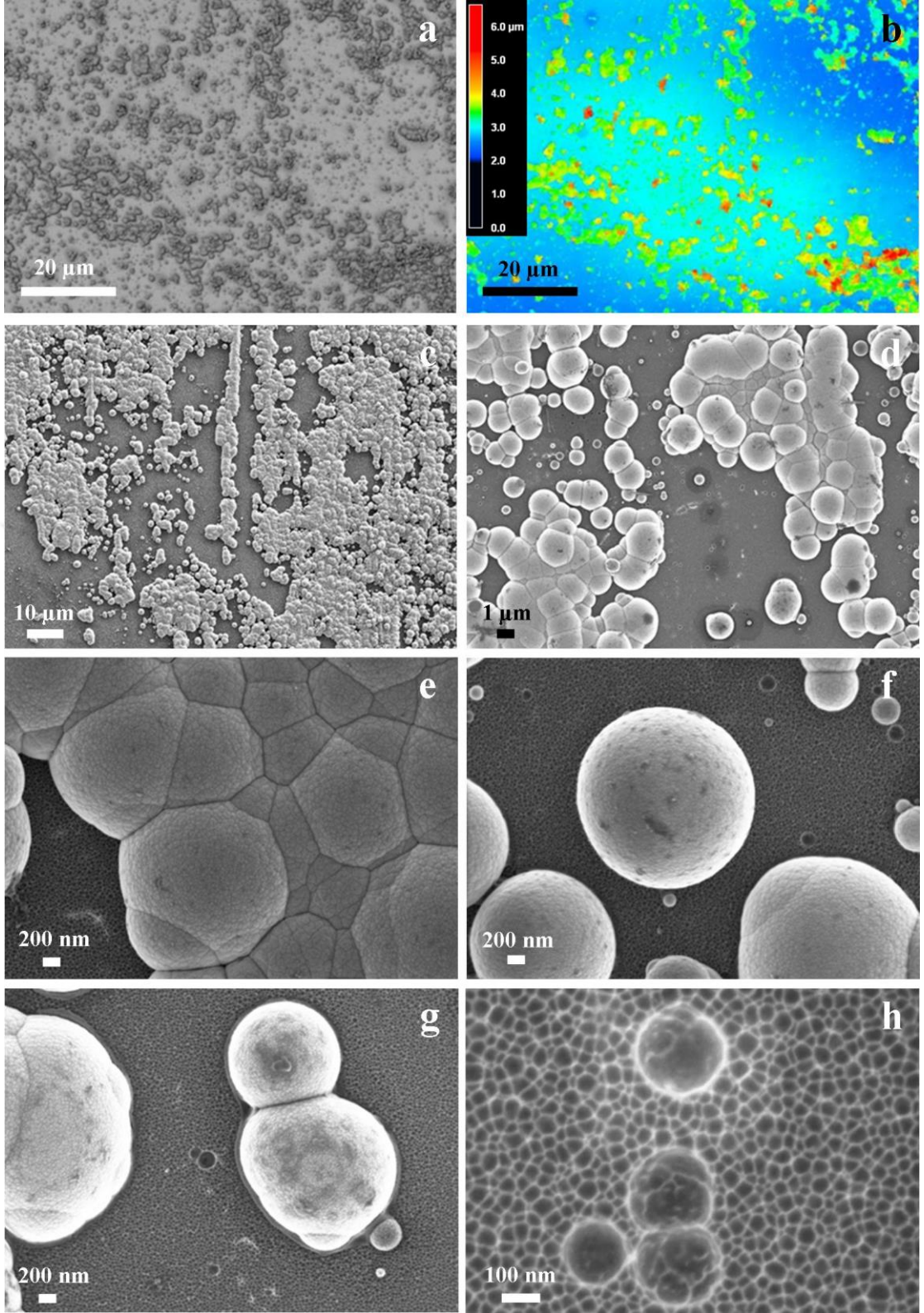


Şekil 5. 29 AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama (5 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri

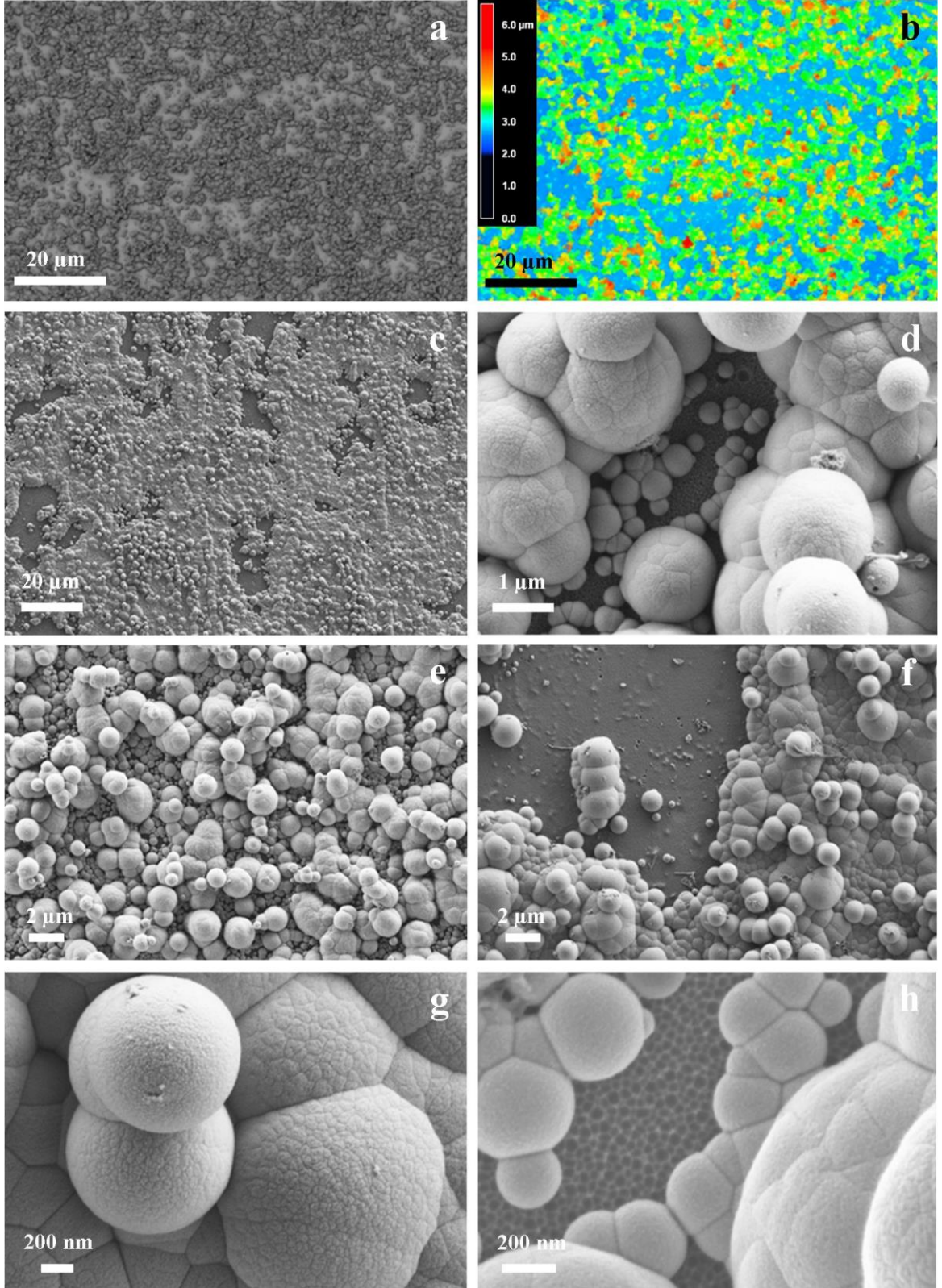


Şekil 5. 30 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (5 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a) ve SEM (b) görüntüleri

Deney süresi 5 dk'ya çıkartıldığında numune yüzeyinde her iki koşul için Ni-P kaplamanın çekirdeklenmesinin başladığı görülmektedir. Ancak bu çekirdeklenme miktarı yüzeyi tamamen kapatacak şekilde değil sadece sınırlı bir alanda gözlemlenmiştir. AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan ve YA işlemine (2 dk) tabi tutularak Ni-P kaplama yapılmış (10 dk) numunelere ait yüzey görüntüleri Şekil 5.31 ve 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5. 31 AO işlemine tabi tutulduktan sonra doğrudan Ni-P kaplama (10 dk) yapılmış numunelerin yüzey KLM (a-b) ve SEM (c-h) görüntüleri



Şekil 5. 32 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra Ni-P kaplama (10 dk) yapılmış numunelerin KLM (a-b) ve SEM (c-h) görüntüleri

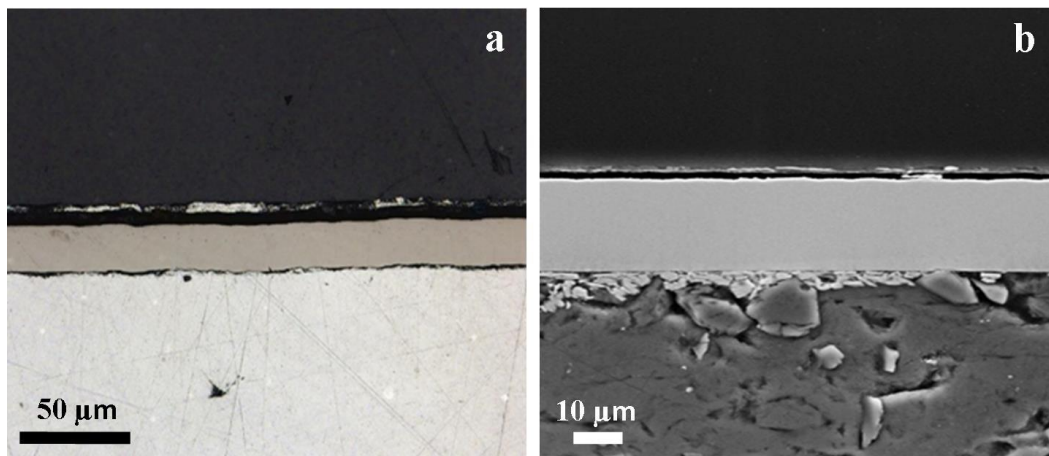
Kısa süreli Ni-P kaplama deneylerinin en uzun olan 10 dk'lık numunelerin yüzey görüntüleri incelendiğinde her iki koşulda da (YA işlemsiz ve işlemli) kaplamanın yüzeyini büyük oranlarda örttüğü görülmektedir. Ancak YA işlemli koşulda, işlemsiz göze hacimce daha fazla kaplamanın yüzeyde biriktiği tespit edilmiştir.

Kısa süreli Ni-P kaplanmış yüzey görüntülerinden de anlaşılaçağı üzere YA işlemi, Ni-P kaplamanın yüzeydeki çekirdeklenme miktarını arttırmış ve daha fazla Ni-P kaplamanın yüzeyde birikmesini sağlamıştır. Bu durum, AO işlemi (15V-Q3231) yapılan aynı koşuldaki numunelerde 1 sa'lık Ni-P kaplama sonrasında YA işlemli numunede daha fazla kaplama kalınlığına neden olmuştur (Çizelge 5.3).

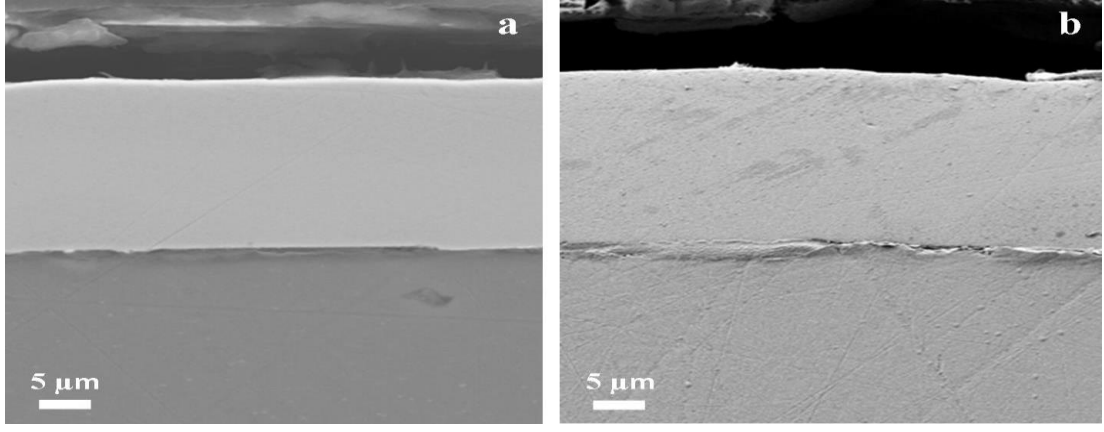
Ni-P Kaplama Sonrası Enine Kesit Görüntüleri

Ni-P kaplama sonrası enine kesit görüntülerini almak için klasik metalografi yöntemi kullanılarak numuneler hazırlanmıştır. SEM ve KLM kullanılarak alınan görüntüler Şekil 5.33-5.36'da verilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan ve EP yapıldıktan sonra doğrudan 1 sa Ni-P kaplama yapılmış numuneler hariç diğer tüm numunelerde kaplamaların altlık malzemeye yapışmasında herhangi bir problem tespit edilmemiştir.

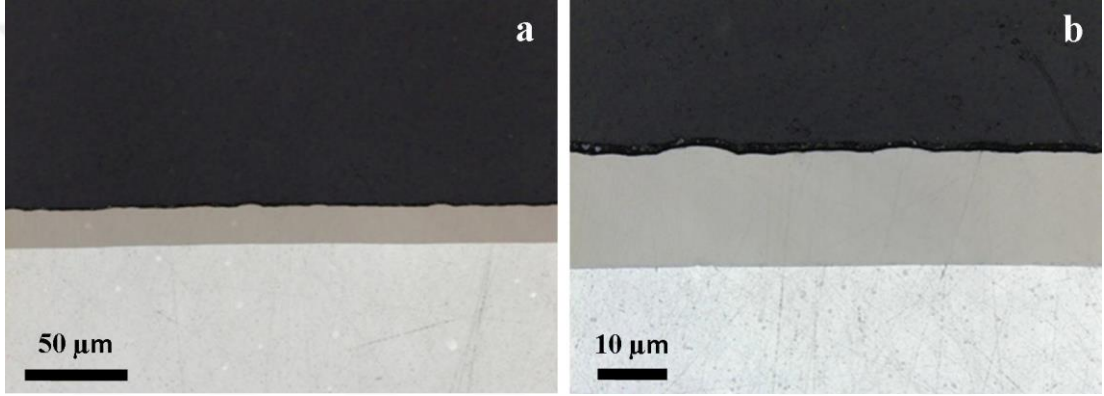
Klasik metalografi ile hazırlanan numunelerde, oksit tabakası olan numunelerde oksit tabakası tam gözlemlenememiştir. Bundan dolayı, AO işlemi (15V-Q3231) yapılmış numuneye YA işlemsiz ve işlemli şekilde Ni-P kaplanan numunelerin oksit tabakalarını net görebilmek adına klasik metalografinin yanında mikrotom yöntemi de kullanılmıştır (Şekil 5.37 ve 5.38).



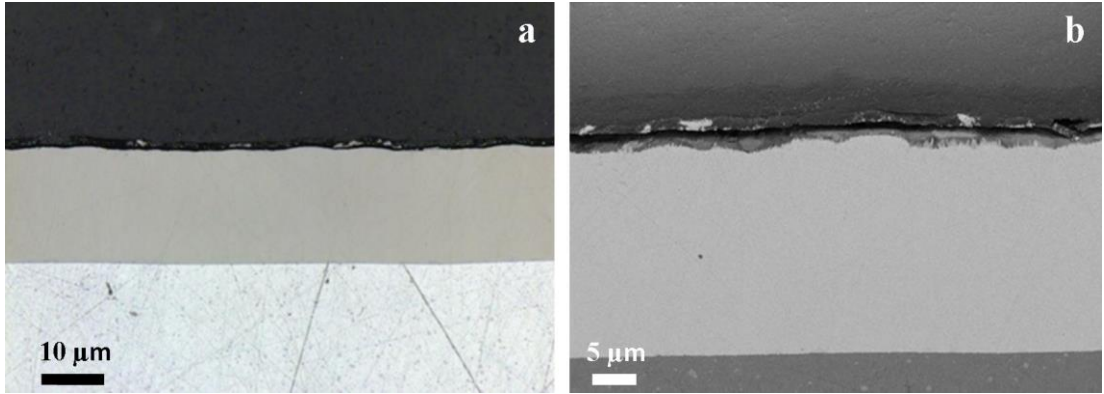
Şekil 5. 33 Herhangi bir işlem yapılmadan (a) ve EP işleminden (b) sonra doğrudan 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri



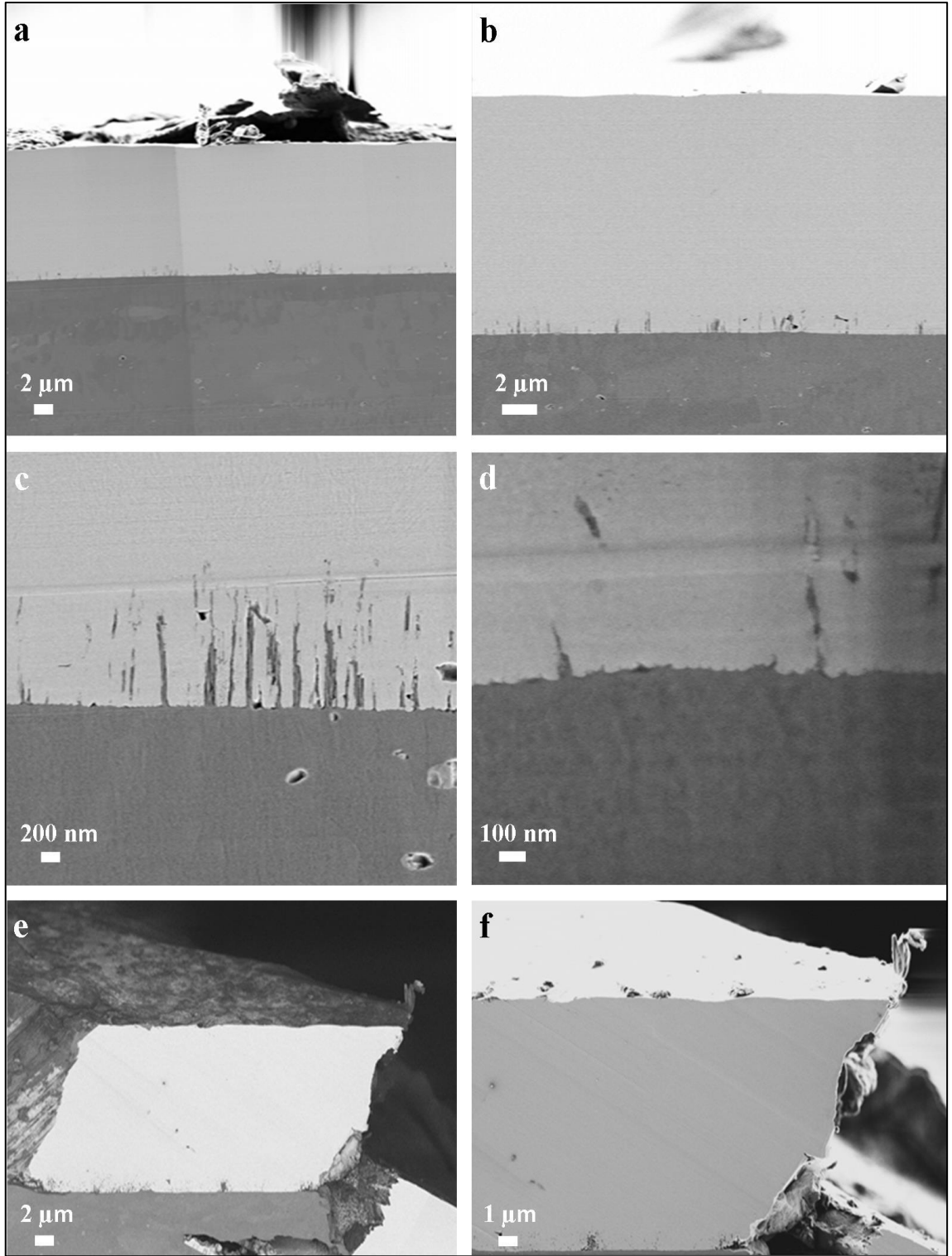
Şekil 5. 34 AO işlemine (15V-Q757) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri



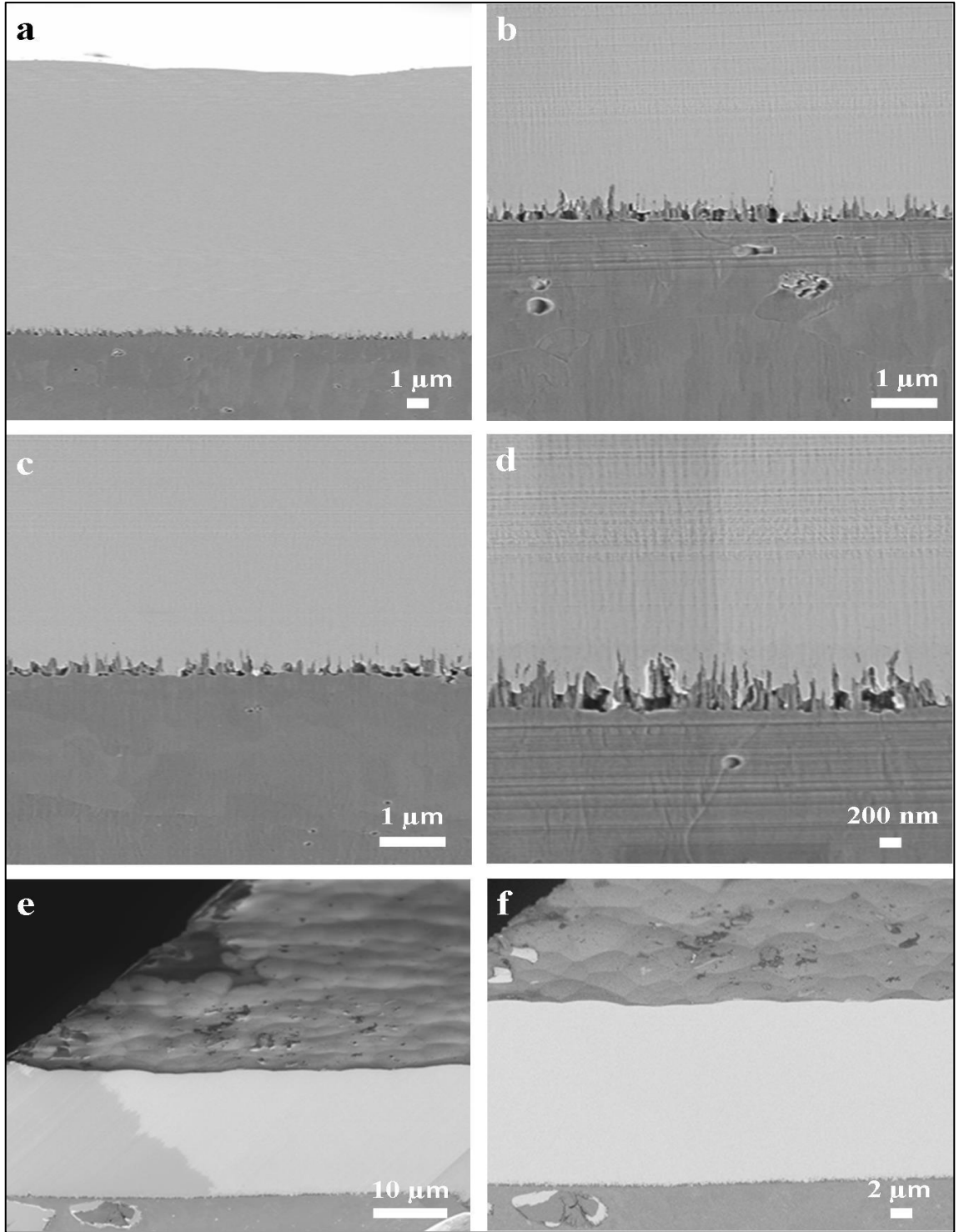
Şekil 5. 35 AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri



Şekil 5. 36 AO işlemine (15V-Q6848) tabi tutulduktan sonra doğrudan (a) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra (b) 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri



Şekil 5. 37 AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulduktan sonra doğrudan 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin mikrotom yöntemi ile hazırlanmış enine kesit (a-d) ve kırık yüzey (e-f) görüntüleri



Şekil 5. 38 AO işlemine (15V-Q3231) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulduktan sonra 1 sa Ni-P kaplanmış numunelerin mikrotom yöntemi ile hazırlanmış enine kesit (a-d) ve kırık yüzey (e-f) görüntüleri

AO işlemi (15V-Q3231) yapılmış numuneye ait YA işlemsiz ve işlemlili şekilde Ni-P kaplanan numunelerin enine kesit görüntülerinden de görüldüğü gibi ara tabaka olan oksit tabakası bu iki numunede farklı yapıdadır (Şekil 5.37 ve 5.38). Oksit tabakası,

YA işlemsiz Ni-P kaplanan numunede sürekli değildir. Hatta kaplamanın bazı bölgelerinde hiç oksit tabakası bulunmamaktadır. Buna karşın YA işlemlili numunede bu oksit tabakası gerçek kalınlığından daha düşük değerde olmasına rağmen ince bir film şeklinde altlık ile Ni-P kaplama arasında süreklilik göstermektedir. Bu oksit tabakasının Ni-P kaplama ve altlık malzeme arasında bulunması ve sürekliliği kaplamanın yapışma ve aşınma özelliğini geliştirmiştir.

SEM incelemeleri sırasında numunelere yapılan eğme (tilt) işlemi, yapıyı üç boyutlu şekilde görüntüleme fırsatı vermiştir. Bu şekilde incelenen mikroyapılar sayesinde hem yüzey hem de enine kesit incelemelerini aynı anda yapılabilmektedir. Tabaka kalınlığının yanında yapının yüzey topografisi olan nodüler karnabahar yapısı net bir şekilde gözlemlenmiştir.

Enine kesit incelemelerinin bir amacı da Ni-P kaplamaların kalınlıklarını ölçmektir. Bu amaçla, en az 5 farklı noktanın ortalaması alınarak elde edilen kaplama kalınlıkları ise Çizelge 5.3’de verilmiştir. Kalınlık hesaplamaları “ImageJ” ve “VK Analyzer” programları yardımı ile yapılmıştır.

Çizelge 5. 3 Farklı koşullardaki Ni-P kaplamalara ait kalınlık ölçümleri

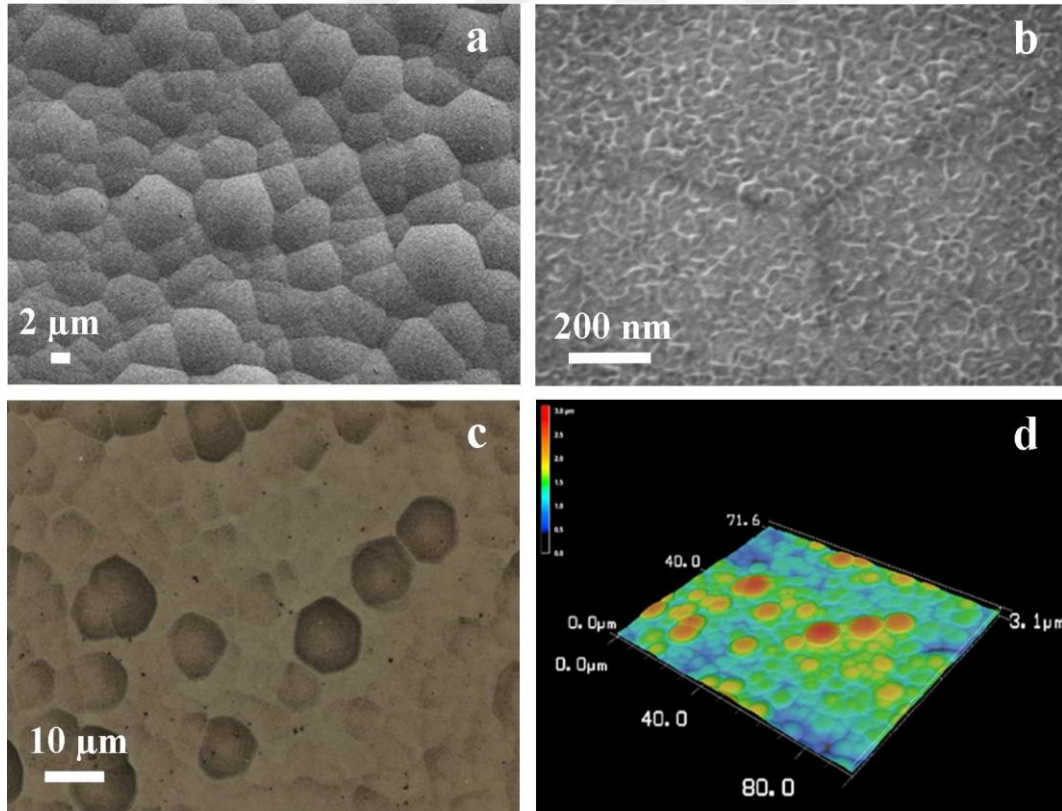
Koşul	Kalınlık (μm)
AA1050 + Ni-P kaplama	21,1
EP + Ni-P kaplama	22,3
AO (15V-Q757) + Ni-P kaplama	17,0
AO (15V-Q757) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	17,9
AO (15V-Q3231) + Ni-P kaplama	15,3
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	17,8
AO (15V-Q6848) + Ni-P kaplama	18,9
AO (15V-Q6848) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	15,6

Yapılan AO işlemi ve/veya YA işleminin Ni-P kaplamanın birikme oranını düşürdüğü tespit edilmiştir. Başka bir anlatımla, iyi bir yapışmaya sahip olmamasına rağmen AO işlemi yapılmadan Ni-P kaplanan numunelerin kalınlıkları AO işlemi yapılanlara göre

nispeten yüksektir. Buna karşın bu işlemler (AO ve/veya YA) olmadan yapılan kaplamaların altlığa olan yapışmasının kötü durumda olması bu kaplama koşulları arasında karşılaştırma yapmayı zorlaştırmaktadır. YA işleminin kalınlık değerini en çok arttırdığı koşul olan “AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama” koşulu, bu çalışmanın hedeflediği özellikleri sağlayan en iyi koşuldur.

5.1.1.5 Ni-P Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler

Belirlenen en iyi koşul olan AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplamaya yapılan ısıtıl işlem (400°C’de 1 sa) sonunda elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 5.39’da verilmiştir. Yüzey mikroyapılarından da görüleceği üzere, ısıtıl işlem, Ni-P kaplamanın yüzey topografisinde büyük çaplı bir değişime neden olmamıştır. Isıl işlem sonrasında kaplamaların yüzeyinde mikroçatlak veya porozite gözlemlenmemiştir.



Şekil 5. 39 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa Ni-P kaplanıp ısıtıl işlem yapılan numunelerin yüzey SEM (a-b) ve KLM (c-d) görüntüleri

5.1.2 AO Ön İşlemlili Kompozit Kaplama

Bu başlık altında, AO ve YA işlemleri yapılmış yüzeylere uygulanan nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplamaya ait deney sonuçları verilmiştir. Kompozit kaplama, bir önceki bölümde (Bölüm 5.1.1) anlatılan Ni-P kaplamaların yüzey özelliklerini geliştirmek için yapılmıştır. Ayrıca kompozit kaplamalara yapılan ısıtma işlemi deney sonuçları da bu bölümde verilmiştir.

5.1.2.1 Kompozit Kaplama

Nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplama yapılmış numunelerin yüzey ve enine kesit görüntüleri SEM ve KLM yardımı ile alınmıştır. Ayrıca enine kesit görüntüleri kullanılarak h-BN parçacıklarının hangi oranlarda kaplama içerisine girdikleri tespit edilmiş ve kompozit kaplamaya ait kalınlıklar hesaplanmıştır.

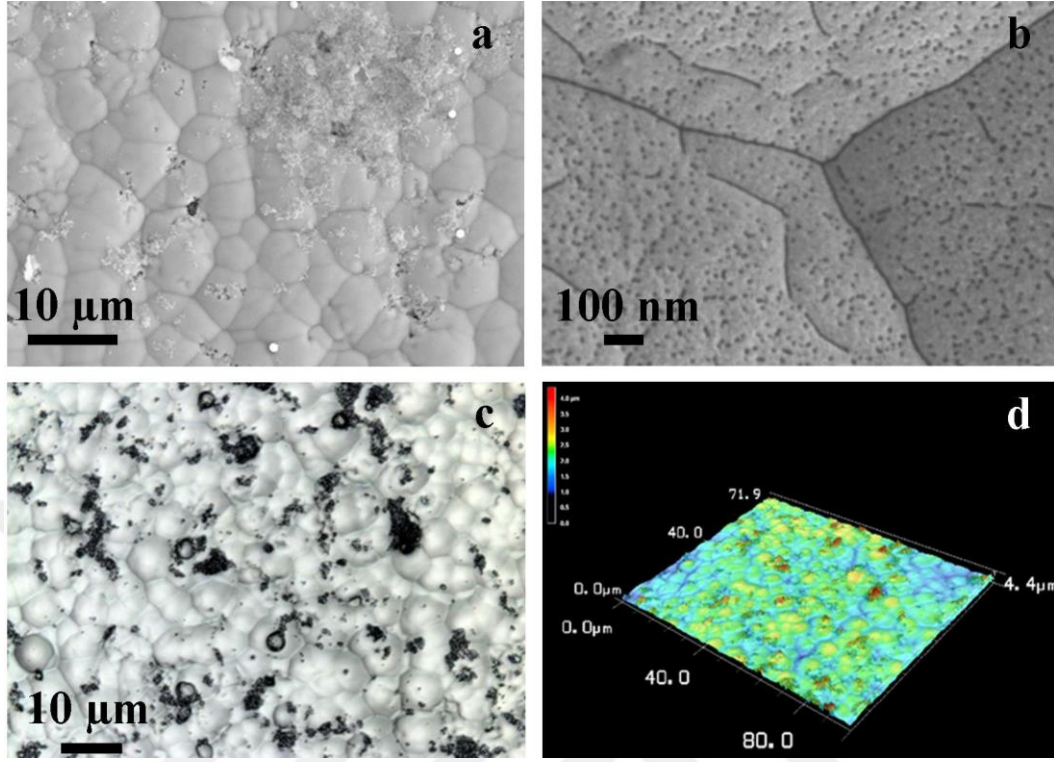
Kompozit Kaplama Sonrası Yüzey Görüntüleri

Kompozit kaplama deneylerinde altlık malzemesi olarak, Ni-P kaplamada en iyi sonuçları veren AO işlemine (15V-Q3231) ve YA işlemine (2 dk) tabi tutulmuş numuneler kullanılmıştır.

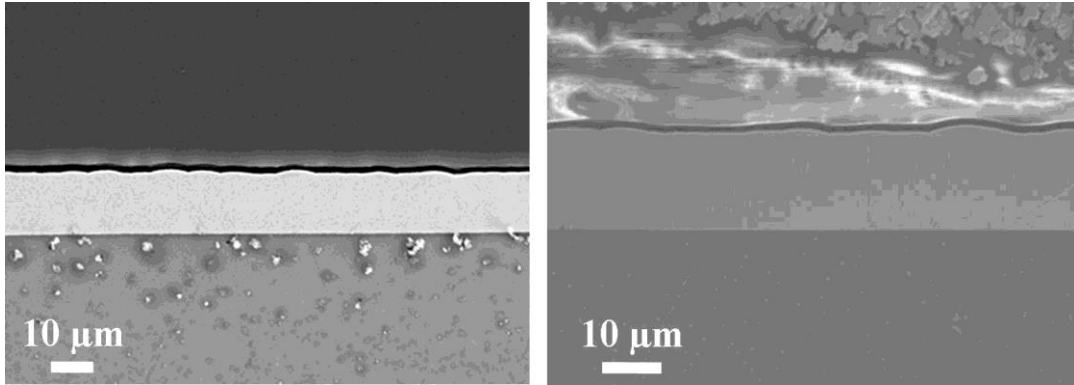
Kompozit kaplamada öncelikle yüzey aktifleştirici madde kullanılmadan Bölüm 4.2.1.4’de verilen Ni-P kaplama çözeltisi içine farklı miktarlarda h-BN (1, 5 ve 10 g/l) parçacıkları ilave edilerek yapılmıştır. Şekil 5.40’da bu şekilde üretilen numunelerin yüzey SEM ve KLM görüntüleri, Şekil 5.41’de ise enine kesit görüntüleri verilmiştir. Enine kesit görüntülerinden anlaşılağı üzere h-BN parçacıkları, kaplamanın içerisine girmemiştir. Sadece numunelerin yüzeyinde topaklanmış bir şekilde tutundukları gözlemlenmiştir (Şekil 5.44).

Bu nedenle kaplama çözeltisine yüzey aktifleştirici madde olan SDS (1 g/l) ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Buna ilaveten, h-BN parçacıkları ve yüzey aktifleştirici maddeyi içeren bir miktar çözelti kaplama öncesinde ultrasonik karıştırıcı en az 1 sa karıştırılmıştır. Yapılan bu iyileştirmeler sonucunda h-BN parçacıkların kaplama içerisine girdiğı gözlemlenmiştir (Şekil 5.42-5.44 ve Şekil 5.45-5.47). Hsu vd. [37] yaptıkları çalışmada Ni-P kaplamaya ilave ettikleri h-BN parçacıkları ile Ni-P kaplama

yüzey morfolojisinde değişimler gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada ise kaplamanın içerisine giren parçacıklar kaplamanın nodüler karnabahar yapısını bozmamıştır.

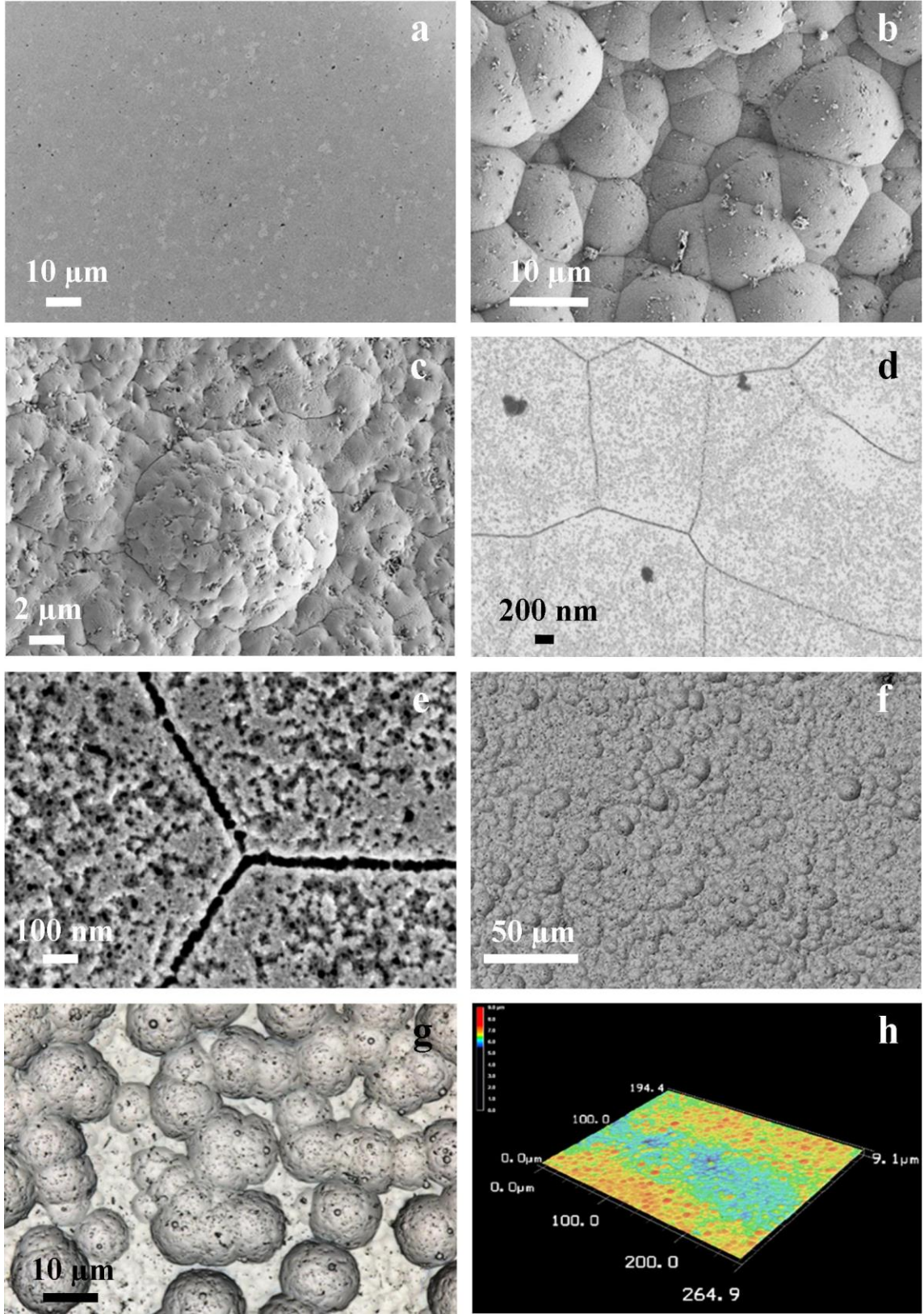


Şekil 5. 40 Yüzey aktifleştirici madde içermeyen çözeltide yapılan kompozit kaplanmış numunelerin yüzey SEM (a-b) ve KLM (c-d) görüntüleri

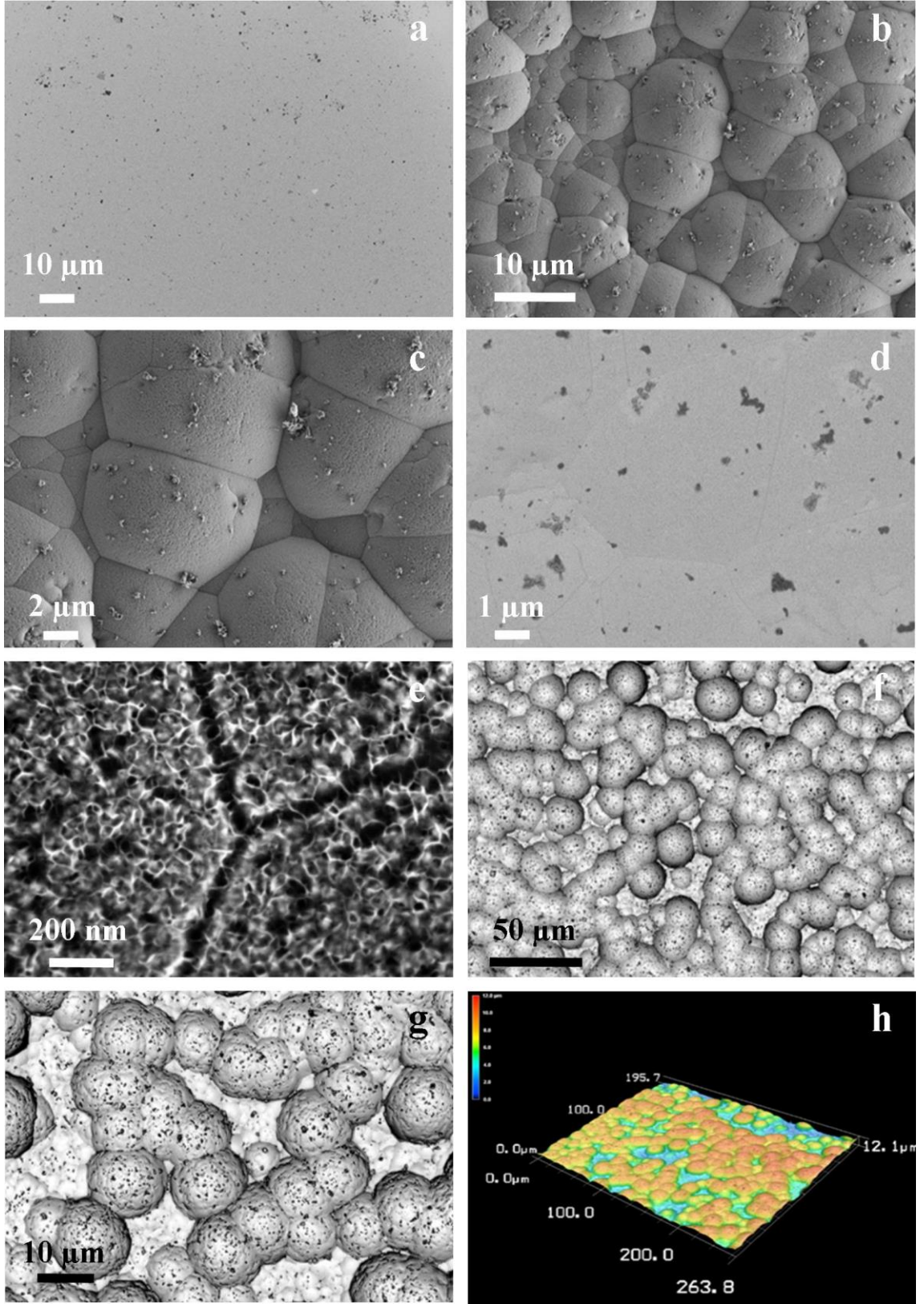


Şekil 5. 41 Yüzey aktifleştirici madde içermeyen çözeltide yapılan kompozit kaplanmış numunelerin enine kesit görüntüleri

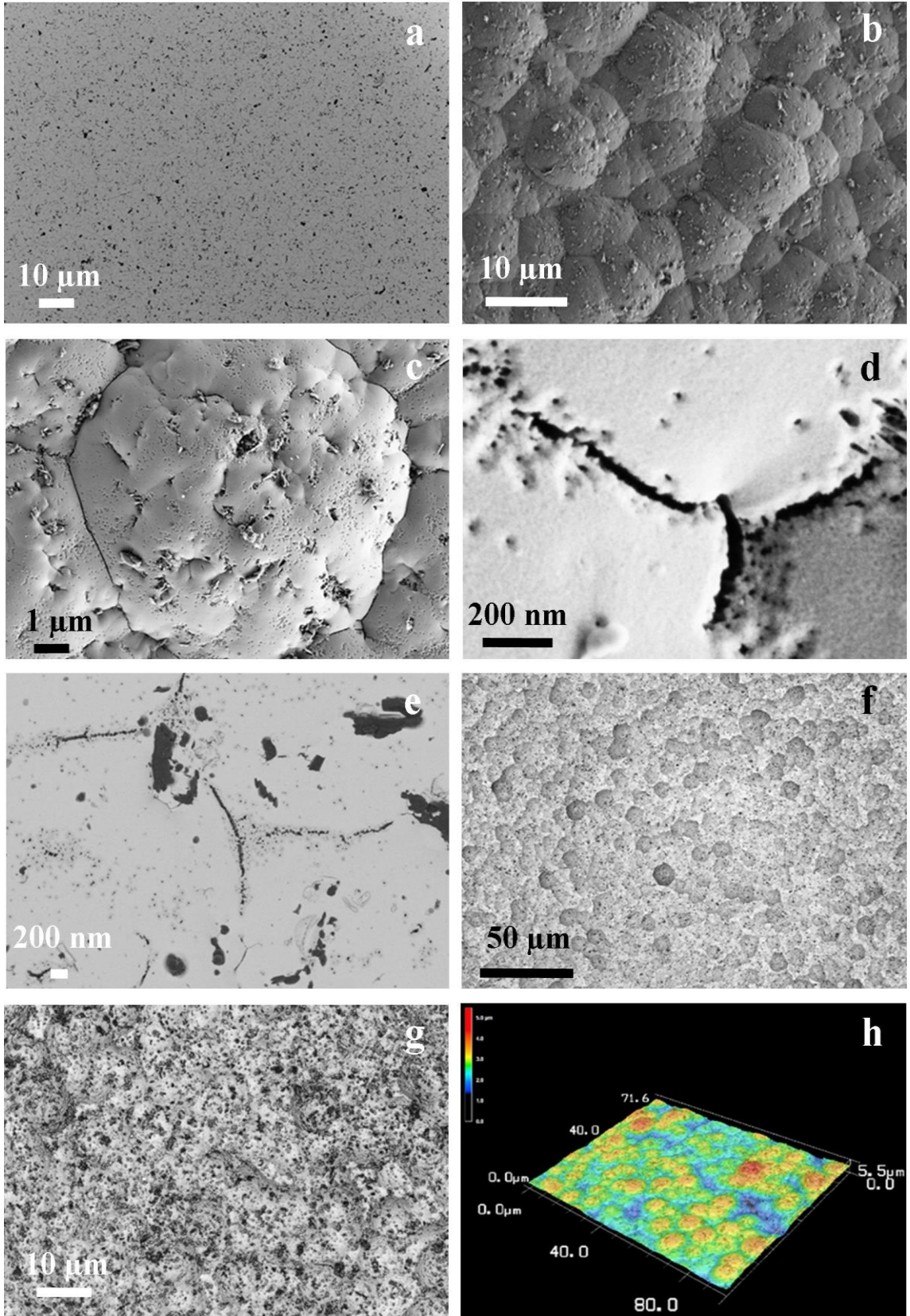
Yüzey aktifleştirici madde içeren çözeltide yapılan kompozit kaplama sonrası yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.42-5.44'de verilmiştir. Artan h-BN bileşimi ile kaplama yüzeyinde kaplamaya girmiş parçacık miktarının artışı gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 42 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri



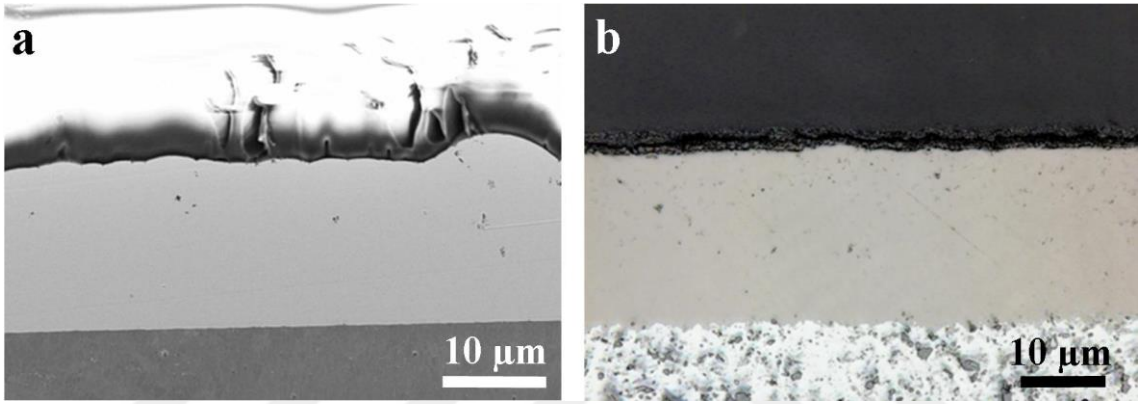
Şekil 5. 43 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri



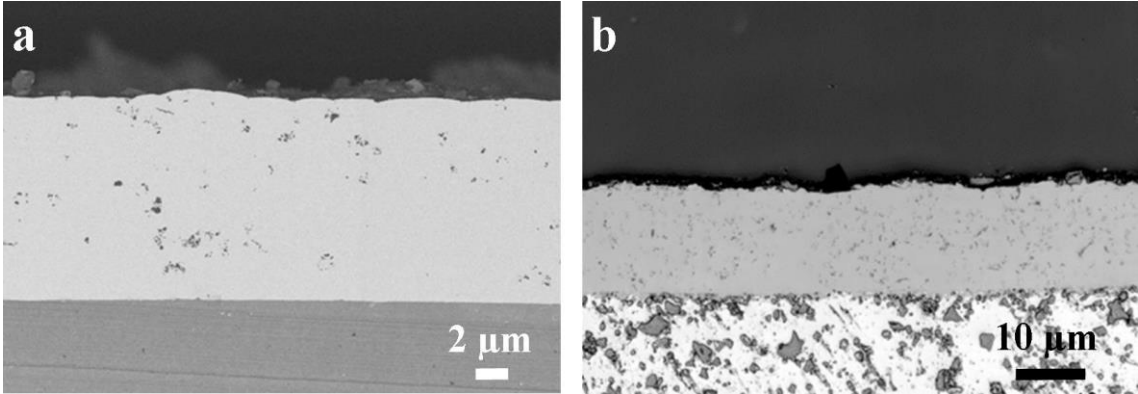
Şekil 5. 44 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numunelerin yüzey SEM (a-e) ve KLM (f-h) görüntüleri

Kompozit Kaplama Sonrası Yapılan Enine Kesit İncelemeleri

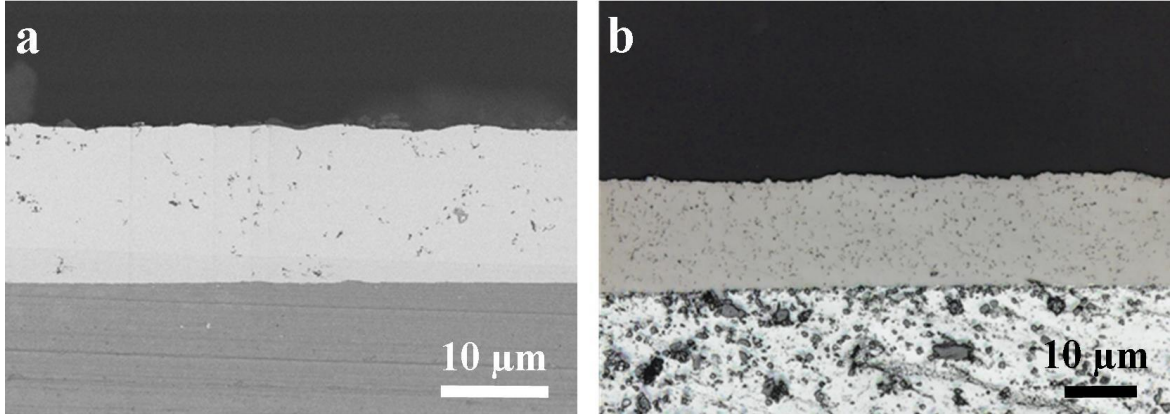
Kompozit kaplama sonrası enine kesit SEM ve KLM görüntüleri Şekil 5.45-5.47’de verilmiştir. Bu görüntüler hem klasik metalografi yöntemi kullanılarak hem de mikrotom yöntemi ile hazırlanmıştır. Yüzey görüntülerinde de görüldüğü gibi, çözeltiye ilave edilen h-BN miktarındaki artış kaplamaya giren h-BN miktarını arttırmıştır. En az beş farklı noktadan ölçüm alınarak ortalaması hesaplanan yüzey kalınlıkları Çizelge 5.4’de verilmiştir. Çözelti içerisine ilave edilen parçacık miktarı arttıkça kaplamaların kalınlıkları azalmıştır. Literatürde bu duruma benzer sonuç elde edilen çalışmalar mevcuttur [20,22,37].



Şekil 5. 45 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri



Şekil 5. 46 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri

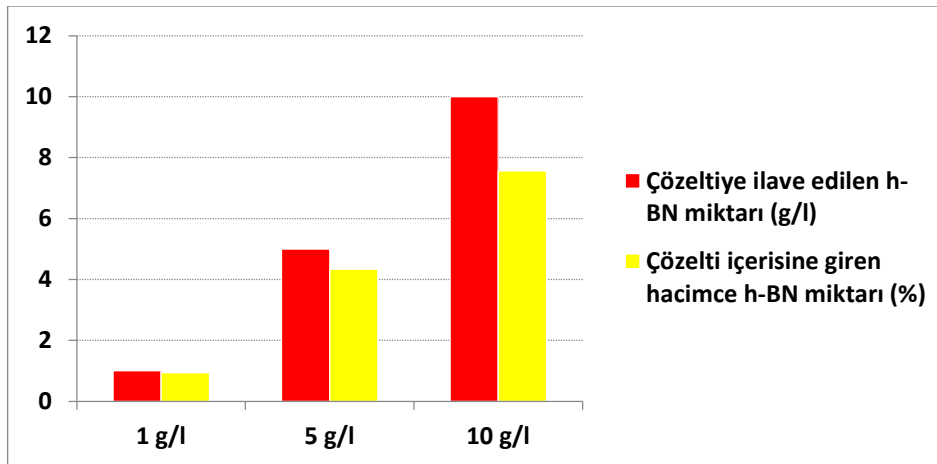


Şekil 5. 47 AO ve YA işlemlerine tabi tutulduktan sonra 1 sa kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numunelerin enine kesit SEM (a) ve KLM (b) görüntüleri

Çizelge 5. 4 Farklı koşullardaki kompozit kaplamalara ait kalınlık ölçümleri

Koşul	Kalınlık (µm)
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l)	21,6
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l)	19,5
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l)	19,3

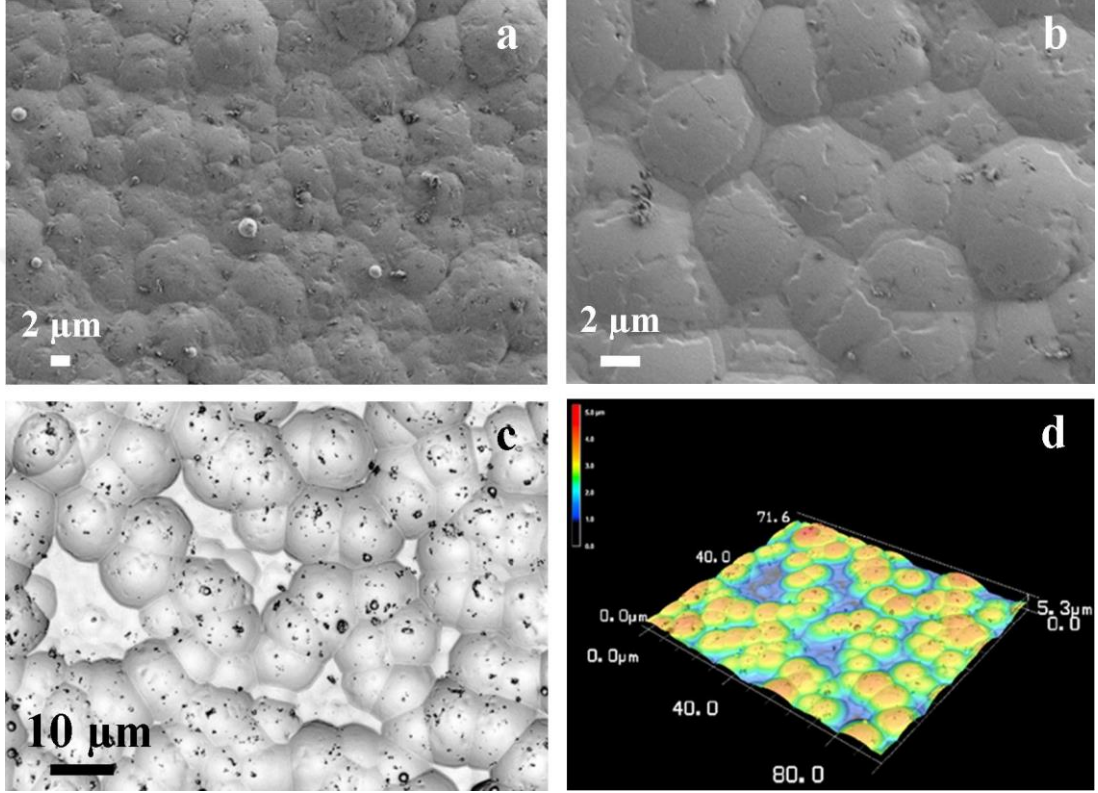
Enine kesit görüntüleri kullanılarak “Sigma Scan” programı yardımı ile yapıdaki h-BN parçacıkların kaplama içerisinde hacimsel oranları hesaplanmıştır. Çözelti içerisine 1 g/l h-BN ilave edilen numunelerde elde edilen değer %0,94, 5 g/l numunelerde %4,34 ve 10 g/l numunelerde ise %7,56’dır. Her bir koşul için en az 500 h-BN parçacığı kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve nihai hacim oranına ulaşılmıştır. Görüldüğü gibi çözeltiye ilave edilen h-BN parçacık miktarı ile kaplama içerisine giren parçacık arasında doğrusal bir orantı bulunmaktadır. İlgili grafik Şekil 5.48’de verilmiştir.



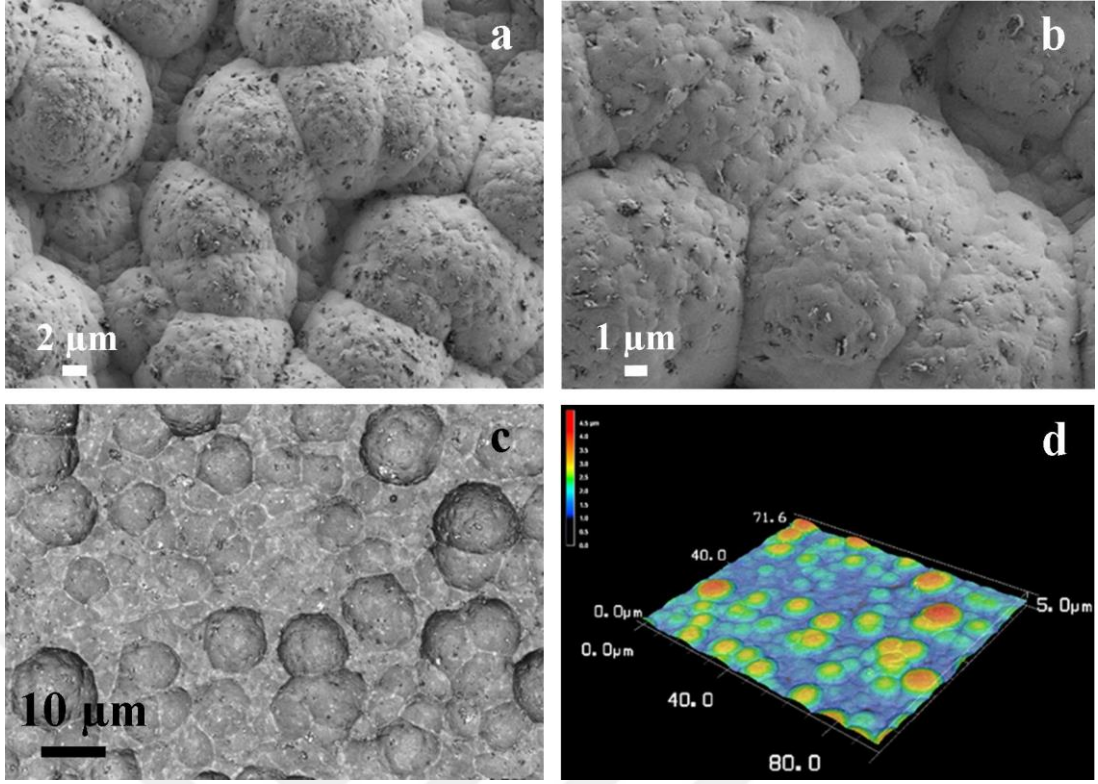
Şekil 5. 48 Çözelti içerisine giren hacimce h-BN miktarları (%)

5.1.2.2 Kompozit Kaplamaya Uygulanan Isıl İşlemler

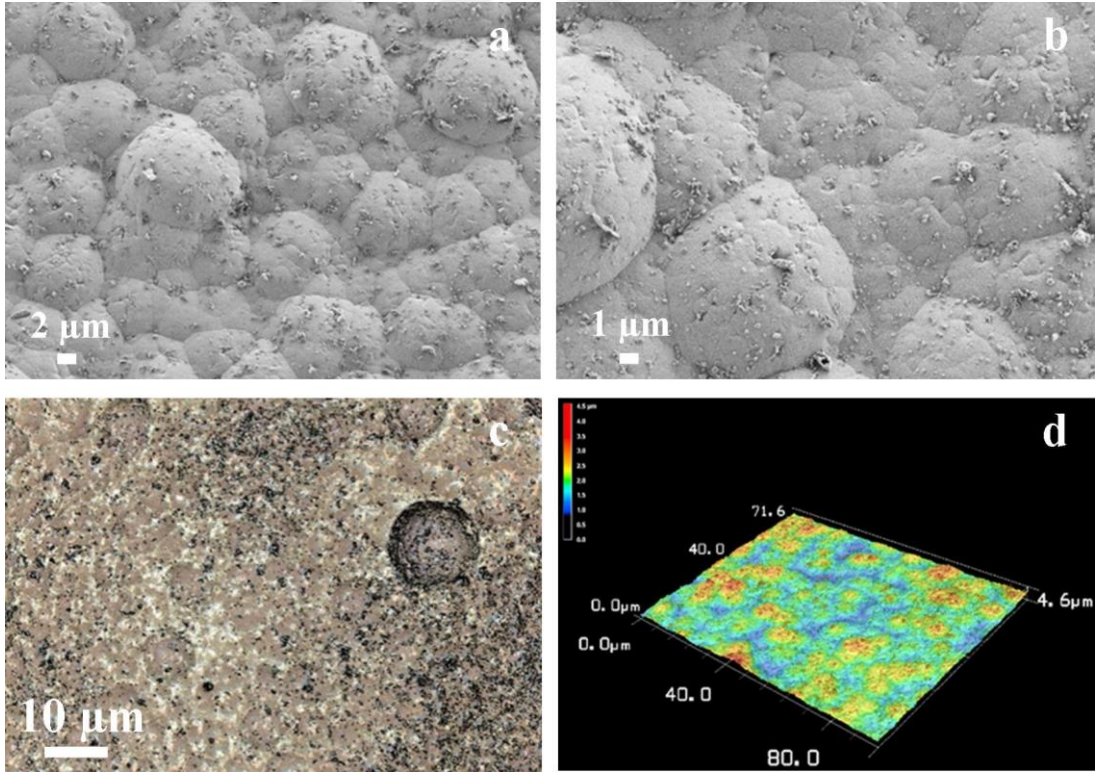
Kompozit kaplamalara uygulanan ısıtım işlemi (400°C’de 1 sa) sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.49-5.51’de verilmiştir. Ni-P kaplama sonrasında yapılan ısıtım işlemi gibi kompozit kaplamaya uygulanan ısıtım işlemi de yüzey topografisinde ısıtım işlemi öncesine göre büyük bir değişim meydana getirmemiştir. Görüntülerden de görüleceği üzere ısıtım işlemi yapılmış kaplamaların yüzeylerinde mikroçatlak ve/veya porozite görülmemiştir.



Şekil 5. 49 AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (1 g/l) ısıtım işlemli numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



Şekil 5. 50 AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (5 g/l) ısıt işlemler numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri



Şekil 5. 51 AO ve YA işlemleri uygulanıp kompozit kaplanan (10 g/l) ısıt işlemler numunelerin SEM (a-b) ve KLM (c-d) yüzey görüntüleri

5.2 Üretilen Çok Katlı Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen çok katlı numunelerin karakterizasyon deneyleri, AO ön işlemlili Ni-P kaplama ve AO ön işlemlili h-BN takviyeli kompozit kaplama şeklinde iki ana başlıkta toplanmıştır. Bu ana başlıklara ait ayrıntılı bilgiler, ilgili bölümlerde verilmiştir.

5.2.1 AO Ön İşlemlili Ni-P Kaplama

Bu bölümde numuneler, EDS ve XRD analizlerinin yanında elektrokimyasal, yüzey pürüzlülük, sertlik, yapışma ve aşınma testlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemlere ait deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

5.2.1.1 EDS Analizleri

Isıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamalara noktasal EDS analizleri yapılmıştır. Numune ayrıntıları ve elde edilen sonuçlar tamamı ağırlıkça yüzde olarak Çizelge 5.5’de verilmiştir. Analizler en az beş farklı noktadan yapılmış ve ortalamaları hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi Ni-P kaplamaların fosfor miktarı, yüksek fosforlu Ni-P kaplama sınırları içerisinde yer almaktadır. Yapılan ısıtma işlemiyle beraber fosfor miktarı düşmüş kaplamalar orta fosforlu kaplama aralığına girmiştir. İki koşula ait EDS grafikleri ise EK-B-1’de verilmiştir.

Çizelge 5. 5 Isıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamalara ait EDS analizleri

Koşul	Ortalama Ni	Ortalama P	Toplam
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	85,9	14,1	100,0
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama + Isıl işlem	91,2	8,8	100,0

5.2.1.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri, yapılan işlemlerin yüzeye olan etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Yüzey pürüzlülük ölçümlerinde numunelerin en az 3 farklı noktasından ölçüm alınmış ve ortalamaları Çizelge 5.6’da verilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla Ni-P kaplama koşullarının yanında işlem yapılmamış AA1050, EP yapılmış AA1050 ve AO işlemine (15V-Q3231) tabi tutulan numunelerin de ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 5. 6 Farklı koşullardaki yüzeylerin pürüzlülük değerleri

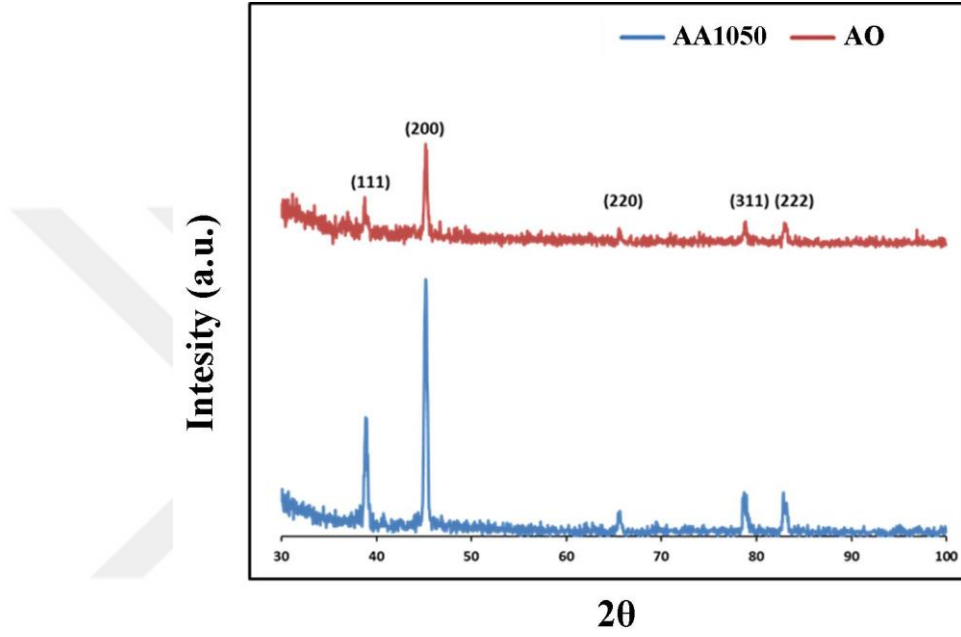
Koşul	Ortalama Rp (nm)	Ortalama Rv (nm)	Ortalama Rz (nm)	Ortalama Ra (nm)
AA1050 (İşlem yapılmamış)	1976	2211	4187	413
AA1050 (EP işlemi yapılmış)	714	632	1346	61
AO (15V-Q3231)	1068	1190	2258	87
AO (15V-Q3231) + Ni-P kaplama	1258	1511	2769	259
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	1046	1710	2756	258
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama + Isıl işlem	1713	1419	3132	272

Çizelge 5.6'dan anlaşılacağı üzere herhangi bir işlem yapılmamış AA1050 numunesinin yüzey pürüzlülüğü diğer tüm koşullara göre yüksek değerlerde ölçülmüştür. Bu koşuldaki yüksek değerlere neden olan en büyük etkenlerden biri altlık malzemesinin üretimi sırasında yapılan haddeleme işlemidir. Yapılan EP işlemi sonucunda pürüzlülük değerinin büyük oranda azaldığı ancak sonrasında yapılan AO işlemi sonucunda az da olsa arttığı da görülmektedir. Ni-P kaplama işlemi yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Farklı altlıklar üzerine (AO işlemi yapılmış ve AO + YA işlemleri yapılmış) biriktirilen Ni-P kaplamalarda yüzey pürüzlülük değerleri yakın değerlerde ölçülmüştür. Başka bir anlatımla, yapılan YA işleminin yüzey pürüzlülüğüne etkisi bulunmamaktadır.

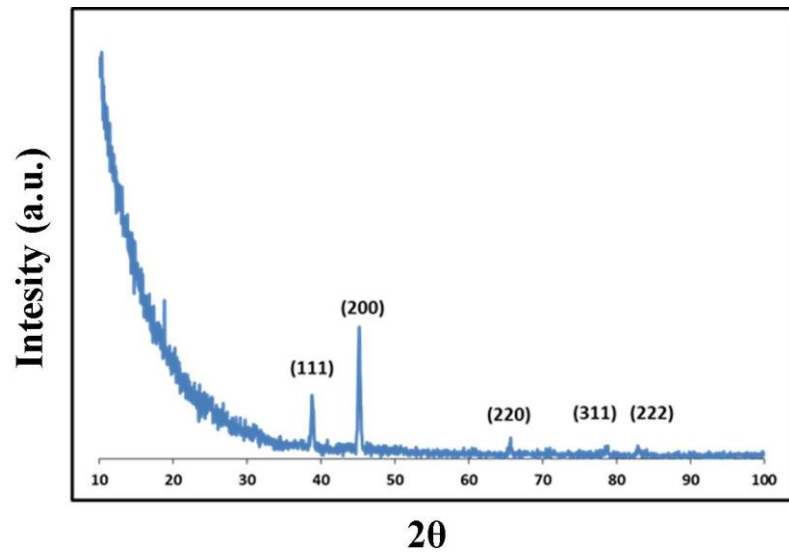
5.2.1.3 XRD Analizleri

AA1050 yüzeylere uygulanan kaplama fazlarını tanımlayabilmek için, farklı koşullarda Ni-P kaplama yapılmış numuneler, işlem yapılmamış AA1050, AO işlemi (15V-Q3231) yapılmış numune ve AO işleminden sonra YA işlemine (2 dk) tabi tutulmuş numunelere XRD analizleri yapılmıştır. İşlem yapılmamış AA1050 numunesinde elde edilen grafikteki pikler XRD kartları yardımı ile tanımlanmış, literatür ile kontrolü sağlanmıştır. [128]. AO işlemi (15V-Q3231) yapılmış numunede işlem yapılmamış AA1050 ile aynı pikler elde edilmiştir. İlgili XRD grafikleri Şekil 5.52'de verilmiştir.

AO işlemleri (15V-Q3231) yapılmış ve AO işlemlerinden sonra YA işlemlerine (2 dk) tabi tutulmuş numunelerin XRD grafiği, Şekil 5.52'deki numunelere ait piklerle örtüşmektedir. Bunun yanında iki pikin (18 ve 65 θ) ise YA işleminin sonucu olarak yüzeyde meydana gelen AlF_3 ve/veya $NiOH$ pikleri olması muhtemeldir. Bunun yanında, yapılan XRD analiz sistemi ve koşullarının (çalışma açısı gibi) AO ve YA işlemleri sonucunda oluşan yapıyı tanımlama konusunda yeterli olmama ihtimali mevcuttur. YA işlemleri yapılmış kaplamaya ait XRD grafiği Şekil 5.53'de verilmiştir.



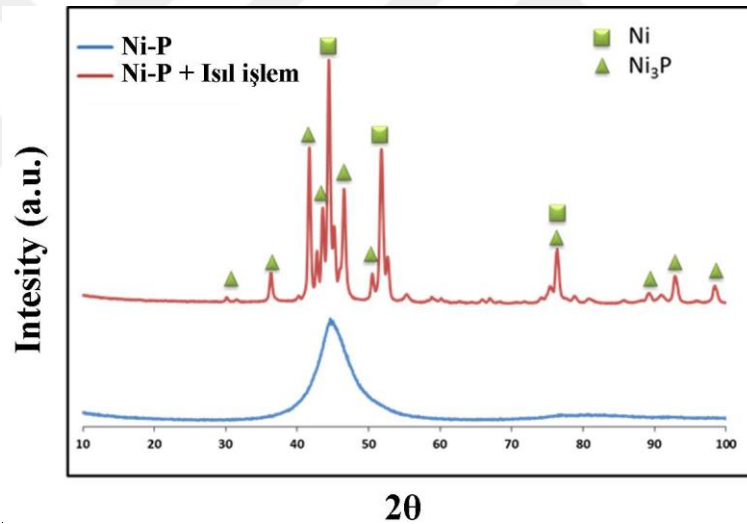
Şekil 5. 52 İşlem yapılmamış AA1050 ve AO işlemleri (15V-Q3231) yapılmış numunelerin XRD grafikleri



Şekil 5. 53 AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılmış numunenin XRD grafiği

Isıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamaların XRD grafikleri Şekil 5.54’de verilmiştir. Isıl işlemlili kaplamanın XRD analizinde, ısı işlemsiz kaplamada elde edilen baskın faz olan YMK (111) Ni yanında Ni_3P fazları da tespit edilmiştir. Ni_3P ’lerin yapıda çökelti şeklinde oluştuğu literatürde yapılan analizler ile tespit edilmiştir [76]. Yapılan ısı işlem sonucunda Ni_3P fazının birden çok piki olduğu görülmektedir. Elde edilen XRD grafiği literatürdeki çalışmaların XRD grafikleriyle örtüşmektedir Başka bir anlatımla, XRD analizleriyle tespit edilen bu faz değişimi, ısı işlem deneylerinin başarılı olduğunu ve amorf-kristalin dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir [6,17,42,91,123,129–133].

Kaplamanın kristalizasyon derecesi birçok etkene bağlıdır. Bunlar, kaplamanın fosfor içeriği, ısıtma hızı, ısı işlem sıcaklığı ve süresi ve önceki ısı işlem geçmişi gibi örnekler verilebilir. Kristalizasyon derecesi, ısı işlem sonucunda kaplamanın özelliklerini doğrudan etkilediğinden önemli bir değişkendir [81].



Şekil 5. 54 AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanmış numunelerin ısı işlem öncesi ve sonrasına ait XRD grafikleri

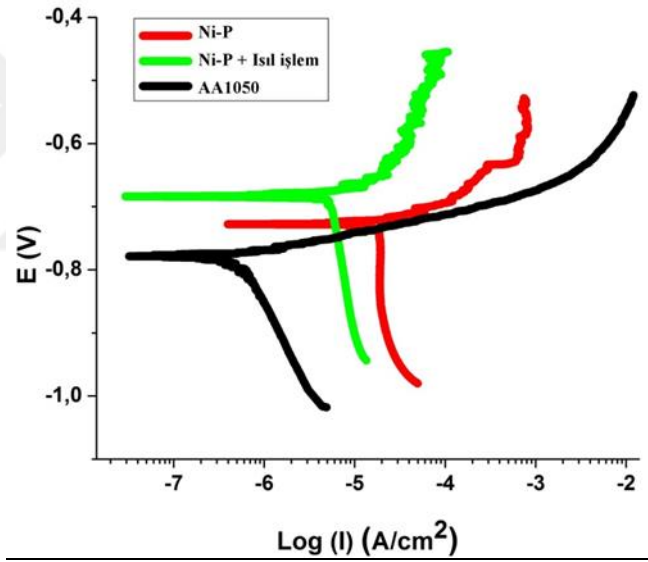
5.2.1.4 Sertlik Deneyleri

Ni-P kaplamaların sertlik değerleri, ısı işlemsiz ve ısı işlemlili koşullarda ölçülmüş ve sırasıyla 522 $\text{HV}_{0,05}$ ve 889 $\text{HV}_{0,05}$ ölçülmüştür. Herhangi bir işlem yapılmamış AA1050 sertliği ise 47 $\text{HV}_{0,05}$ ’dir. Isıl işlem görmüş Ni-P kaplamaların yüksek sertliği, kristalin faz oluşumu ve Ni_3P adacıklarının oluşumundan kaynaklanmaktadır [21,134].

5.2.1.5 Elektrokimyasal Deneyler

Elektrokimyasal deneyler kapsamında, uygun koşullarda hazırlanmış numunelere %3,5 NaCl çözeltisinde sırasıyla OCP, EIS ve potansiyodinamik polarizasyon deneyleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal deney sonuçları önce polarizasyon deney sonuçları, daha sonra EIS deney sonuçları şeklinde verilmiştir.

Deneylerde, Ni-P kaplanmış AA1050 alaşımı ile aynı numunelerin ısıtılmış ve ısıtılmamış koşulları kullanılmış ve değerlendirmeler karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. Isıtılmamış ve ısıtılmış numunelerin polarizasyon eğrileri Şekil 5.55’de verilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla aynı grafikte herhangi bir kaplama yapılmamış AA1050 numunesine ait polarizasyon eğrisi de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen veriler ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri kullanılarak hesaplanan korozyon hızı değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5. 55 AA1050 ile beraber Ni-P kaplanmış numunelerin ısıtılmış ve ısıtılmamış koşullarına ait polarizasyon eğrileri

Çizelge 5. 7 Elektrokimyasal deney verileri

Koşul	OCP (V)	E_{kor} (V)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
AA1050	-0,76	-0,77	0,49	0,008
Ni-P kaplama	-0,74	-0,72	9,94	1,078
Ni-P kaplama + Isıl işlem	-0,72	-0,68	2,87	0,311

Çizelge 5.7'deki deney verileri incelendiğinde, AA1050, Ni-P ve ısıtılmış Ni-P kaplı numunelerinin OCP ve E_{kor} (korozyon potansiyeli) değerlerinin birbirine yakın olduğu, Ni-P kaplamaların E_{kor} değerlerinin AA1050 numunesine göre biraz daha soy değerlere kaydığı görülmektedir.

Korozyon deneylerinde Ni-P kaplamaların 0,72 V olarak ölçülen E_{kor} değerleri literatürdeki bazı çalışmalarla [2,121,135] uyumludur. Ancak, E_{kor} değerinin farklı bulunduğu çalışmalar da mevcuttur. Bazı araştırmacılar [29,136–139] E_{kor} değerini daha soy bulurken bazıları [140] daha aktif elde etmişlerdir. Bu farklılıkların nedeni, kaplama sırasında kullanılan çözelti bileşimi, kaplama koşulları, kaplamanın fosfor içeriği ve korozyon deney koşullarının farklı olması olabilir.

I_{kor} değerleri ise AA1050 numunesinde en düşük değerde olup, $0,49 \mu A/cm^2$ olarak belirlenmiştir. Ni-P kaplanmış numunede $9,94 \mu A/cm^2$ olarak ölçülen akım yoğunluğu, Ni-P kaplanıp ısıtılmış işlem yapılan numunede azalmış ve $2,87 \mu A/cm^2$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler, AA1050 numunesinde belirtilen deney koşullarında korozyon hızının düşük olduğunu göstermektedir. Ancak AA1050 koşuluna ait anodik polarizasyon eğrisine bakıldığında akımın hızla arttığı görülmekte olup bu durum numune yüzeyinde oyukların oluştuğunu göstermektedir. Oyuklanma korozyonu bölgesel olan tehlikeli bir korozyon türüdür. Bu korozyon türünde metal kaybı az olmasına rağmen malzeme hasarları daha çabuk meydana gelmektedir. Bu nedenle korozyon hızının değerlendirilmesinde metalin daha sonraki davranışlarının (anodik polarizasyon eğrisi) da dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca Ni-P kaplamaların anodik polarizasyon eğrisinde, pasifleşme yönünde bir değişim de görülmektedir (Şekil 5.55).

Bu çalışmada, yapılan Ni-P kaplamaların yüksek fosforlu (%14.1) kaplamalar arasında olduğu yapılan EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Bu fosfor oranını içeren kaplamaların nötral ve asidik ortamlarda korozyon dirençleri yüksektir. Yüksek fosforlu Ni-P kaplamaların NaCl (%3) ve HCl (%10) çözeltisinde yüksek korozyon direncine sahip olması ve oyuklanma korozyonuna daha az meyilli olmasının nedeni bu kaplamaların altlık malzemesine göre daha soy olması, yüksek polarizasyon potansiyeline sahip olması, düşük porozite oranlarına sahip olması, tane sınırsız amorf yapısı ve kaplamanın homojen olmasıdır. Kaplamalar bu sayede birçok ortamda akımlı nikel ve krom kaplamalara göre daha üstün korozyon özelliklerine sahiptirler [1,136,141,142].

Yüksek fosfor içeren Ni-P kaplamaların yüksek korozyon direncini açıklayan birkaç mekanizma vardır [72]:

- (1) Kaplamanın yüzeyinde koruyucu nikel fosfit film oluşumu ve bu filmin difüzyon engeli gibi davranarak kaplamanın aktif çözünmesini engellemesidir.
- (2) Kaplama yüzeyine hipofosfit iyonlarının adsorpsiyonu ile oluşan bariyer tabakasının (kimyasal pasiflik) nikel atomlarının çözünmesini engellemesidir.
- (3) Seçici ve hızlı nikel çözünmesi sonucu alaşım-çözelti arayüzünde fosforca zengin filmin oluşmasıdır.

Bunların içinde en çok kabul gören ve fosfor miktarına bağlı olmadan bütün Ni-P kaplamaları kapsayan mekanizma, arayüzeyde fosforca zengin film oluşmasını içeren mekanizmadır. Bu mekanizmaya göre, açık devre potansiyelinde hızlı bir şekilde tercihli çözünen nikel, çözeltiye geçerken geride fosforca zengin bir tabaka bırakır. Oluşan fosforca zengin bu tabaka suyla reaksiyona girerek hipofosfit anyonlarını (H_2PO_2^-) içeren pasif tabakayı oluşturur. Bu tabaka, suyun alttaki nikel ile ulaşmasına engel olduğundan Ni-P kaplama yüksek korozyon direncine sahip olmaktadır. Kaplamanın fosfor içeriğinin pasif tabakanın oluşumunu kolaylaştıracağı düşünüldüğünden, Ni-P kaplamamızın yüksek fosfor içeriğinin korozyon direncine katkı sağladığı açıktır [2,121,131,136,143–145].

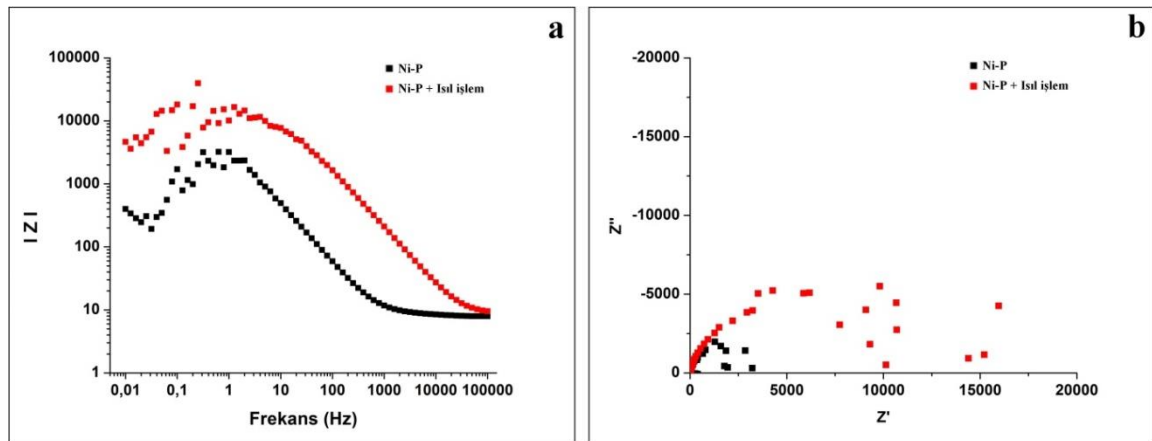
Isıl işlem yapılmış Ni-P kaplamaların anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, Ni-P kaplamalara göre daha düşük akım yoğunluğu gösterdiği ($2,87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ve daha iyi pasifleştiği görülmektedir. Bu durum Ni-P kaplamalara yapılan ısıl işlemin kaplamanın korozyon direncini arttırdığının bir göstergesidir.

Literatürde, Ni-P kaplamalara yapılan ısıl işlemin korozyon direncini arttırdığına dair çelişkili bilgiler bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar [137,138,146] korozyon direncindeki artışı faz değişimine, kaplama yüzeyindeki katmanın özelliklerinin geliştirilmesine, oluşan fosfit yapısının korozyon direncine, yüksek fosforlu kaplamaların porozite ve/veya mikroçatlak içermemesine ve yine bu kaplamaların homojen olmasına bağlamaktadır. Bazı araştırmacılar ise [1,27,136] ısıl işlem sonunda korozyon direncinin azaldığını ileri sürmektedirler. Bu azalmayı ise, ısıl işlem sonunda fosfor miktarının

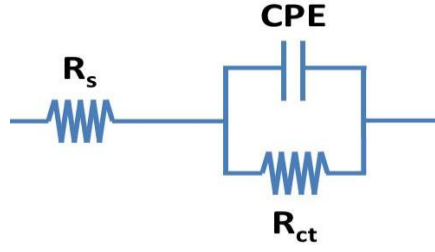
azalmasına ve faz dönüşümü sonrasında mikroçatlakların oluşumuna dayandırmaktadırlar.

Yapılan çalışmada, Ni-P kaplamalara yapılan ısıt işlem sonunda kaplamaların fosfor içeriği azalmasına rağmen ısıt işlem öncesine göre korozyon hızı düşük (0,311 mm/yıl) elde edilmiştir. Yaklaşık üçte bir oranında meydana gelen azalmanın nedeni, XRD analizlerinde de tespit edildiği gibi Ni-P kaplamanın amorf yapıdan Ni ve Ni₃P içeren kristalin yapıya dönüşmesi ve SEM incelemelerinde görüldüğü gibi yapının çatlaksız ve yoğun olmasıdır.

EIS deneylerinde ısıt işlemsiz ve ısıt işlemli Ni-P kaplamalar için elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri Şekil 5.56'de verilmiştir. Kaplamaların korozyon özelliği parametrelerini eşleştirmek için Şekil 5.57'de verilen eşdeğer devre kullanılmıştır [134,136,147]. Buna göre, R_s elektrolit ve çalışma elektrotu arasındaki çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, CPE ise sabit faz elementini ifade etmektedir. Bu çalışmada EIS sonuçlarını daha rahat eşleştirmek için kullandığımız eşdeğer devrede saf kapasitans yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılmıştır. CPE, sistemin heterojenliğini ve sistemin bazı fiziksel özelliklerine ait dağılımları açıklamak için kullanılmaktadır. CPE'nin iki tane parametresi vardır. Bunlar: CPE-T ve n 'dir. Buradaki " n " değeri gerçek kapasitansın ideal kapasitansdan sapmasını gösterir ve her zaman 0,5 ile 1 arası bir değer alır. Eğer bu değer 1 olacak olursa CPE-T saf kapasitansa eşit olacaktır [123,134–136,147,148]. Çizelge 5.7'de eşdeğer devre kullanılarak elde edilen EIS verileri verilmektedir.



Şekil 5. 56 Ni-P kaplanmış numunelerinin ısıt işlem öncesi ve sonrasına ait Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri



Şekil 5. 57 Numunelerin eşdeğer devre modeli

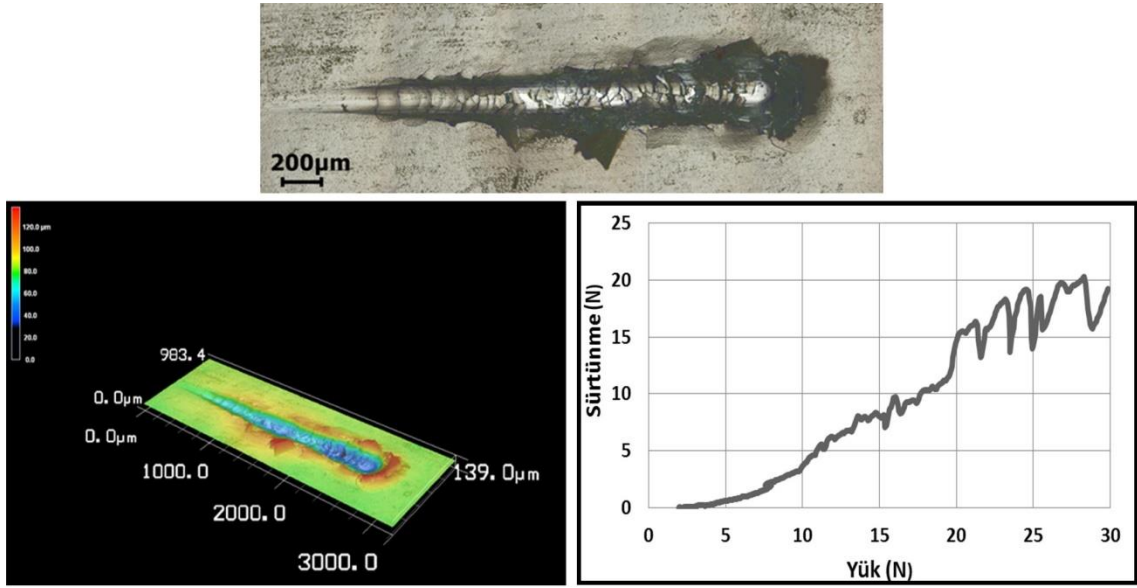
Ni-P kaplamalarda ısıtıl işlemsiz ve ısıtıl işlemlili numunelere uygulanan EIS deneyleri sonucunda CPE-T değeriinin azaldığı buna karşın R_{ct} değeriinin yükseldiği tespit edilmiştir (Çizelge 5.8). Aynı çizelgede ısıtıl işlemsiz ve ısıtıl işlemlili numunelerin R_s değeriilerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Bode grafiğinde (Şekil 5.57-a) bu durum yüksek frekans değeriilerinde görülmektedir. Isıtıl işlemlili sonucundaki R_{ct} değeriindeki artış ısıtıl işlemlili yapılmış numunelerde yapılmamış numunelere göre daha yüksek korozyon direnciinin olduğuunun göstergesidir [134]. Bu durum aynı zamanda hesaplanan korozyon hızı değeriileri ile de örtüşmektedir. Isıtıl işlemlili yapılmış numunelerde korozyon hızı düşük değeriilerde (0,311 mm/yıl) elde edilmiştir. Şekil 5.57-b'de verilen Nyquist eğriileri incelendiğinde ısıtıl işlemsiz numuneye ait eğriinin çapı ısıtıl işlemlili yapılmış koşullunkine göre daha dardır. Bu durum ısıtıl işlemlili numunenin korozyon direnciinin ısıtıl işlemsize göre daha yüksek olduğuunun bir göstergesidir.

Çizelge 5. 8 Isıtıl işlemsiz ve işlemlili Ni-P kaplamalara ait EIS verileri

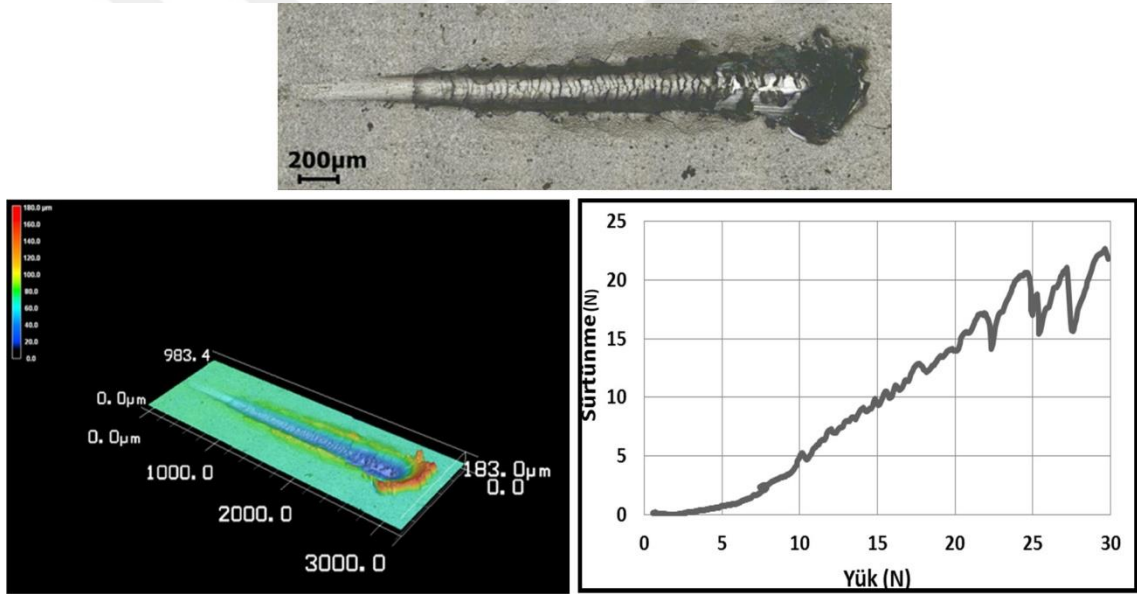
Koşul	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE-T ($\mu F.cm^{-2}$)	n	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)
Ni-P kaplama	8,25	25,51	0,97	2,75
Ni-P kaplama + Isıtıl işlemlili	8,41	2,01	0,89	11,95

5.2.1.6 Yapışma Deneyleri

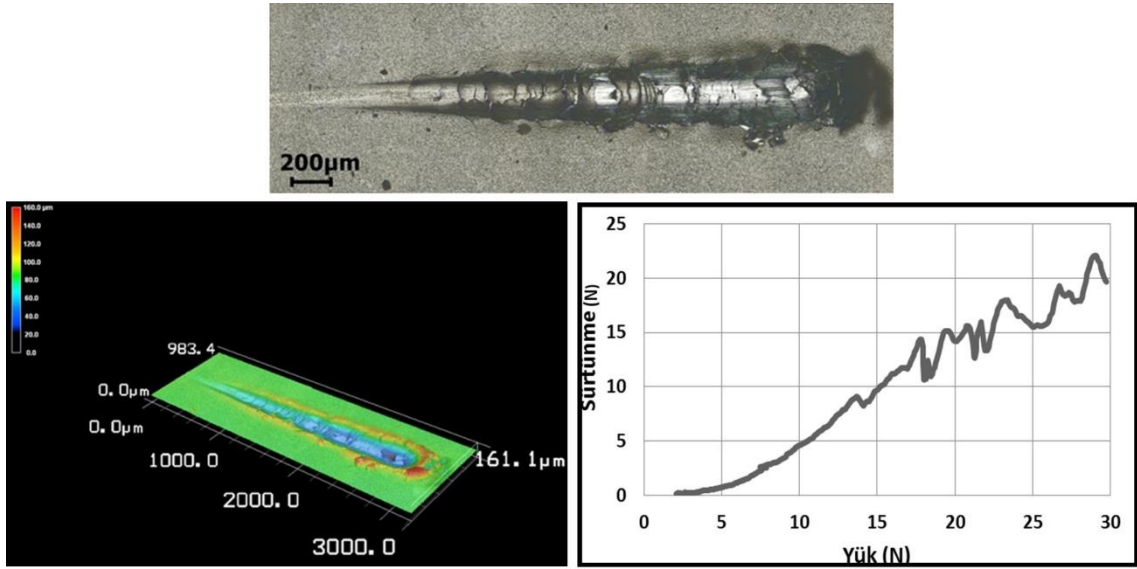
Kaplamaların altlık yüzeyine yapışma derecesini ölçebilmek için çizik (scratch) test de denilen yapışma deneyleri yapılmıştır. Deneyler dört farklı Ni-P kaplama koşulluna yapılmıştır. Bu koşullar, EP yapılmış numuneye doğrudan Ni-P kaplanmış numune, AO işlemlili yapılarak Ni-P kaplanmış numune, AO ve YA işlemlili yapılarak Ni-P kaplanmış numune ve en son koşulun ısıtıl işlemlili görmüş halidir. Yapışma deneylerinden sonra elde edilen KLM yüzey görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafikleri Şekil 5.58-5.61'de verilmiştir.



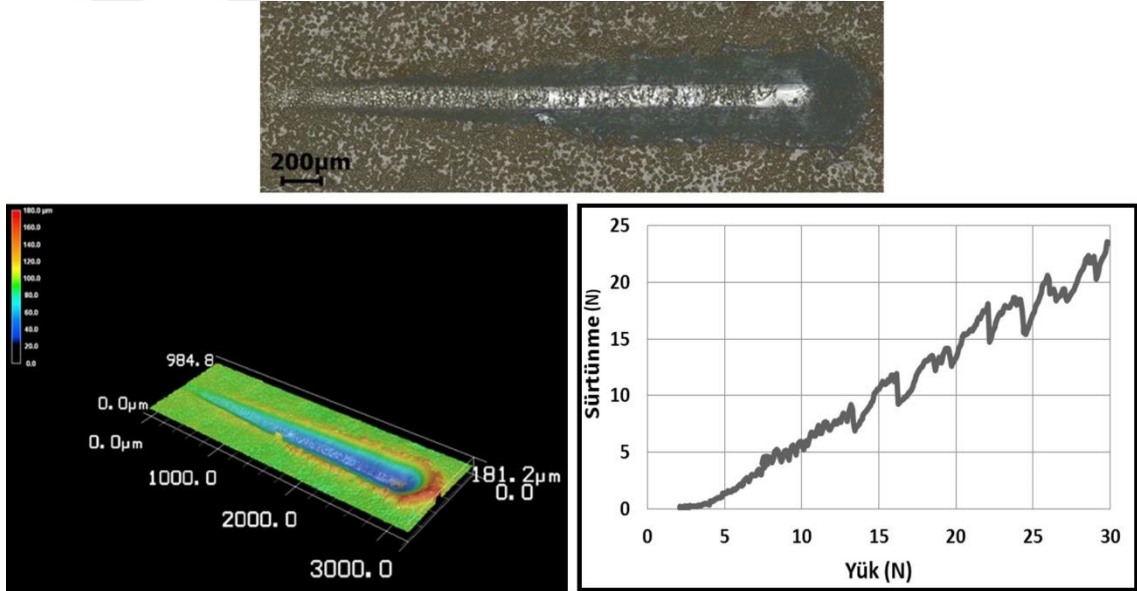
Şekil 5. 58 EP yapıldıktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



Şekil 5. 59 AO işlemi yapılarak Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



Şekil 5. 60 AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



Şekil 5. 61 AO ve YA işlemlerine tabi tutulup Ni-P kaplanmış ve ısıtılmış numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği

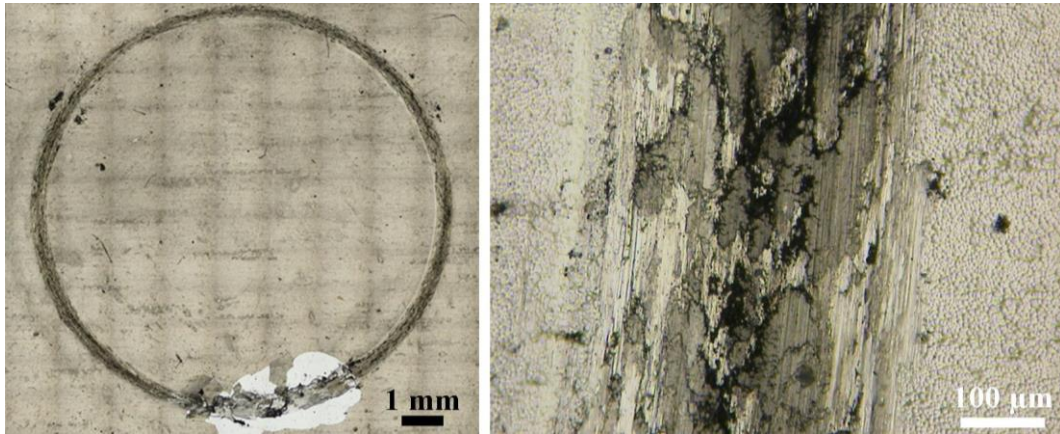
Ni-P kaplamaların yapışma özellikleri ve bu özelliğin karakterizasyon (yapışma testleri ve koşulları) hakkında günümüzde tam olarak bir standart oluşturulamamıştır. Altlık malzemesi, Ni-P kaplamaların yapışma özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Altlık ile kaplama arasındaki bağların iyi olması yapışma özelliğini olumlu yönde etkilemektedir. Bu yüzden bu çalışmada Ni-P kaplamalara daha iyi altlık oluşturmak altlık-kaplama arasında bağları kuvvetlendirmek adına AO ve YA ön işlemleri Ni-P kaplama öncesinde uygulanmıştır.

Yapılan çizik (scratch) testi sonucundaki KLM görüntüleri kaplamaların yapışma özellikleri hakkında fikir vermektedir. YA işlemi sonrasında elde edilen Şekil 5.60'daki KLM görüntüsünde YA işlemi yapılmamış olan numunelerin görüntülerine (Şekil 5.58 ve Şekil 5.59) göre kritik yük olarak tanımlanan ilk büyük çatlağın, daha geç gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum yapılan YA işleminin kaplamanın yapışma özelliğini geliştirdiği şeklinde yorumlanmaktadır.

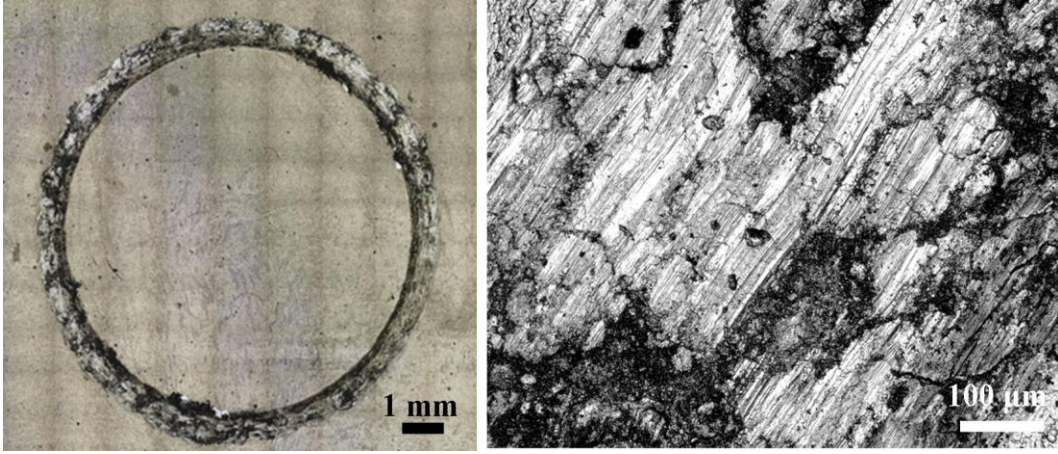
5.2.1.7 Aşınma Deneyleri

Kaplamalarda aşınma özellikleri, aşındırıcı cinsine, kullanılan yüke ve aşınma deney sistemine bağlı olarak değerlendirilir. Bu çalışmada pin-on-disk aşınma sistemi kullanılmış, 5 N yük ve aşındırıcı uç olarak WC-%6Co tercih edilmiştir. Kaplama kalkıncaya kadar deneylere devam edilmiş ve her bir koşulda kaplamanın kalktığı anda deneyler bitirilmiştir.

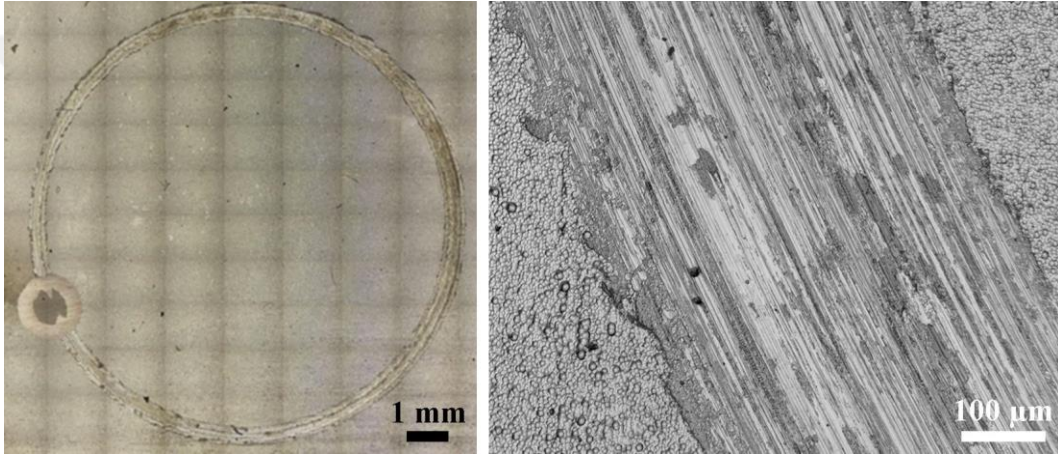
Aşınma deneyleri, EP yapılmış numuneye doğrudan Ni-P kaplanmış numunede, AO işlemi yapılarak Ni-P kaplanmış numunede, AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanmış numunede ve en son koşulun ısıtma işlemi görmüş koşulunda yapılmıştır. Aşınma deneylerinden sonra elde edilen KLM yüzey görüntüleri Şekil 5.62-5.65'de verilmiştir. Aşınma deneylerine ait hesaplanan veriler ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.



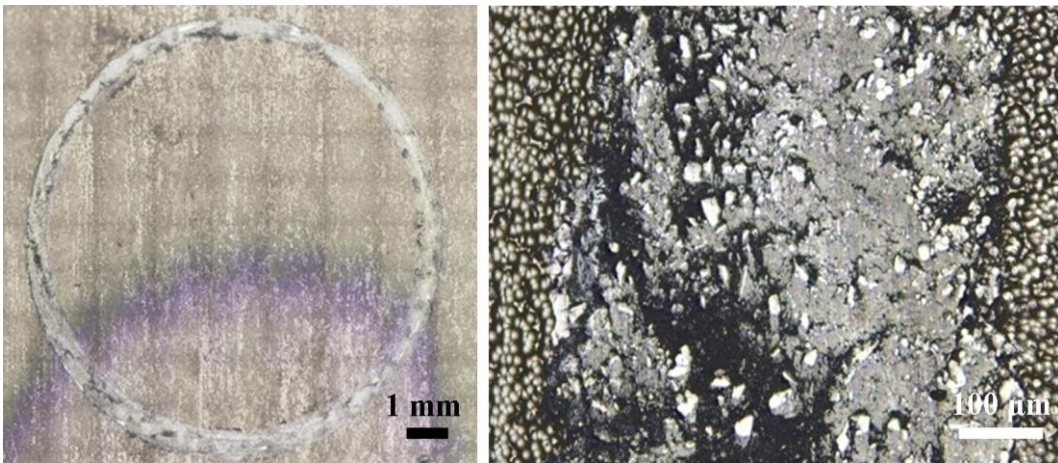
Şekil 5. 62 EP yapıldıktan sonra doğrudan Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri



Şekil 5. 63 AO işlemi yapıldıktan sonra Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri



Şekil 5. 64 AO ve YA işlemleri yapılarak Ni-P kaplama yapılmış numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri



Şekil 5. 65 AO ve YA işlemleri yapılarak Ni-P kaplama yapılmış ve ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numuneye ait aşınma deneyi sonrası KLM yüzey görüntüleri

Çizelge 5. 9 Ni-P kaplamalara ait aşınma deney verileri

Koşul	Tabaka kalkma süresi (sn)	Bir sn'deki aşınan miktar ($\mu\text{m}^3/\text{sn}$)	Sürtünme katsayısı	Katedilen mesafe (m)	Aşınma faktörü, k ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
AA1050 (EP işlemi yapılmış)+ Ni-P Kaplama	1500	83,1	0,65	80	$3,13 \times 10^{-4}$
AO (15V-Q3231) + Ni-P kaplama	3100	152,9	0,82	164	$5,77 \times 10^{-4}$
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama	10800	9,6	0,82	572	$3,64 \times 10^{-5}$
AO (15V-Q3231) + YA (2 dk) + Ni-P kaplama + Isıl işlem	2400	99,2	0,82	127	$3,37 \times 10^{-4}$

Deneyler sonrasında aşınma izlerinin hacimleri “VK Analyzer” programı yardımı ile ölçülmüştür. Bütün koşullardaki numuneleri karşılaştırmak için iz hacimleri aşınma deney sürelerine bölünmüş ve birim zamandaki aşınan malzeme miktarları hesaplanmıştır. Bunun yanında Li vd. [11] çalışmalarına benzer şekilde, aşınan malzeme hacmini, kat edilen aşınma mesafesine bölerek numunelerin aşınma oranları hesaplanmıştır. Kullanılan aşınma mesafesi her bir koşul için aşınma süresine ve aşınma hızına (100 devir/dk) bağlı olarak hesaplanmıştır. Yine literatürde [20–23], k olarak adlandırılan aşınma faktörü de bu aşınma oranının aşınma deneyi sırasında uygulanan yüke bölünmesi ile elde edilmiştir. Aşınma faktörü olan k değerinin birimi ise $\text{mm}^3/\text{N.m}$ 'dir.

Herhangi bir işlem yapılmadan Ni-P kaplama yapılan numunenin aşınma direnci, AO işleminden sonra Ni-P kaplanan numunenin aşınma direncinden daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni, oksit tabakasının kaplamanın yapışmasını olumsuz etkilemesi ve deneyin sonlarına doğru kırılan oksit yapının aşındırıcı uç gibi davranarak daha fazla aşınmaya neden olması olabilir.

AO ve YA işlemleri yapıp Ni-P kaplanan numunenin aşınma direnci, herhangi bir işlem yapılmadan Ni-P kaplanan ve AO işlemi uygulandıktan sonra doğrudan Ni-P kaplanan numunelere nazaran daha yüksektir. Başka bir anlatımla yapılan ön işlemler sayesinde elde edilen altlık kaplamanın yapışmasını güçlendirmiş ve neticesinde aşınma özelliği geliştirilmiştir. Mikrotom yöntemi ile yapılan enine kesit incelemelerinde (Şekil 5.38)

gözlemlenen sürekli ara (oksit) tabakanın aşınma direncinde olumlu yönde katkısının olduğu tespit edilmiştir.

AO ve YA işlemleri sonunda Ni-P kaplanmış numuneye yapılan ısıtma işlemi, aşınma direncini düşürmüştür. Literatürdeki bazı çalışmaların aksine olan bu durum, kullanılan aşınma deney sistemine ve kaplama içindeki iç gerilim miktarına bağlanabilir. Kaplama esnasında oluşan iç gerilmelere, ısıtma işlemi sonucu amorf-kristalin dönüşümünden gelen gerilmelerin de eklenmesi ihtimali mevcuttur.

5.2.2 AO Ön İşlemlili Kompozit Kaplama

AO ve YA işlemlere tabi tutulduktan sonra farklı koşullarda kompozit kaplanan numunelerin karakterizasyon çalışmaları aşağıda verilmiştir. Bu bölümde, ısıtma işlemli ve işlemsiz numunelere Bölüm 5.2.1’de olduğu gibi, EDS ve XRD analizlerinin yanı sıra elektrokimyasal, yüzey pürüzlülük, sertlik, yapışma ve aşınma deneyleri de yapılmıştır.

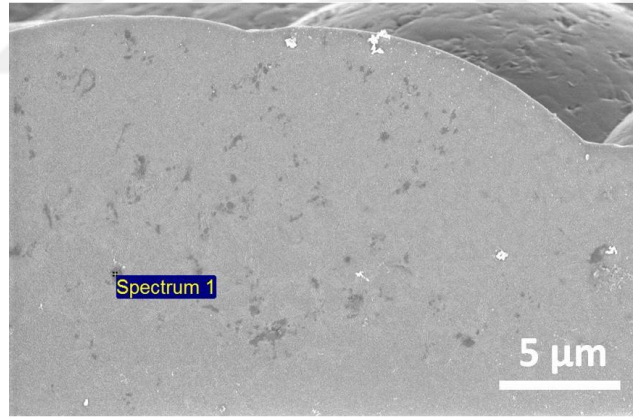
5.2.2.1 EDS Analizleri

Belirlenen altlık üzerine farklı bileşimde kompozit kaplanan numunelerin ısıtma işlemsiz ve işlemli koşullarına noktasal EDS analizleri yapılmıştır. Analizler, en az beş farklı noktadan alınarak ortalamaları hesaplanmış ve Çizelge 5.10’da tamamı ağırlıkça yüzde olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bütün koşullardaki fosfor miktarı yüksek fosforlu kaplama sınırları içerisinde yer almaktadır. Isıtma işlemi yapılmamış numunelerde çözeltiye ilave edilen parçacık miktarındaki artış, kaplamanın fosfor miktarında artışa neden olmuştur. Literatürde benzer durumu tespit eden araştırmacıların [22] yanında aksini rapor eden araştırmacılar da [37] mevcuttur. Bu çalışmada ise yapılan ısıtma işlemi, kaplamanın fosfor miktarını düşürmüştür. Her bir koşula ait EDS grafikleri ise EK-B-2’de verilmiştir.

Çizelge 5. 10 Farklı koşullardaki kompozit kaplamaya ait yapılan EDS analizleri

Koşul	Ortalama Ni	Ortalama P	Toplam
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l)	85,8	14,2	100,0
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l)	83,3	16,7	100,0
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l)	83,1	16,9	100,0
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıl işlem	86,9	13,1	100,0
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıl işlem	88,2	11,8	100,0
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıl işlem	88,9	11,1	100,0

Kompozit kaplamalarda enine kesit incelemeleri sırasında h-BN parçacıklarının kaplama içerisine girip girmediğini doğrulamak için, h-BN parçacığının olduğu noktaya EDS analizi yapılmıştır. Örnek görüntü AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) koşuluna aittir (Şekil 5.66). EDS analiz sonucu ise ağırlıkça yüzde olarak Çizelge 5.11’de verilmiştir. Çizelgeden anlaşılabacağı üzere B ve N değerlerinin yüksek olması yapılan analizin h-BN parçacığına ait olduğunun göstergesidir.



Şekil 5. 66 EDS analizinin yapıldığı AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) koşuluna ait enine kesit görüntüsü

Çizelge 5. 11 Kompozit kaplama içerisindeki h-BN parçacığına ait EDS analizi

	Ortalama B	Ortalama N	Ortalama Ni	Ortalama P	Toplam
h-BN	43,0	41,1	13,8	2,1	100,0

5.2.2.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Farklı bileşimlere sahip ısıtılmış ve işlemlenmiş kompozit kaplanan numunelerin en az 3 farklı noktalarından yüzey pürüzlülük ölçümleri alınmış ve ortalamaları Çizelge 5.12’de verilmiştir. Kompozit kaplama da, Ni-P kaplama işlemi gibi altlığın yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Kompozit kaplamada artan parçacık miktarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü de büyük oranlarda olmasa da artış gözlemlenmiştir. Benzer bir durumu Hsu vd. [37] çalışmalarında tespit etmişlerdir.

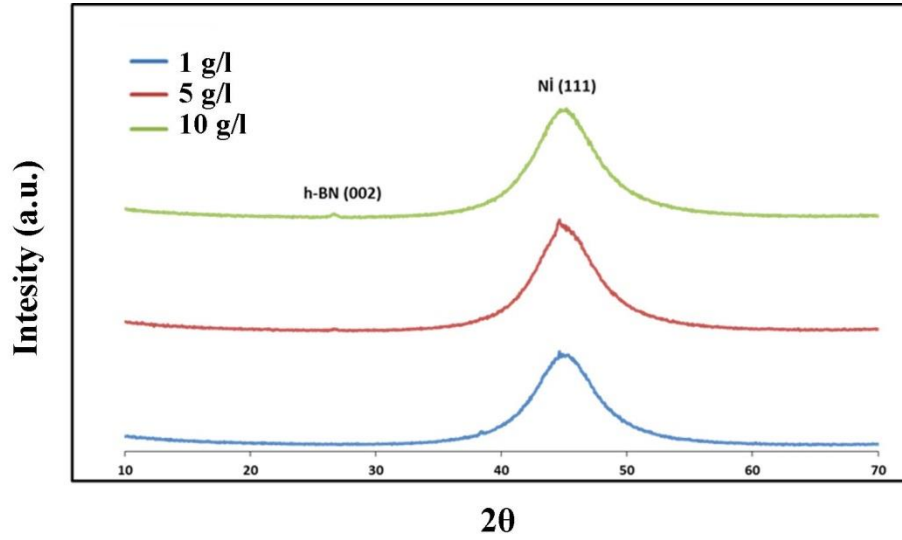
Isıl işlemlenmiş kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ise aynı bileşimdeki ısıtılmış numunelere göre daha yüksektir. Tüm sonuçlar irdelendiğinde ısıtılmış 10 g/l’lik koşulun yüzey pürüzlülük değeri en yüksek tespit edilmiştir.

Çizelge 5. 12 Kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Koşul	Ortalama Rp (nm)	Ortalama Rv (nm)	Ortalama Rz (nm)	Ortalama Ra (nm)
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l)	2495	1848	4344	253
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l)	2018	2499	4517	302
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l)	2747	2473	5220	368
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıl işlem	2445	1654	4099	282
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıl işlem	2776	1549	4325	388
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıl işlem	2336	1955	4291	414

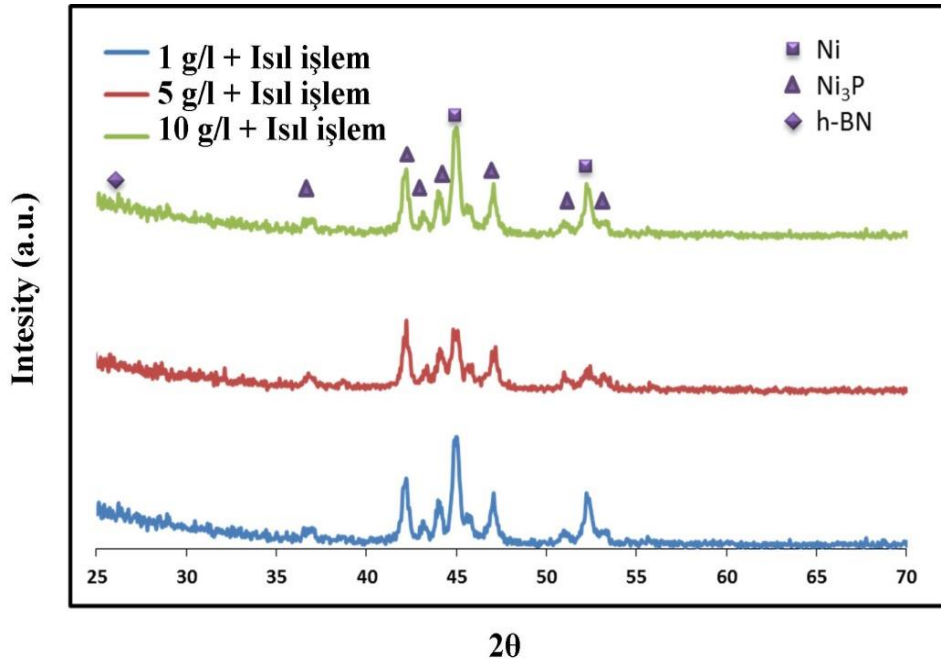
5.2.2.3 XRD Analizleri

Kompozit kaplamaların XRD analizleri Şekil 5.67’de verilmiştir. Ni-P kaplamanın XRD grafikleri ile benzer karakteristikte olan bu grafiklerde fazladan h-BN piki de bulunmaktadır [37,38]. 5 ve 10 g/l’lik kompozit kaplamaların grafiklerinde daha belirgin olan bu pik 1 g/l bileşime sahip olan numunenin grafiğinde belirgin değildir.



Şekil 5. 67 AO ve YA işlemleri yapıp kompozit kaplanmış numunelere (1, 5 ve 10 g/l) ait XRD grafikleri

Isıl işlem yapılmış farklı bileşimdeki kompozit kaplamalara uygulanan XRD analizleri sonucunda elde edilen grafikler Şekil 5.68’de verilmiştir. Kompozit kaplamalara yapılan ısıt işlem öncesinde baskın amorf fazın yanında Ni_3P fazlarının da bulunduğu grafikler elde edilmiştir. Bu faz dönüşümleri Ni-P kaplamada olduğu gibi kompozit kaplamalarda da ısıt işlem deneylerinin başarılı olduğunun göstergesidir. Isıl işlem öncesi kompozit kaplamada elde edilen h-BN çok belirgin olmamakla beraber ısıt işlem sonrasında da tespit edilmiştir (XRD referans kart no: 00-034-0421).



Şekil 5. 68 Isıl işlemlili kompozit kaplanmış numunelere ait XRD grafikleri

5.2.2.4 Sertlik Deneyleri

Kompozit kaplamaların ölçülen sertlik değerleri Çizelge 5.13’de verilmiştir. h-BN miktarı arttıkça kaplamanın sertlik değerinin de arttığı görülmektedir. Literatürde farklı cins (ZrO_2 , TiO_2 vb.) parçacık takviyeli kompozit kaplamalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [25,36,41,149]. Bazı çalışmalarda [37,38,150] ise Ni-P kaplamaya takviye olarak h-BN ve WS_2 (tungsten sülfür) ilave edilmiş ve sertlikte azalma tespit edilmiştir. Araştırmacılar, Ni-P kaplamaya göre kompozit kaplamadaki sertlikteki azalmanın nedenini h-BN parçacıklarının yumuşak yapısına dayandırmışlardır. Yapılan bu çalışmada ise kompozit kaplamalarda Ni-P kaplamalara göre fosfor miktarında artış meydana gelmiştir. Çözeltiye ilave edilen parçacık miktarı arttıkça kaplamanın fosfor miktarı gibi sertlik değerleri de yükselmiştir.

Ayrıca yapılan ısıtma işlem sonucu matris malzemesinde meydana gelen faz dönüşümleri sayesinde sertlik değerleri, ısıtma işlemleri numunelere göre daha yüksek değerlerdedir. En yüksek sertlik değeri AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıtma işlem koşuluna ait olup 1015 $HV_{0,05}$ ’dir.

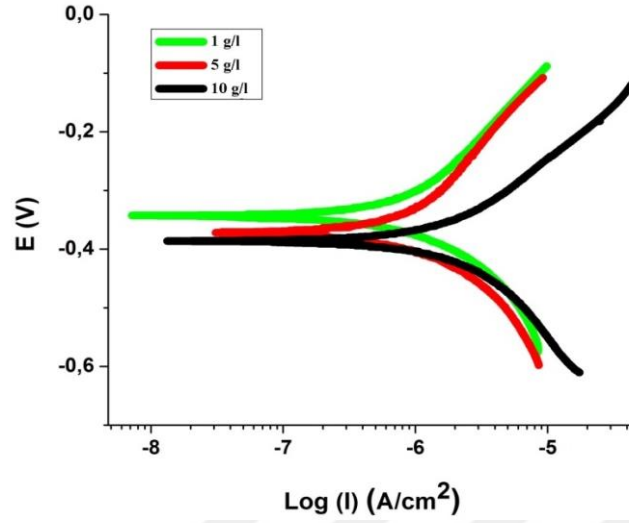
Çizelge 5. 13 Kompozit kaplamaya ait sertlik değerleri

Koşul	Sertlik değeri ($HV_{0,05}$)
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l)	543
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l)	571
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l)	658
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıtma işlem	919
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıtma işlem	968
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıtma işlem	1015

5.2.2.5 Elektrokimyasal Deneyler

Ni-P kaplama çözeltisine farklı miktarda h-BN (1, 5 ve 10 g/l) parçacıkları ilave edilerek AA1050 yüzeyinde üretilen Ni-P matrisli kompozit kaplamalara elektrokimyasal deneyler yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler, Ni-P kaplamalara uygulanan koşullarda gerçekleştirilmiştir (Bölüm 5.2.1.5). Deney sonuçları, polarizasyon deney sonuçları ve

EIS deney sonuçları şeklinde verilerek değerlendirilmiştir. Kompozit kaplamalara ait polarizasyon eğrileri Şekil 5.69’da verilmiştir.



Şekil 5. 69 Farklı miktarda h-BN ilaveli kompozit kaplı numunelere ait polarizasyon eğrileri

Farklı miktarda h-BN ilaveli kompozit kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonrasında elde edilen veriler yardımı ile korozyon hızları hesaplanmış ve bu koşulların elektrokimyasal verileri karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.14).

Çizelge 5. 14 Farklı koşullardaki kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler

Koşul	OCP (V)	E _{kor} (V)	I _{kor} (µA/cm ²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
Kompozit kaplama (1 g/l)	-0,33	-0,34	0,31	0,034
Kompozit kaplama (5 g/l)	-0,35	-0,37	0,35	0,038
Kompozit kaplama (10 g/l)	-0,36	-0,38	0,62	0,067

Polarizasyon eğrileri ve Çizelge 5.14 incelendiğinde, kompozit kaplamaların E_{kor} değerlerinin Ni-P kaplamalara göre daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum, kompozit kaplamalarda, h-BN tozlarının Ni-P kaplamalar içinde homojen dağılılabilmesi için yüzey aktifleştirici madde kullanılmış olması olabilir. Yüzey aktifleştirici madde ilavesi, kaplamanın ve pasif tabakanın bileşimini ve yapısını değiştirmiş olabilir. Nitekim kaplama işlemi sırasında yüzey aktifleştirici madde ilaveli tozların banyoya katılımı sırasında banyonun renginin değiştiği gözlenmiştir.

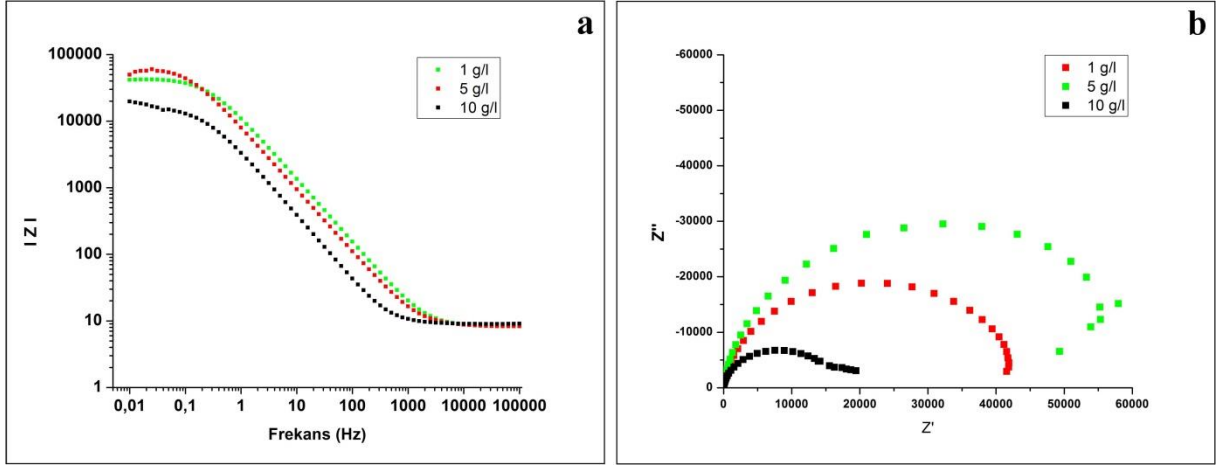
Kompozit kaplamalar kendi içinde değerlendirildiğinde, artan parçacık miktarı ile E_{kor} değerlerinin değişmediği görülmektedir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde 1 g/l ve 5 g/l h-BN içeren kompozit kaplamaların, Ni-P ve kompozit kaplamalar arasında en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. En yüksek korozyon ise 10 g/l h-BN içeren kompozit kaplamalarda meydana gelmiştir (Çizelge 5.14).

Literatürde, farklı parçacık (SiO_2 , Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 ve h-BN) ilaveleri ile yapılan çalışmalarda [26,28,31,36,38,135] kompozit kaplamaların korozyon direncinin Ni-P kaplamalara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. İlave edilen parçacıkların korozyon direncinin yüksek olması ve fiziksel bir bariyer tabakası oluşturarak korozyona karşı direnç göstermesi bu artışta önemli rol oynamaktadır. Burada kaplama içerisindeki parçacıklar koroziv ortamın ana matrisle temas ettiği alanı azaltıp korozyon direncinin gelişmesine katkı sağlamışlardır [38,135,151,152]. Buna karşı bazı araştırmacılar [25,153], parçacık ilavesi ile korozyon direncinin düştüğünü öne sürmektedirler. Bu durumu, parçacıkların topaklanması ile aktif metalik alanın azalmasına ve parçacıkların pasif tabakanın oluşumuna zarar verme ihtimaline dayandırmaktadırlar.

Kompozit kaplamanın yüksek korozyon direncine sahip olmasını açıklayan mekanizma Ni-P kaplamadaki en güvenilir mekanizma olan alaşım-çözelti arayüzünde fosforca zengin film oluşması esasına dayanan mekanizmadır [2,31,72,121,131,133,136,143–145,154].

Kompozit kaplamalara ait korozyon hızları incelendiğinde birbirlerine yakın değerlerin elde edildiği gözlemlenmektedir. Ancak artan parçacık miktarına bağlı olarak korozyon hızlarında küçük değerlerde de olsa bir artış söz konusudur. Bu durumu bazı araştırmacılar [24,25], yüksek bileşimlerde ilave edilen parçacıkların topaklanmasına bağlarken diğer araştırmacılar [26,29], bu durumun aksini rapor etmişlerdir.

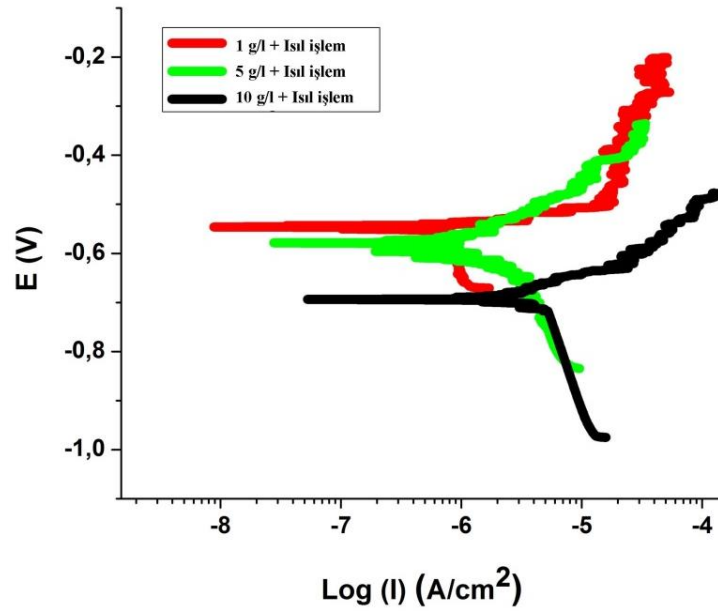
Kompozit kaplamaların (1, 5 ve 10 g/l h-BN) EIS deneyleri sonunda elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri Şekil 5.70’de, EIS verileri ise Çizelge 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5. 70 Kompozit kaplanmış numunelere ait Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri

Kompozit kaplamalar içinde yüksek korozyon hızının belirlendiği 10 g/l'lik numunelerin bu davranışı, Bode eğrilerinde düşük direnç değeri ve Nyquist eğrilerinde en dar çaplı eğri ile de doğrulanmaktadır (Şekil 5.70). Kompozit kaplama yapılmış numunelere ait elektrokimyasal veriler incelendiğinde çözeltideki parçacık miktarı arttıkça R_{ct} değerlerinin azalması, yüzey tabakasının iletkenliğinin artması, yani korozyonun hızlandığının ifadesidir (Çizelge 5.15).

Isıl işlem yapılmış kompozit kaplamaların korozyon deneylerinde elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.71'de verilmiştir. Bu koşullara ait hesaplanan korozyon hızları ve elektrokimyasal veriler ise Çizelge 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5. 71 Isıl işlemli kompozit kaplamaların polarizasyon eğrileri

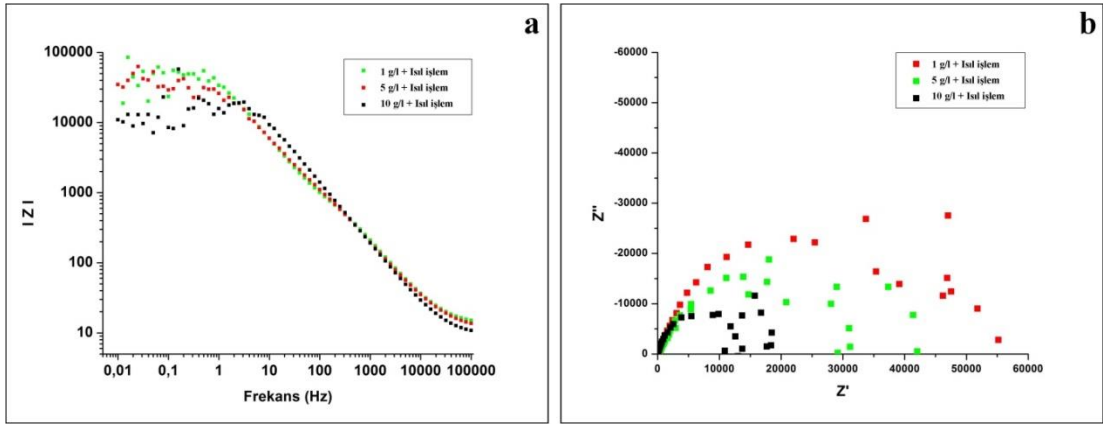
Çizelge 5. 15 Isıl işlemli kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler

Koşul	OCP (V)	E _{kor} (V)	I _{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıl işlem	-0,75	-0,54	0,37	0,040
Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıl işlem	-0,65	-0,57	0,52	0,056
Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıl işlem	-0,72	-0,69	2,08	0,225

Kompozit kaplamalara ısıtıl işlem uygulaması, E_{kor} değerlerini daha aktif değerlere kaydırmış, yüzey aktifleştirici maddenin etkisini ortadan kaldırmıştır. Çizelge 5.15’de korozyon hızı değerleri 1 g/l numunelerinde ısıtıl işlemle önemli ölçüde değişmezken, 10 g/l h-BN içeren kompozit kaplamada en yüksek değere (0,225 mm/yıl) ulaşmıştır. Anodik polarizasyon eğrilerinde 1 g/l ve 5 g/l’lik numunelerinde pasifleşme eğilimi tespit edilirken 10 g/l’lik numunede pasifleşme olmayıp sürekli bir artış olduğu görülmektedir. Bu da yüzeyin korozyona açık olduğunu ifade etmektedir.

Kompozit kaplamalara yapılan ısıtıl işlemin kaplamanın korozyon direncini azalttığı görülmektedir. Bu azalmayı bazı araştırmacılar [40,142] faz dönüşümü sırasında parçacıkların mikroçatlak ve porozite oluşumunu kolaylaştırmasına dayandırmışlardır. Bu çalışmada ise yapılan SEM incelemelerinde, kaplamada porozite ve/veya mikroçatlaklar tespit edilememiştir. XRD analizleri ile faz dönüşümünün olduğu ve amorf yapının kristalin yapıya değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 5.67). Bunun yanında EDS analizleri sonucunda ısıtıl işlem sonrası yapıda fosfor miktarında düşme belirlenmiştir. Kompozit kaplamadaki fosfor miktarındaki bu düşüş, ısıtıl işlemli kaplamaların korozyon direncinin zayıflamasına neden olmaktadır.

Isıl işlem yapılmış kompozit kaplamaların (1, 5 ve 10 g/l h-BN) ısıtıl işlem sonrasına ait Bode ve Nyquist eğrileri Şekil 5.72’de, Şekil 5.57’deki eşdeğer devreyi kullanarak elde edilen elektrokimyasal veriler ise Çizelge 5.16’da verilmiştir.



Şekil 5. 72 Isıl işlemlili kompozit kaplamaların Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri

Çizelge 5. 16 Isıl işlemsiz ve işlemlili kompozit kaplamaya ait EIS verileri

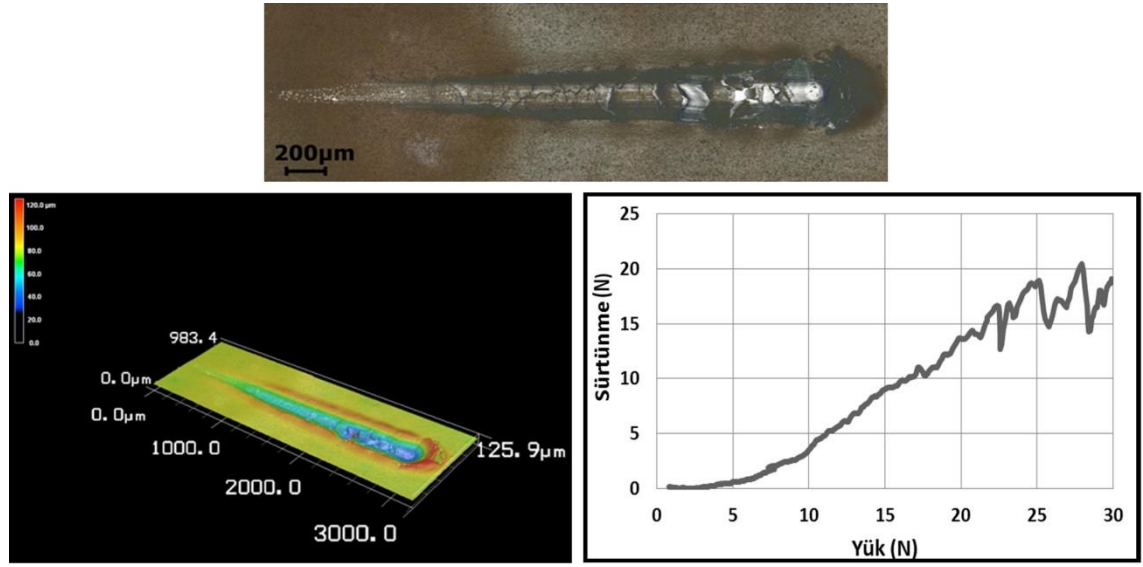
Koşul	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE-T ($\mu F.cm^{-2}$)	n	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)
Kompozit kaplama (1 g/l)	8,12	16,91	0,90	43,51
Kompozit kaplama (5 g/l)	8,26	24,38	0,94	60,17
Kompozit kaplama (10 g/l)	8,95	56,49	0,93	15,46
Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıl işlem	14,83	3,91	0,84	60,98
Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıl işlem	12,87	4,49	0,82	38,05
Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıl işlem	9,86	1,76	0,91	19,32

Kompozit kaplamalara yapılan ısı işlemleri, çözelti direnç değerlerinde artışa neden olmuştur. Bu durum Bode eğrilerindeki (Şekil 5.70-a ve Şekil 5.72-a) yüksek frekans değerlerinde de gözlemlenmektedir. Kompozit kaplanmış numunelerin Nyquist eğrileri incelendiğinde potansiyodinamik deney sonuçları ile benzer sonuçlar tespit edilmiştir. Isıl işlemlili kompozit kaplamalarda en iyi korozyon değerine Bode eğrilerinde yüksek direnç değeri elde edilen ve Nyquist eğrilerinde ise en geniş eğri çapına sahip olan 1 g/l'lik numuneye ait olduğu görülmektedir (Şekil 5.72).

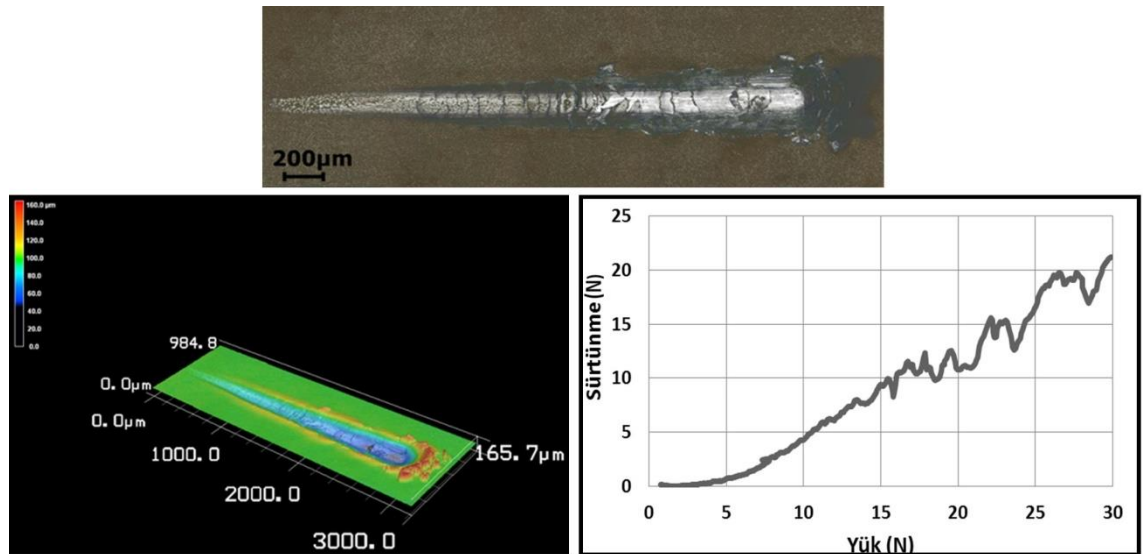
Isıl işlemlili kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler incelendiğinde en düşük CPE-T değerine 10 g/l'lik kaplamada elde edilmiştir (Çizelge 5.16). Ayrıca ısı işlemlili kompozit kaplamalarda R_{ct} değeri artan parçacık miktarı ile azalmaktadır. Bu durum artan parçacık miktarı ile korozyon direncinin azalma eğilimine girdiğini göstermektedir [149]. Buna ilave olarak yapılan ısı işlemleri ile beraber n değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Bu azalma kaplamaların porozite miktarında artışın göstergesidir.

5.2.2.6 Yapışma Deneyleri

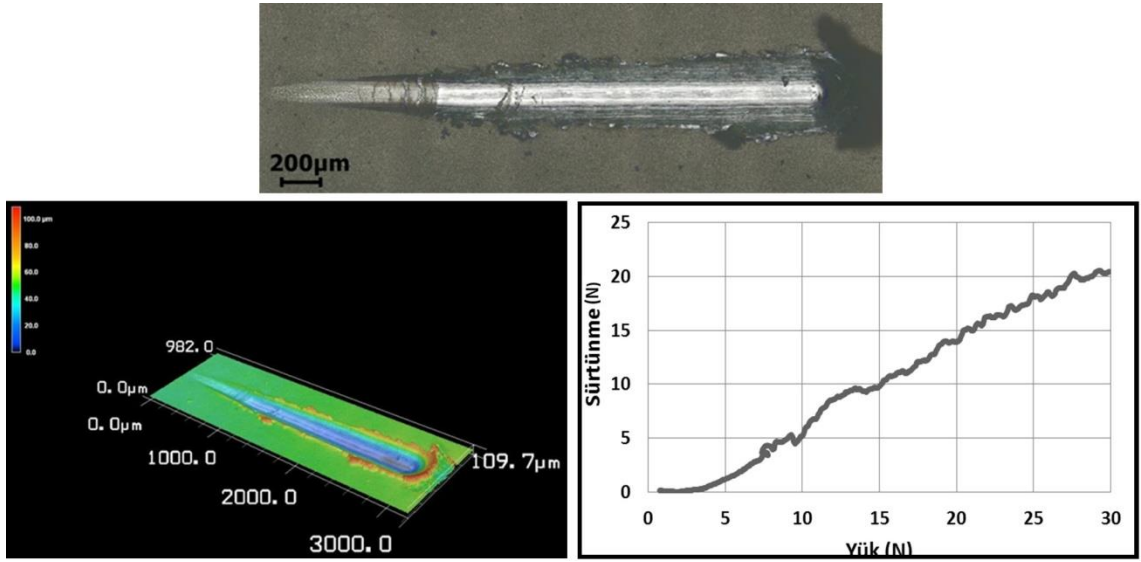
Kompozit kaplamaların yapışma deneyleri de Ni-P kaplanmış numunelerle aynı koşullarda yapılmıştır. Deneyler üç farklı h-BN bileşimi olan 1, 5 ve 10 g/l'lik koşullarda ve bu numunelerin ısıtılmış hallerinde gerçekleştirilmiştir. Yapışma deneylerinden sonra elde edilen KLM yüzey görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafikleri Şekil 5.73-5.78'de verilmiştir. Kompozit kaplamadan önce bütün numuneler AO ve YA işlemlerine tabi tutulmuştur. Isıl işlemler, bu çalışmadaki tüm ısıtma deneyleri gibi 400°C'de ve 1 sa süre ile gerçekleştirilmiştir.



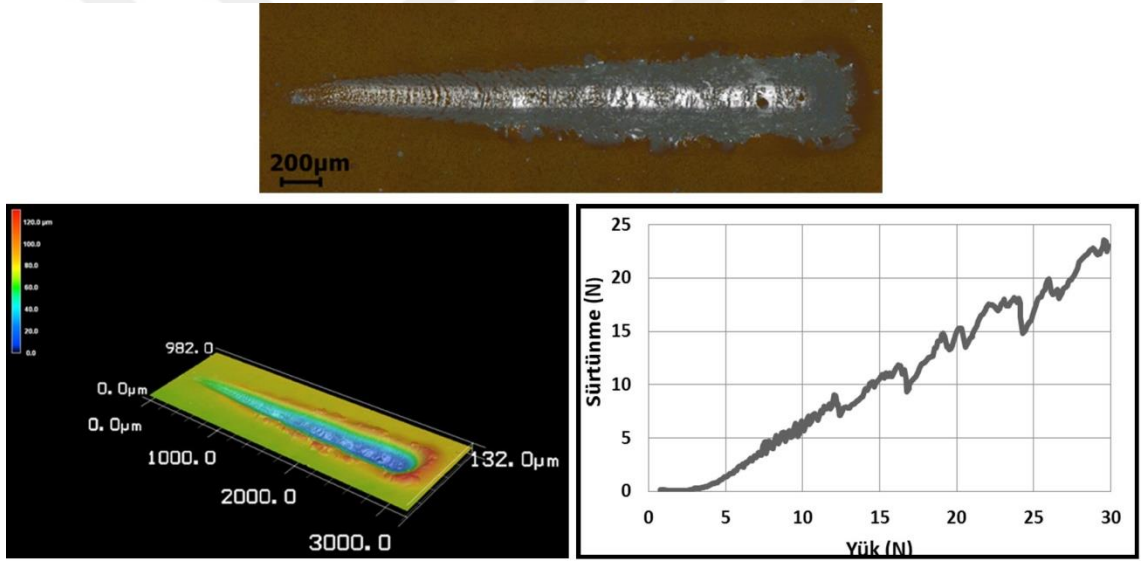
Şekil 5. 73 Kompozit kaplanmış (1 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



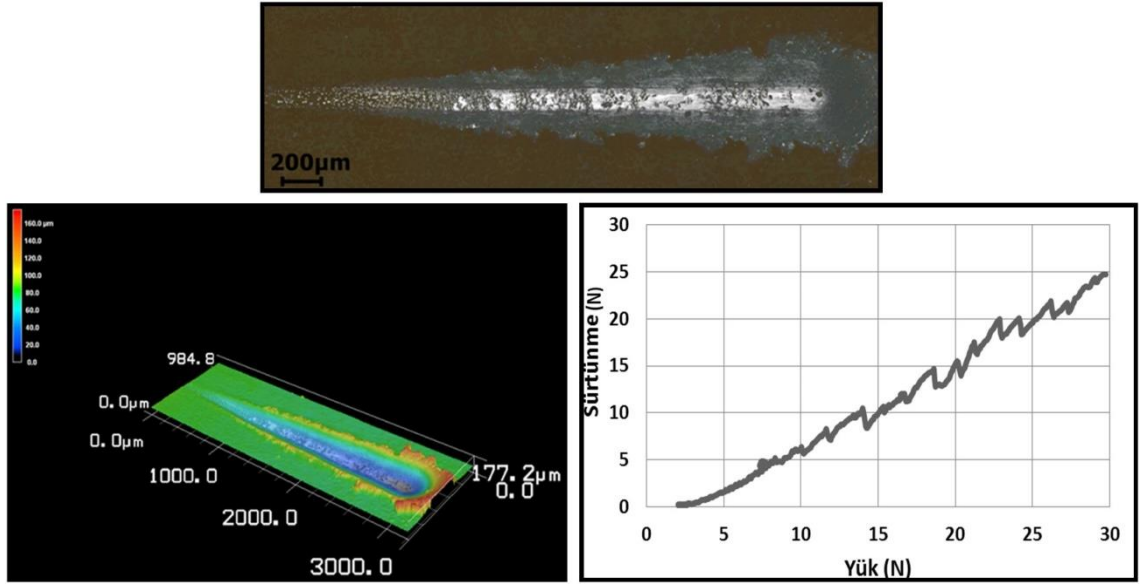
Şekil 5. 74 Kompozit kaplanmış (5 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



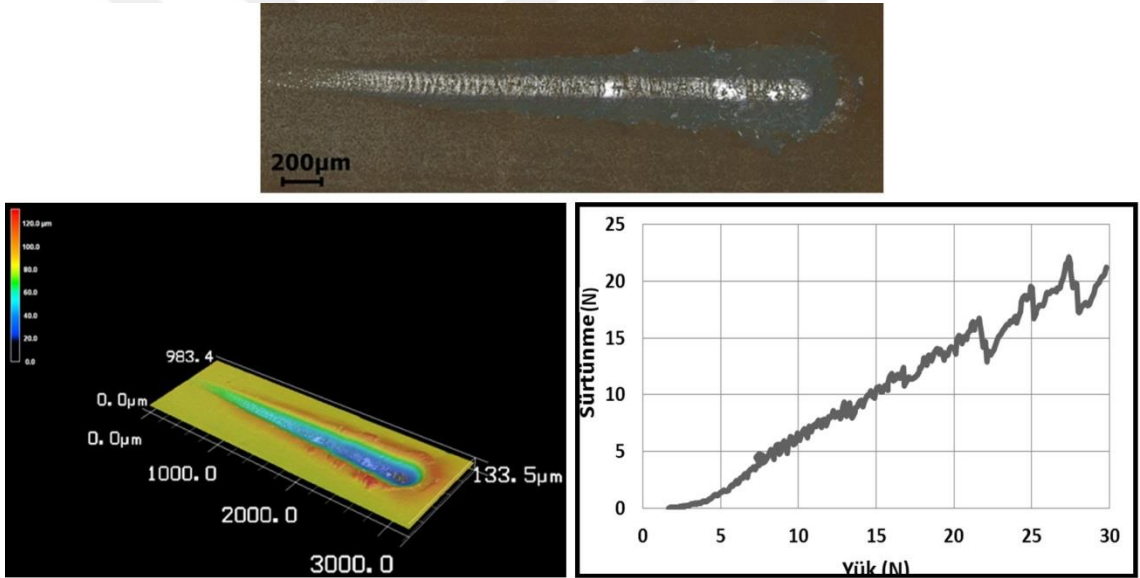
Şekil 5. 75 Kompozit kaplanmış (10 g/l) numuneye ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



Şekil 5. 76 Isıl işlemlili kompozit kaplamaya (1 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği



Şekil 5. 77 Isıl işlemlili kompozit kaplamaya (5 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği

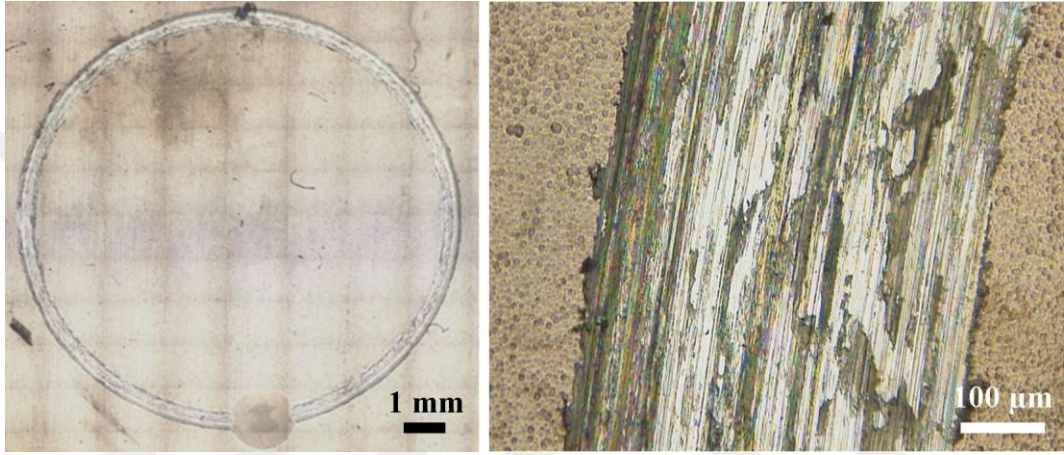


Şekil 5. 78 Isıl işlemlili kompozit kaplamaya (10 g/l) ait yapışma deneyi sonrası KLM görüntüleri ve sürtünme-yük miktarı grafiği

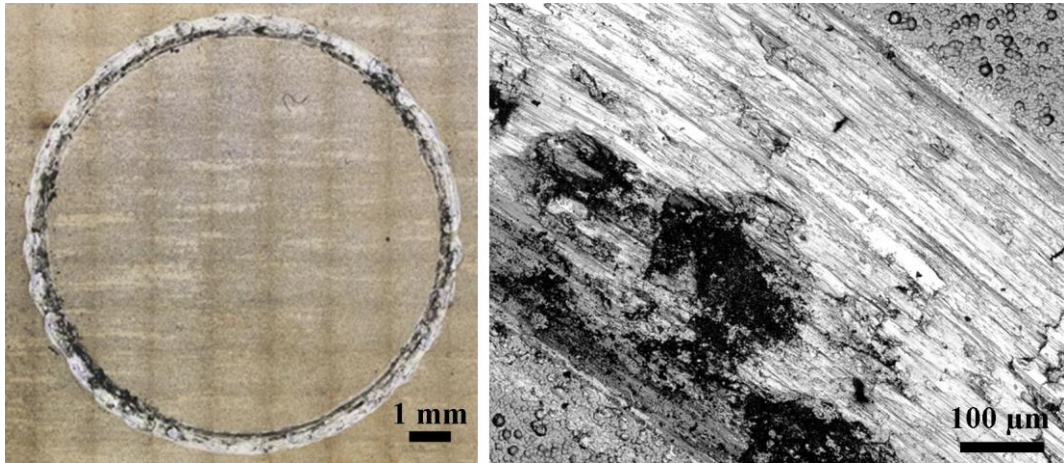
AO ve YA işlemleri uygulanmış altlıklar üzerine yapılan kompozit kaplamaların yapışma deney sonuçları incelendiğinde herhangi bir işlem yapılmamış altlık üzerine yapılan Ni-P kaplamaya göre daha iyi yapışma özelliğine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, yapılan ön işlemlerin kompozit kaplamaların yapışma özelliklerini geliştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Ancak yapışma deney sisteminin sınırlamalarından dolayı farklı bileşimlerdeki ısılsız ve işlemlili kompozit kaplamaları karşılaştırmak mümkün olmamaktadır.

5.2.2.7 Aşınma Deneyleri

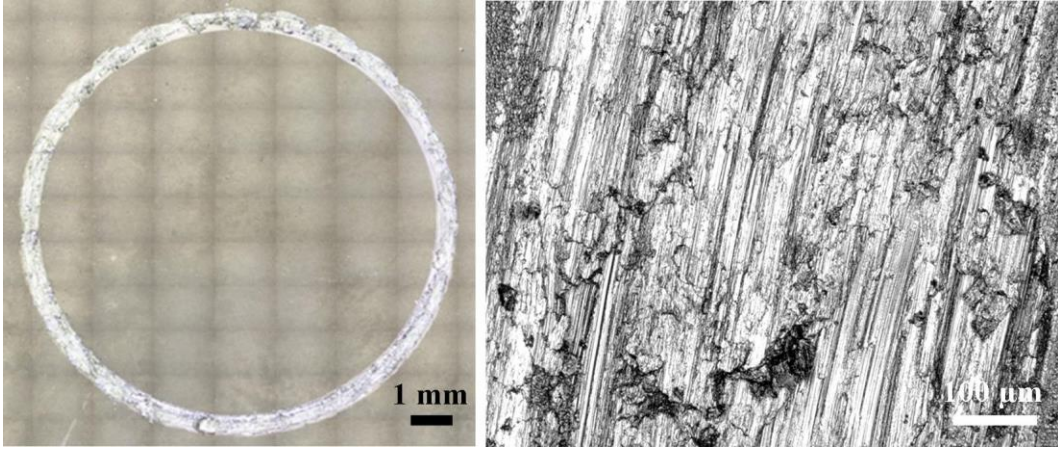
Kompozit kaplamaların aşınma deneyleri, Ni-P kaplanmış numunelerle aynı koşullarda yapılmıştır. Deneyler 3 farklı h-BN bileşimi olan 1, 5 ve 10 g/l olan kompozit kaplama koşullarında ve bu numunelerin ısıt işlemleri hallerinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneylerinden sonra elde edilen KLM yüzey görüntüleri Şekil 5.79-5.84’de verilmiştir. Kompozit kaplamadan önce bütün numuneler AO ve YA işleme tabi tutulmuştur. Çizelge 5.17’de kompozit kaplamaların aşınma deneylerine ait elde edilen veriler verilmiştir.



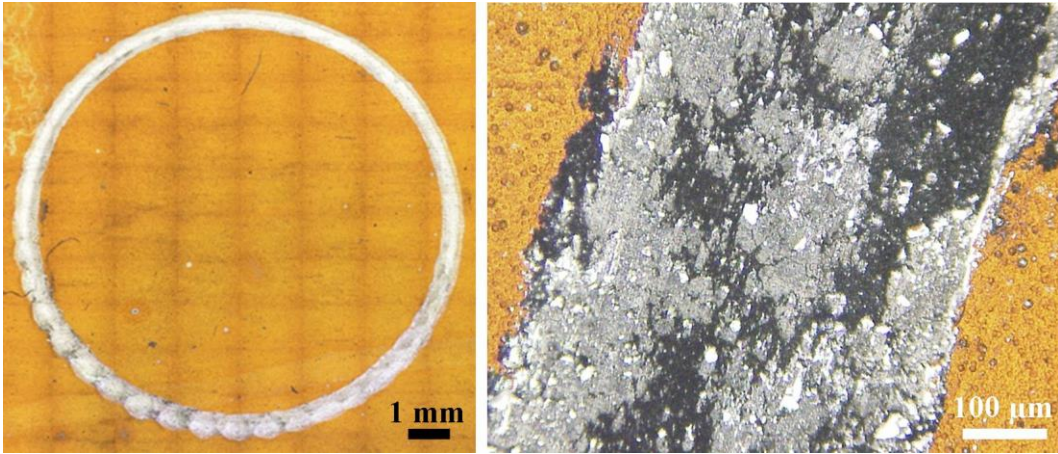
Şekil 5. 79 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri



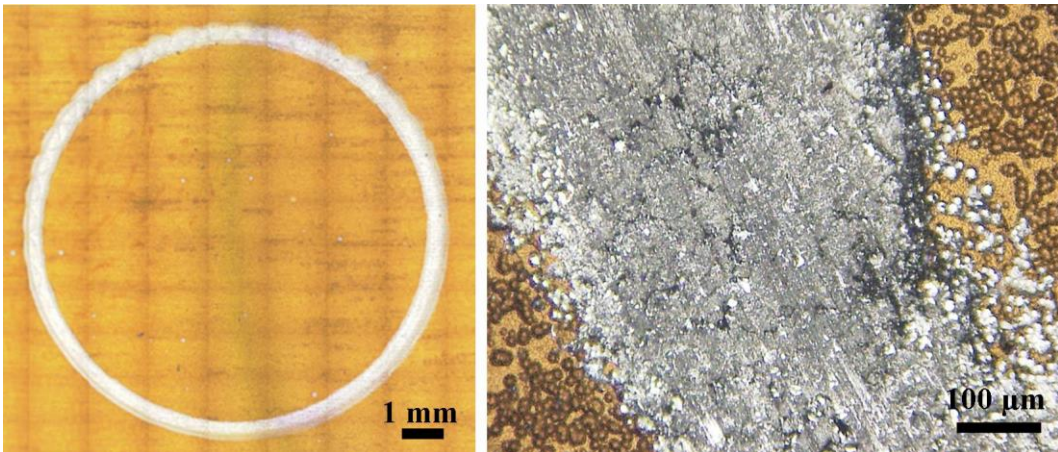
Şekil 5. 80 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri



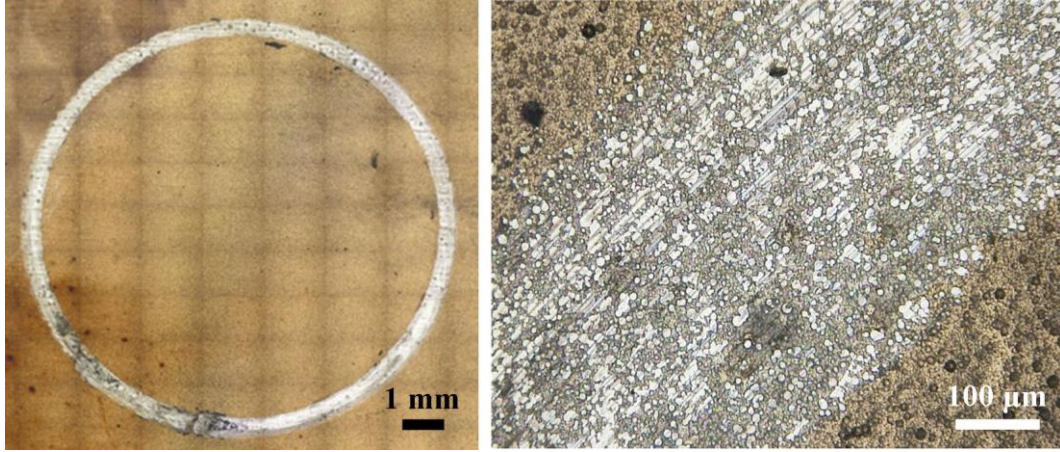
Şekil 5. 81 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapılan numuneye ait aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri



Şekil 5. 82 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapıldıktan sonra ısıtıl işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri



Şekil 5. 83 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapıldıktan sonra ısıtıl işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri



Şekil 5. 84 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapıldıktan sonra ısıtıl işlem yapılmış numunenin aşınma deneyi sonrası yüzey KLM görüntüleri

Çizelge 5. 17 Kompozit kaplamalara ait aşınma deney verileri

Koşul	Tabaka kalkma süresi (sn)	Bir sn'deki aşınan miktar ($\mu\text{m}^3/\text{sn}$)	Sürtünme katsayısı	Katedilen mesafe (m)	Aşınma faktörü, k ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l)	10800	9,9	0,63	572	$3,36 \times 10^{-5}$
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l)	4000	53,2	0,85	212	$2,11 \times 10^{-4}$
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l)	1000	715,8	0,90	53	$2,69 \times 10^{-3}$
AO + YA + Kompozit kaplama (1 g/l) + Isıl işlem	3100	71,7	0,60	164	$2,71 \times 10^{-4}$
AO + YA + Kompozit kaplama (5 g/l) + Isıl işlem	2400	69,6	0,58	127	$2,62 \times 10^{-4}$
AO + YA + Kompozit kaplama (10 g/l) + Isıl işlem	9600	8,7	0,58	509	$3,28 \times 10^{-5}$

Kompozit kaplamaların aşınma direncinin, parçacık miktarı artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. 1 g/l'lik numunenin aşınma oranının AO ve YA işlemi yapılan Ni-P kaplamaninkine yakın değerlerde çıkması, bu bileşimin aşınma direncini arttırmada yeterli olmadığını göstermektedir. Elde edilen k değerleri dikkate alındığında 10 g/l'lik kompozit kaplama dışındaki tüm koşullar birçok mühendislik uygulaması için tavsiye edilen değerlerdedir [22]. 10 g/l'lik kompozit kaplamanın ise k değeri $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ 'den büyük olduğu için bu koşuldaki kaplamanın aşınma direnci kabul edilemez değerdedir.

Kompozit kaplamalarda, artan parçacık miktarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Leon vd. [20], artan yüzey pürüzlülüğünün aşınma direncini olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir. Kompozit kaplamalardaki aşınma direncinin azalma eğiliminde olmasının nedenlerinden biri de bu olabilir. Ancak bu çalışmada kullandığımız parçacık boyutunun ve yüzey pürüzlülük değerlerinin mikron altı değerlerde olduğu için yüzey pürüzlülüğü-aşınma arasındaki bu bağlantının sınırlı derecede olacağı açıktır [37]. Bunlara ilave olarak artan parçacık miktarı ile aşınma direncinin azalmasındaki etkenlerden biri parçacıkların topaklanması olabilir.

Elde edilen sürtünme katsayıları incelendiğinde ise çözeltiye ilave edilen parçacık miktarı arttıkça sürtünme katsayısının değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu duruma benzeyen durum literatürdeki bir çalışma [22] ile de tespit edilirken başka çalışmalarda [37,149,150] bunun aksi rapor edilmiştir. Wu vd. [99] yaptıkları çalışmada ise sürtünme katsayısı ilave edilen grafit ile düşürürken SiC ile artmıştır. Burada etkili olan değişken ilave edilen parçacığın cinsidir.

Literatürde bu çalışmaya benzer çalışmalar [20–23,37] bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalarda kullanılan kompozit kaplama koşulları (çözelti bileşimi, parçacık boyutu vb.), dolayısıyla elde edilen kaplama özellikleri farklıdır. Bunlarda, özellikle kaplama içerisine giren h-BN parçacık boyutu ve miktarları, yapılan çalışmadan oldukça farklıdır. Ayrıca bu çalışmaların tamamında yapılan çalışmadaki altlık malzemesinden farklı olarak ön işlemleri alüminyum yerine çelik altlıklar kullanılmıştır. Aşınma deney sistemi ve koşullarının da farklı olduğu bu çalışmalarda, kompozit kaplamalarda aşınma direncinin geliştiği tespit edilmiştir. Benzerliklerinin yanında özetlenen farklılarından dolayı aşınma özellikleri açısından yapılan çalışmayla, literatürdeki bu çalışmaları karşılaştırmak zor olmaktadır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Genel Sonuçlar

Yapılan çalışmada elde edilen genel sonuçlar, AO ve YA ön işlemleri, AO ön işlemleri Ni-P kaplama ve AO ön işlemleri kompozit kaplama olmak üzere üç başlık altında verilmiştir.

6.1.1 AO ve YA Ön İşlemleri

1. Yapılan EP işlemi ile AA1050 malzeme yüzeyi AO işlemine uygun hale getirilmiştir. Bu işlem ile yüzey pürüzlülük değeri düşürülmüş yüzey temizlenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan EP koşulları literatürde [59,103–107,155] saf alüminyuma uygulanmasına rağmen bu çalışmada AA1050 malzemesine uygulanmış AO işlemi için düzgün yüzeyler elde edilmiştir.
2. Parlatılan yüzeylere 2 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı gerilim değerleri olan 12, 15 ve 18 V'da AO işlemi uygulanmıştır. Farklı gerilim değerlerinde (12, 15 ve 18 V), 757, 3231 ve 6848 mC/cm² yük yoğunluklarında yapılan AO işlemleri ile üç farklı kalınlık değerine (411, 1751 ve 3753 nm) ulaşılmıştır. AO işleminde sabit yük yoğunluğunda farklı gerilim değerlerinde aynı kalınlıkta oksitler elde edilmiştir. Oksit kalınlığı ile yük yoğunluğu arasındaki doğrusal orantı literatürle örtüşmektedir [56,156].
3. Aynı yük yoğunluğunda farklı gerilim değerlerinde yapılan deneylerde, gerilim değerindeki farklılıkların yüzeyde herhangi bir değişim meydana getirmediği tespit edilmiştir. Ortalama por çapları birbirine yakın değerlerde çıkmıştır.

4. Nikel florür içeren çözeltilerde yapılan kısa süreli (30-240 sn) YA işlemleri, AO işlemine maruz kalan yüzeyleri, Ni-P kaplamaların daha iyi yapışmasını ve daha fazla birikmesini sağlayan altlıklar haline getirmiştir. Ni-P kaplamanın yüzeyde çekirdeklenmeye başlama süresi ve birikme hızı göz önünde bulundurularak, kaplama öncesi en uygun koşulların, 15 V'da 3231 mC/cm² yük yoğunluğunda yapılan AO işlemi ve sonrasında 2 dk YA işlemi olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.2 AO Ön İşlemlili Ni-P Kaplama

1. Uygun koşullarda hazırlanan altlıklar üzerine, sodyum hipofosfit (22 g/l), nikel sülfat (27 g/l), laktik asit (27 g/l), propiyonik asit (2,2 g/l) ve tiyoüre (1 mg/l) içeren çözeltide (pH: 4,4-4,8), 85°C sıcaklıkta ve 1 sa Ni-P kaplama yapılmıştır. Literatürde bazı çalışmalarda [13,139,146,157] benzer çözeltiler kullanılmasına rağmen, gerek bileşim gerekse kaplama koşulları bu çalışmaya özgündür. Ni-P kaplamanın altındaki yüzeyi aktifleştirilmiş oksit tabakasından dolayı yapı çok katlı bir yapıya sahip olmuştur.
2. Ni-P kaplamaların fosfor miktarı (%14,1), yüksek fosforlu Ni-P kaplama sınırları içerisinde elde edilmiştir. Literatürde farklı çözeltilerde yapılan Ni-P kaplamalar genellikle bu çalışmadaki fosfor miktarından düşük değerlerdedir.
3. AO işlemi sonrasında elde edilen oksit tabakasının üzerine YA işlemsiz ve işlemlili olarak Ni-P kaplanmıştır. Bu iki farklı altlık koşuluna sahip kaplamaların mikrotom yöntemi ile yapılan enine kesit incelemeleri dikkate alındığında, oksit tabakaların iki farklı numunede birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. YA işlemlili numunede oksit tabakası sürekli ince bir film halindeyken YA işlemsiz koşulda oksit tabakasının sürekliliğinin bozulduğu tespit edilmiştir. Bu durum YA işlemlili kaplamanın yapışma ve aşınma özelliklerini geliştirmiştir. Bu çalışmanın öncelikli hedeflerinden olan aşınma direncinin artırılması ve kaplamanın altlığa yapışmasının geliştirilmesi yapılan YA işlemi ile elde edilmiştir.
4. Ni-P kaplamalar, belirlenen koşullarda üretilen altlıklara yaklaşık 18 µm/sa birikme hızıyla kaplanmıştır. Yapılan mikroskobik incelemelerde kaplama yapısının, klasik Ni-P kaplama yapısı olan nodüler karnabahar yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

5. AO ve YA işlemleri yapıldıktan sonra Ni-P kaplanan numunelerin, herhangi bir işlem yapılmamış altlığa uygulanan Ni-P kaplamalara göre yapışmasının iyi (çizik testi sonrasındaki KLM yüzey görüntülerine göre) olduğu ve kaplamada pul pul dökülme olmadığı gözlemlenmiştir. Yalnız AO işlemi uygulanıp Ni-P kaplanan ve AO + YA işlemlerine tabi tutulup Ni-P kaplanan numuneler karşılaştırıldığında ise çizik testi sonrasındaki ilk büyük çatlağın daha yüksek yüklerde olduğu, başka bir anlatımla yapışmasının daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
6. Ni-P kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisinde yapılan korozyon deneylerinde, akım yoğunlukları AA1050 alaşımına göre yüksek çıkmasına rağmen anodik polarizasyon eğrilerinde pasifleşme eğilimi başlamıştır.
7. Ön işlemler (AO ve YA işlemleri) sonrası Ni-P kaplanan numunenin aşınma direnci, herhangi bir işlem yapılmadan Ni-P kaplanan numunelere göre yüksektir. Bunun nedeni, ön işlemler sayesinde altlık ile kaplama arasında elde edilen yüksek yapışma özelliğidir.
8. Ni-P kaplamaların yüzey pürüzlülükleri, AO ve YA işlemlerine bağlı olarak değişmemiş, kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri aynı kalmıştır.
9. Ni-P kaplamalara 400°C'de 1 sa sürede yapılan ısıtıl işlem, amorf yapıyı kristalin yapıya dönüştürmüştür. Isıtıl işlem sonucunda kaplamanın fosfor miktarı azalmış (%8,8), sertliği (889 HV_{0,05}) artmıştır. Kristalin yapının %3,5 NaCl çözeltisi içinde pasifleşmesi nedeniyle korozyon direncinin amorf yapıya göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.
10. Ön işlemler uygulandıktan sonra Ni-P kaplanan numunelere yapılan ısıtıl işlem aşınma direncini düşürmüştür. Aşınma deneylerinde pin-on-disk yöntemin kullanıldığı bu çalışmada, ısıtıl işlemli kaplamaların aşınma direnci ısıtıl işlemsizlere göre düşük çıkmıştır. Literatürde bazı araştırmacıların aşınma direncini yüksek bulmalarının nedeninin aşınma sistemi ve kullanılan yük ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.3 AO Ön İşlemlili Kompozit Kaplama

1. Nikel matrisli h-BN takviyeli kompozit kaplamalar, 15V-Q3231 koşulunda AO işlemlili ve 2 dk YA işlemlili uygulanmış altlık üzerine uygulanmıştır. Kompozit kaplamalar, yapılan çalışmada kullanılan Ni-P çözeltisine farklı miktarlarda (1, 5 ve 10 g/l) 0,5 µm boyutlu h-BN parçacıkları ilave ederek yapılmıştır. Parçacık yüzeylerini daha fazla aktifleştirmek ve topaklanmadan kaçınmak için kompozit kaplama çözeltisine yüzey aktifleştirici madde olarak SDS (1 g/l) ilave edilmiştir. Yapılan inceleme ve hesaplamaların ardından kaplama içerisine giren hacimce h-BN miktarları, 1 g/l h-BN ilave edilen numune için %0,94, 5 g/l numune için %4,34 ve 10 g/l numune için ise %7,56'dır.
2. Parçacık (h-BN) ilavesi Ni-P kaplamaların sertliğini arttırmış ve en yüksek değeri 10 g/l ilaveli numunede 658 HV_{0,05} bulunmuştur. Bazı araştırmacılar [37,38] ön işlemlisiz çelik altlıklar üzerine yaptıkları h-BN takviyeli nikel matrisli kompozit kaplamaların sertliğini, Ni-P kaplamalara göre daha düşük elde etmiş, bunun nedeninin h-BN parçacıkların yumuşak doğasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.
3. Farklı parçacık miktarındaki ilavelerle yapılan kompozit kaplama koşullarına ait korozyon hızları, h-BN ilave edilmemiş Ni-P kaplamaların korozyon hızına (1,078 mm/yıl) göre düşük seviyelerdedir. En düşük korozyon hızı 1 g/l h-BN parçacık içeren numunede elde edilmiştir (0,034 mm/yıl). Araştırmacılar [38] h-BN (0,5-0,7 µm) ilave ederek farklı kompozit kaplama koşullarında yaptıkları kaplamalara NaCl (%3,5) çözeltisinde korozyon deneyleri sonucunda bu çalışmada olduğu gibi ilave edilen parçacık ile korozyon direncinin geliştirildiğini tespit etmişlerdir.
4. Yüzey aktifleştirici madde kullanılarak yapılan 1 sa süreli kompozit kaplamalarda h-BN parçacıklarının kaplama içerisinde homojen dağılmasına rağmen iyi bir aşınma davranışı için kullanılan miktarın yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun tespitinde, bu çalışmadan daha yüksek h-BN parçacığını kaplama içerisine sokabilen çalışmalarda [23,37,38] elde edilen yüksek aşınma dirençleri etkili olmuştur.

5. Kompozit kaplamalarda Ni-P kaplamalardaki gibi 400°C'de 1 sa sürede yapılan ısıt işlem, nikel matrisin amorf yapısını kristalin yapıya dönüştürmüştür. Isıt işlemsiz kaplamalara göre sertlik değerleri artmış ve en yüksek değere 10 g/l ilaveli numunede (1015 HV_{0,05}) ulaşılmıştır.
6. Kompozit kaplamalara yapılan ısıt işlemler Ni-P kaplamalara yapılan ısıt işlemlerin aksine, ısıt işlemsiz numunelere göre korozyon direncinde küçük miktarlarda da olsa azalmaya neden olmuştur. Ni-P kaplamalarda da gözlemlenen ısıt işlemin kaplamadaki fosfor miktarını azaltması, ısıt işlemlili kompozit kaplamalardaki korozyon direncindeki düşüşün nedenleri arasındadır.

6.2 Öneriler

1. Yapılan çalışmada belirlenen ve önerilen işlem prosedürleri, diğer alüminyum alaşımlarına ve AO işleminin yapılabildiği diğer metallere (Ti, Nb vb.) de uygulanabilme potansiyeline sahiptir.
2. Ni-P kaplamaların üniform kaplanması ve farklı malzeme gruplarını kaplayabilme özelliği, farklı alanlardaki uygulamalar için avantajlar sağlayabilir.
3. Yapılan çalışmadaki aşınma deney sistemi ve koşulları değiştirilerek kaplamaların aşınma özellikleri yeni koşullar altında tekrar incelenebilir.
4. Kompozit kaplama koşulları ve/veya kullanılan yüzey aktifleştirici madde değiştirilerek kaplama içerisine daha fazla h-BN parçacığının girmesi ile kompozit Ni-P kaplamaların aşınma özellikleri, literatürdeki değerler seviyesine yükseltilebilir.

- [1] Sudagar, J., Lian, J. ve Sha, W., (2013). "Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings - A Critical Review", Journal of Alloys and Compounds, 571:183-204.
- [2] Yin, Z. ve Chen, F., (2013). "Effect of Nickel Immersion Pretreatment on the Corrosion Performance of Electroless Deposited Ni-P Alloys on Aluminum", Surface and Coatings Technology, 228:34-40.
- [3] Sudagar, J., Venkateswarlu, K. ve Lian, J., (2010). "Dry Sliding Wear Properties of a 7075-T6 Aluminum Alloy Coated with Ni-P (h) in Different Pretreatment Conditions", Journal of Materials Engineering and Performance, 19(6):810-818.
- [4] Takacs, D., Sziraki, L., Török, T. I., Solyom, J., Gacsi, Z. ve Gal-Solymos, K., (2007). "Effects of Pre-treatments on the Corrosion Properties of Electroless Ni-P Layers Deposited on AlMg2 Alloy", Surface and Coatings Technology, 201(8):4526-4535.
- [5] Qin, W., (2011). "Microstructure and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coatings on 6061 Aluminum Alloys", Journal of Coatings Technology Research, 8(1):135-139.
- [6] Palaniappa, M. ve Seshadri, S. K., (2008). "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings", Wear, 265(5-6):735-740.
- [7] Lin, N., Zhou, P., Zou, J., Xie, F. ve Tang, B., (2015). "Wear and Corrosion Resistance of Electroless Plating Ni-P Coating on P110 Steel", Journal of Wuhan University of Technology, 30(3):622-625.
- [8] Yan, M., Ying, H. G. ve Ma, T. Y., (2008). "Improved Microhardness and Wear Resistance of the As-deposited Electroless Ni-P Coating", Surface and Coatings Technology, 202(24): 5909-5913.
- [9] Crobu, M., Scorciapino, A., Elsener, B. ve Rossi, A., (2008). "The Corrosion Resistance of Electroless Deposited Nano-crystalline Ni-P Alloys", Electrochimica Acta, 53(8):3364-3370.
- [10] Hu, R., Su, Y., Liu, H., Hsu, C.-I., Hou, K.-H., Ger, M.-D. ve Wang, G.-L., (2015). "Deposition Behaviour of Nickel Phosphorus Coating on Magnesium Alloy in a Weak Corrosive Electroless Nickel Plating Bath", Applied Surface Science, 357:555-560.

- [11] Li, Z. H., Chen, Z. Y., Liu, S. S., Zheng, F. ve Dai, A. G., (2008). "Corrosion and Wear Properties of Electroless Ni-P Plating Layer on AZ91D Magnesium Alloy", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(4):819-824.
- [12] Vitry, V., Sens, A., Kanta, A. F. ve Delaunois, F., (2012). "Wear and Corrosion Resistance of heat treated and As-plated Duplex NiP/NiB Coatings on 2024 Aluminum Alloys", Surface and Coatings Technology, 206(16):3421-3427.
- [13] Seifzadeh, D. ve Rajabalizadeh, Z., (2013). "Environmentally-Friendly Method for Electroless Ni-P Plating On Magnesium Alloy", Surface and Coatings Technology, 218(1):119-126.
- [14] Shirmohammadi Yazdi, S., Ashrafizadeh, F. ve Hakimizad, A., (2013). "Improving the Grain Structure and Adhesion of Ni-P Coating to 3004 Aluminum Substrate by Nanostructured Anodic Film Interlayer", Surface and Coatings Technology, 232:561-566.
- [15] Jha, H., Kikuchi, T., Sakairi, M. ve Takahashi, H., (2009). "Palladium Nanoparticle Seeded Electroless Metallization of Al/Al₂O₃ Surfaces", Materials Letters, 63(16):1451-1454.
- [16] Chen, W. X., Tu, J. P., Gan, H. Y., Xu, Z. D., Wang, Q. G., Lee, J. Y., Liu, Z. L. ve Zhang, X. B., (2002). "Electroless Preparation and Tribological Properties of Ni-P-Carbon Nanotube Composite Coatings Under Lubricated Condition", Surface and Coatings Technology, 160(1):68-73.
- [17] Balaraju, J. N., Kalavati ve Rajam, K. S., (2006). "Influence of Particle Size on the Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P-Al₂O₃ Composite Coatings", Surface And Coatings Technology, 200(12–13):3933-3941.
- [18] Zou, G., Cao, M., Lin, H., Jin, H., Kang, Y. ve Chen, Y., (2006). "Nickel Layer Deposition on SiC Nanoparticles by Simple Electroless Plating and Its Dielectric Behaviors", Powder Technology, 168(2):84-88.
- [19] Karthikeyan, S. ve Vijayaraghavan, L., (2015). "Influence of Nano Al₂O₃ Particles on The Adhesion, Hardness and Wear Resistance of Electroless NiP Coatings", International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, 4(2):106-110.
- [20] Leon, O. A., Staia, M. H. ve Hintermann, H. E., (2005). "Wear Mechanism of Ni-P-BN(h) Composite Autocatalytic Coatings", Surface and Coatings Technology, 200(5-6):1825-1829.
- [21] Leon, O. A., Staia, M. H. ve Hintermann, H. E., (1999). "Influence of the Heat Treatment on the Tribological Behavior of a Ni-P-BN(h) Autocatalytic Composite Coating", Surface and Coatings Technology, 120-121:641-645.
- [22] Leon, O. A., Staia, M. H. ve Hintermann, H. E., (1998). "Deposition of Ni-P-BN(h) Composite Autocatalytic Coatings", Surface and Coatings Technology, 108-109:461-465.
- [23] Leon, O. A., (2003). "High Temperature Wear of an Electroless Ni-P-BN(h) Composite Coating", Surface and Coatings Technology, 164: 578-584.
- [24] Hamdy, A. S., Shoeib, M. A., Hady, H. ve Abdel Salam, O. F., (2007). "Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Alloy Coatings Containing Tungsten or

- Nano-scattered Alumina Composite in 3.5% NaCl Solution", *Surface and Coatings Technology*, 202(1):162-171.
- [25] Zarebidaki, A. ve Allahkaram, S. R., (2011). "Corrosion Assessment of Electroless Nickel-phosphorous/nanosilicon Carbide Composite Coatings", *Micro and Nano Letters*, 6(11):937-940.
 - [26] Makkar, P. ve Vijaya, R. C. A., (2015). "Wear and Corrosion Characteristics of Alumina Dispersed Ni-P Nanocomposite Coating Developed by Electroless Technique", *J Mater Science*, 50:2813-2823.
 - [27] Huang, Y. S., Zeng, X. T., Hu, X. F. ve Liu, F. M., (2004). "Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings", *Electrochimica Acta*, 49(25): 4313-4319.
 - [28] Allahkaram, S. R., Nazari, M. H., Mamaghani, S. ve Zarebidaki, A., (2011). "Characterization and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P/nano-SiC coating Inside the CO₂ Containing Media in the Presence of Acetic Acid", *Materials and Design*, 32(2):750-755.
 - [29] Mohammadi, M. ve Ghorbani, M., (2011). "Wear and Corrosion Properties of Electroless Nickel Composite Coatings with PTFE and/or MoS₂ Particles", *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(4):527-533.
 - [30] Sharma, A. ve Singh, A. K., (2014). "Electroless Ni-P-PTFE-Al₂O₃ Dispersion Nanocomposite Coating for Corrosion and Wear Resistance", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(1):142-151.
 - [31] Rabizadeh, T. ve Allahkaram, S. R., (2011). "Corrosion Resistance Enhancement of Ni-P Electroless Coatings by Incorporation of Nano-SiO₂ Particles", *Materials and Design*, 32(1):133-38.
 - [32] Novak, M., Vojtech, D., Novak, P. ve Vitu, T., (2011). "Tribological Properties of Heat-treated Electroless Ni-P Coatings on AZ91 Alloy", *Applied Surface Science*, 257(23):9982-9985.
 - [33] Novak, M., Vojtech, D. ve Vitu, T., (2010). "Influence of Heat Treatment on Tribological Properties of Electroless Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ Coatings on Al-Si Casting Alloy", *Applied Surface Science*, 256(9):2956-2960.
 - [34] Islam, M., Azhar, M. R., Fredj, N., Burleigh, T. D., Oloyede, O. R., Almajid, A. A. ve Ismat Shah, S., (2015). "Influence of SiO₂ Nanoparticles on Hardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Coatings", *Surface and Coatings Technology*, 261:141-148.
 - [35] Islam, M., Azhar, M. R., Fredj, N. ve Burleigh, T. D., (2013). "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Indentation Studies of Pure and Composite Electroless Ni-P Coatings", *Surface and Coatings Technology*, 236:262-268.
 - [36] Shu, X., Wang, Y., Liu, C., Aljaafari, A. ve Gao, W., (2015). "Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ Electroless Coatings on AZ31 Magnesium Alloy with Improved Corrosion Resistance", *Surface and Coatings Technology*, 261:161-166.

- [37] Hsu, C. I., Hou, K. H., Ger, M. D. ve Wang, G. L., (2015). "The effect of Incorporated Self-lubricated BN(h) Particles on the Tribological Properties of Ni-P/BN(h) Composite Coatings", *Applied Surface Science*, 357:1727-1735.
- [38] Hsu, C.-I., Wang G. L., Ger M. D. ve Hou K. H., (2016). "Corrosion Behaviour of Electroless Deposited Ni-P/BN(h) Composite Coating", *International Journal of Electrochemical Science*, 11:4352-4361.
- [39] Apachitei, I. ve Duszczky, J., (2000). "Autocatalytic Nickel Coatings on Aluminium with Improved Abrasive Wear Resistance", *Surface and Coatings Technology*, 132(1):89-98.
- [40] Hu, J., Fang, L. ve Zhong, P.-W., (2013). "Effect of Reinforcement Particle Size on Fabrication and Properties of Composite Coatings", *Materials and Manufacturing Processes*, 28(12):1294-1300.
- [41] Lee, C. K., Chang, C. S., Tan, A. H., Yang, C. Y. ve Lee, S. L., (2015). "Preparation of Electroless Nickel-Phosphorous-TiO₂ Composite Coating for Improvement of Wear and Stress Corrosion Cracking Resistance of AA7075 in 3.5% NaCl", *Key Engineering Materials*, 656-657:74-79.
- [42] Soleimani, R., Mahboubi, F., Arman, S. Y., Kazemi, M. ve Maniee, A., (2015). "Development of Mathematical Model to Evaluate Microstructure and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P/nano-SiC Coating Deposited on 6061 Aluminum Alloy", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23:328-337.
- [43] Sheasby, P., ve Pinner, R., (2001). *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys. Volume 1, Sixth Edition*, ASM International, Ohio.
- [44] Ma, Y., (2010). "Effect of Microstructure on Corrosion Resistance and Anodising Behaviour of AA 2099-T8 Aluminium Alloy" Doktora Tezi, School of Materials, University of Manchester, Manchester.
- [45] Vargel, C., (2004). *Corrosion of Aluminium*, First Edition, Elsevier, Lyon.
- [46] ASM Handbook Committee, (1997). *Materials Selection and Design, Volume 20*, ASM Metals Handbook, USA.
- [47] Donatus, U., (2015). *Corrosion Protection and Microstructure of Dissimilar Materials*, Doktora Tezi, School of Materials, University of Manchester, Manchester.
- [48] Polmear, I. P., (2006). *Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals*, Fourth Edition, Elsevier, Melbourne.
- [49] Garcia-Garcia, F. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. ve Smith, G. C., (2012). "The Effect of Nickel on Alloy Microstructure and Electrochemical Behaviour of AA1050 Aluminium Alloy in Acid and Alkaline Solutions", *Electrochimica Acta*, 75:229-238.
- [50] ASM Handbook Committee, (1990). *Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials, Volume 2*, ASM Metals Handbook, USA.
- [51] Demiral, F., (2015). İkiz Merdane Sürekli Döküm Yöntemiyle Üretilen AA1050 Alüminyum Alaşımına Anodik Oksidasyon (Eloksal) İşleminin Uygulanabilme

Kabiliyetinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.

- [52] ASM Handbook Committee, (1987). Corrosion, Volume 13, ASM Metals Handbook, USA.
- [53] Keith M. A., (2010). Growth Mechanism of Porous Anodic Films Formed on Aluminium in Sulphuric Acid, Doktora Tezi, School of Materials, University of Manchester, Manchester.
- [54] ASM Handbook Committee, (1994). Surface Engineering, Volume 5, ASM Metals Handbook, USA.
- [55] Sulka, G. D., (2008). Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [56] Sheasby, P., ve Pinner, R., (2001). The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. Volume 2, Sixth Edition, ASM International, Ohio, USA.
- [57] Kikuchi T., Nakajima D., Nishinaga O., Natsui S., ve Suzuki R. O., (2015). "Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species", Current nanoscience, 11(5):560-571.
- [58] Mattia, D. ve Leese, H., (2014). "Controlled Hydrothermal Pore Reduction in Anodic Alumina Membranes", Nanoscale, Royal Society of Chemistry, 6(22):13952-13957.
- [59] Zhou, F., (2011). Growth Mechanism of Porous Anodic Films on Aluminium, Doktora Tezi, School of Materials, University of Manchester, Manchester.
- [60] Liu, G., (2010). Fabrication and Characterization of Highly Ordered Porous Anodic Oxide and Nanowires, Doktora Tezi, School of Materials, University of Manchester, Manchester.
- [61] Wang, S., Peng, H., Shao, Z., Zhao, Q. ve Du, N., (2016). "Sealing of Anodized Aluminum with Phytic Acid Solution", Surface and Coatings Technology, 286:155-164.
- [62] Hu, N., Dong, X., He, X., Browning, J. F. ve Schaefer, D. W., (2015). "Effect of Sealing on the Morphology of Anodized Aluminum Oxide", Corrosion Science, 97:17-24.
- [63] Hao, L. ve Cheng, B. R., (2000). "Sealing Processes of Anodic Coatings-past, Present, and Future", Metal Finishing, 98(12):8-18.
- [64] Kalantary, M. R., Gabe, D. R. ve Ross, D. H., (1993). "Sealing of Electrolytically Formed Porous Films of Aluminum by Nickel Fluoride Process", Plating and Surface Finishing, 80:52-56.
- [65] Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T. ve Bellucci, F., (2016). "Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison Between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing", Journal of The Electrochemical Society, 163(10):C619–C626.

- [66] Kalantary, M. R., (1990). Development of Cold Sealing Processes for Anodized Aluminium, Doktora Tezi, Loughborough University, Loughborough.
- [67] Brunn, K., (2012). "A Comparison of Sealing Additives", Information on surface treatment 2:1-4
- [68] Sharma, S. B., Agarwala, R. C., Agarwala, V. ve Satyanarayana, K. G., (2002). "Characterization of Carbon Fabric Coated with Ni-P and Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃ by Electroless Technique", Journal of Materials Science, 37(24):5247-5254.
- [69] Scliesinger, M, ve Paunovic M., (2010). Electroless Deposition of Nickel, Fifth Edition John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- [70] Zhang, B., (2016). Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions, Elsevier, Amsterdam.
- [71] Sahoo, P. ve Das, S. K., (2011). "Tribology of Electroless Nickel Coatings - A review", Materials and Design, 32(4):1760-1775.
- [72] Elsener, B., Crobu, M., Scorciapino, M. A. ve Rossi, A., (2008). "Electroless Deposited Ni-P alloys: Corrosion Resistance Mechanism", Journal of Applied Electrochemistry, 38(7):1053-1060.
- [73] Taheri, R., (2003). "Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings", Doktora Tezi, University of Saskatchewan, Saskatoon.
- [74] Kundu, S., Das, S. K. ve Sahoo, P., (2014). "Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature - A Review", Procedia Engineering, 97:1698-1706.
- [75] Sahoo, P., (2009). "Wear Behaviour of Electroless Ni-P Coatings and Optimization of Process Parameters Using Taguchi Method", Materials and Design, 30(4):1341-1349.
- [76] Wojewoda-Budka, J., Wierzbicka-Miernik, A., Litynska-Dobrzynska, L., Szczerba, M. J., Mordarski, G., Mosialek, M., Huber, Z. ve Zieba, P., (2016). "Microstructure Characteristics and Phase Transformations of the Ni-P and Ni-P-Re Electroless Deposited Coatings After Heat Treatment", Electrochimica Acta, 209:183-191.
- [77] Weil, R. ve Parker, K., (1990). "The properties of electroless nickel", Chapter 4, William Andrew Publishing, Santa Barbara.
- [78] Agarwala, R. C. ve Agarwala, V., (2003). "Electroless Alloy/Composite Coatings : A Review", Sadhana, 28:475-493.
- [79] Higgs, C. E., (1974). "The Effect of Heat Treatment on The Structure and Hardness of an Electrolessly Deposited Nickel-phosphorus Alloy", Electrodeposition and Surface Treatment, 2:315-326.
- [80] Gawne, D. T. ve Ma, U., (1987). "Wear Mechanisms in Electroless Nickel Coatings", Wear, 120(2):125-149.
- [81] Taheri, R., Oguocha, I. N. A. ve Yannacopoulos, S., (2005). "Microstructure Characterization of Electroless NiP Alloys", Canadian Metallurgical Quarterly, 44(1):13-21.

- [82] Zhang, S., Han, K. ve Cheng, L., (2008). "The Effect of SiC Particles Added in Electroless Ni-P Plating Solution on the Properties of Composite Coatings", *Surface and Coatings Technology*, 202(12):2807-2812.
- [83] Franco, M., Sha, W., Aldic, G., Malinov, S. ve Çimenoglu, H., (2016). "Effect of Reinforcement and Heat Treatment on Elevated Temperature Sliding of Electroless Ni-P/SiC Composite Coatings", *Tribology International*, 97:265-271.
- [84] Chen, C., Feng, H., Lin, H. ve Hon, M., (2002). "The Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Electroless Ni-P Coatings Containing SiC Particles", *Thin Solid Films*, 416(1-2):31-37.
- [85] Wu, Y., Shen, B., Liu, L. ve Hu, W., (2006). "The Tribological Behaviour of Electroless Ni-P-Gr-SiC Composite", *Wear*, 261(2):201-207.
- [86] Wang, H. L., Liu, L. Y., Dou, Y., Zhang, W. Z. ve Jiang, W. F., (2013). "Preparation and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/SiC Functionally Gradient Coatings on AZ91D Magnesium Alloy", *Applied Surface Science*, 286:319-327.
- [87] Islam, M., Azhar, M. R., Khalid, Y., Khan, R., Abdo, H. S., Dar, M. A., Oloyede, O. R. ve David Burleigh, T., (2015). "Electroless Ni-P/SiC Nanocomposite Coatings With Small Amounts of SiC Nanoparticles for Superior Corrosion Resistance and Hardness", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(12):4835-4843.
- [88] Dong, D., Chen, X. H., Xiao, W. T., Yang, G. B. ve Zhang, P. Y., (2009). "Preparation and Properties of Electroless Ni-P-SiO₂ Composite Coatings", *Applied Surface Science*, 255(15):7051-7055.
- [89] Tamilarasan, T. R., Rajendran, R., Rajagopal, G. ve Sudagar, J., (2015). "Effect of Surfactants on the Coating Properties and Corrosion Behaviour of Ni-P-nano-TiO₂ Coatings", *Surface and Coatings Technology*, 276:320-326.
- [90] Tamilarasan, T. R., Rajendran, R., Siva S. M., Sanjith, U., Rajagopal, G. ve Sudagar, J., (2016). "Wear and Scratch Behaviour of Electroless Ni-P-nano-TiO₂: Effect of Surfactants", *Wear*, 346-347:148-157.
- [91] Alirezaei, S., Vaghefi, S. M., Urgen, M., Saatchi, A. ve Kazmanli, K., (2012). "Evaluation of Structure and Mechanical Properties of Ni-P-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings", *Journal of Composite Materials*, 47:3323-3329.
- [92] Hazan, D. Y., Werner, D., Zraggen, M., Groteklaes, M. ve Graule, T., (2008). "Homogeneous Ni-P/Al₂O₃ Nanocomposite Coatings from Stable Dispersions in Electroless Nickel Baths", *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(1):103-109.
- [93] Alirezaei, S., Monirvaghefi, S. M., Saatchi, A., Urgen, M. ve Kazmali, K., (2013). "Novel Investigation on Tribological Properties of Ni-P-Ag-Al₂O₃ Hybrid Nanocomposite Coatings", *Tribology International*, 62:110-116.
- [94] Das, C. M., Limaye, P. K., Grover, A. K. ve Suri, A. K., (2007). "Preparation and Characterization of Silicon Nitride Codeposited Electroless Nickel Composite Coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, 436(1-2):328-334.

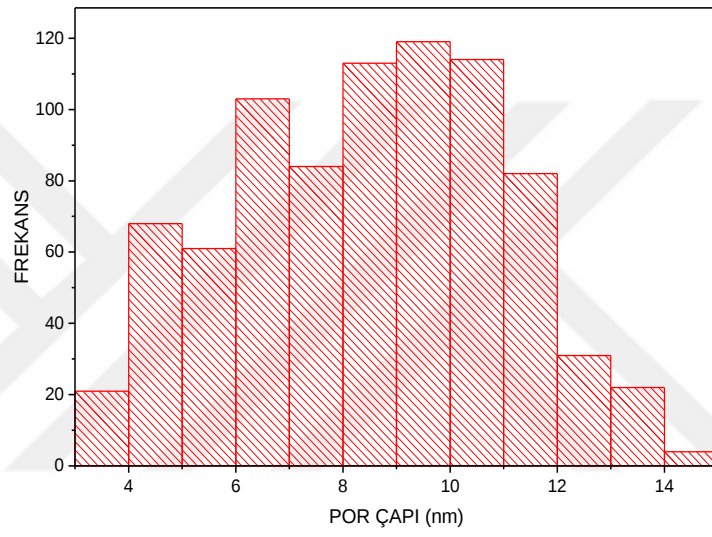
- [95] Wu, Y., Liu, H., Shen, B., Liu, L. ve Hu, W., (2006). "The Friction and Wear of Electroless Ni-P Matrix with PTFE and/or SiC Particles Composite", *Tribology International*, 39(6):553-559.
- [96] Huang, Y. S., Zeng, X. T., Annergren, I. ve Liu, F. M., (2003). "Development of Electroless NiP-PTFE-SiC Composite Coating", *Surface and Coatings Technology*, 167(2-3):207-211.
- [97] Zielinska, K., Stankiewicz, A. ve Szczygiel, I., (2012). "Electroless Deposition of Ni-P-nano-ZrO₂ Composite Coatings in the Presence of Various Types of Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1):362-367.
- [98] Ananth Kumar, M., Agarwala, R. C. ve Agarwala, V., (2008). "Synthesis and Characterization of Electroless Ni-P coated Graphite Particles", *Bulletin of Materials Science*, 31(5):819-824.
- [99] Wu, Y. T., Lei, L., Shen, B. ve Hu, W. B., (2006). "Investigation in Electroless Ni-P-Cg(graphite)-SiC Composite Coating", *Surface and Coatings Technology*, 201(1-2):441-445.
- [100] Alirezaei, S., Vaghefi, S. M. M., Ürgen, M., Saatchi, A. ve Kazmanli, K., (2012). "Novel investigation on nanostructure Ni-P-Ag composite coatings", *Applied Surface Science*, 261:155-158.
- [101] Farrokhzad M. A, (2017). "High temperature oxidation behaviour of autocatalytic Ni-P-BN(h) coatings", *Surface and Coatings Technology*, 309:390-400.
- [102] Hamid, Z. A. ve Elkhair, M. T. A., (2002). "Development of Electroless Nickel-Phosphorous Composite Deposits for Wear Resistance of 6061 Aluminum Alloy", *Materials Letters*, 57(3):720-726.
- [103] Thompson, G., Xu, Y. ve Skeldon, P., (1987). "Anodic Oxidation of Aluminium", *Philosophical Magazine Part B*, 55(6):651-667.
- [104] Liu, Y.-F., Wang, F.-H., Guo, D.-L., Huang, S.-Y., Sang, J.-P. ve Zou, X.-W., (2009). "Effects of Heat Treatment on Optical Absorption Properties of Ni-P/AAO nano-array Composite Structure", *Applied Physics A*, 97(3):677-681.
- [105] Iglesias-Rubianes, L., Skeldon, P., Thompson, G. E., Shimizu, K. ve Habazaki, H., (2001). "Influence of Current Density in Anodizing of an Al-W alloy", *Corrosion Science*, 43(12):2217-2227.
- [106] Zhou, J. H., He, J. P., Zhao, G. W., Zhang, C. X., Zhao, J. S. ve Hu, H. P., (2007). "Alumina Nanostructures Prepared by Two-step Anodization Process", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1):82-86.
- [107] Bouchama, L., Azzouz, N., Boukmouche, N., Chopart, J. P., Daltin, A. L. ve Bouznit, Y., (2013). "Enhancing Aluminum Corrosion Resistance by Two-step Anodizing Process", *Surface and Coatings Technology*, 235:676-684.
- [108] Diggle, J., Downie, T. ve Goulding, C., (1969). "Anodic Oxide Films on Aluminum", *Chemical Reviews*, 66(3):365.

- [109] Zhou, F., Mohamed Al-Zenati, A. K., Baron-Wiechec, A., Curioni, M., Garcia-Vergara, S. J., Habazaki, H., Skeldon, P. ve Thompson, G. E., (2011). "Volume Expansion Factor and Growth Efficiency of Anodic Alumina Formed in Sulphuric Acid", *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6): C202-C214.
- [110] Zhou, F., Baron-Wiechec, A., Garcia-Vergara, S. J., Curioni, M., Habazaki, H., Skeldon, P. ve Thompson, G. E., (2012). "Effects of Current Density and Electrolyte Temperature on the Volume Expansion Factor of Anodic Alumina Formed in Oxalic Acid", *Electrochimica Acta*, 59:186-195.
- [111] Vrublevsky, I., Parkoun, V., Schreckenbach, J. ve Marx, G., (2004). "Study of Porous Oxide Film Growth on Aluminum in Oxalic Acid Using a Re-anodizing Technique", *Applied Surface Science*, 227(1-4):282-292.
- [112] Yu, X. ve Cao, C., (2003). "Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of Ce Sealing of Anodized 2024 Aluminum Alloy", *Thin Solid Films*, 423(2):252-256.
- [113] Arenas, M. A., Conde, A. ve De Damborenea, J. J., (2010). "Effect of Acid Traces on Hydrothermal Sealing of Anodising Layers on 2024 Aluminium Alloy", *Electrochimica Acta*, 55(28):8704-8708.
- [114] Vitry, V., Kanta, A. F. ve Delaunois, F., (2012). "Application of Nitriding to Electroless Nickel-boron Coatings: Chemical and Structural Effects; Mechanical Characterization; Corrosion Resistance", *Materials and Design*, 39:269-278.
- [115] Delaunois, F. ve Lienard, P., (2002). "Heat Treatments for Electroless Nickel-boron Plating on Aluminium Alloys", *Surface and Coatings Technology*, 160:239-248.
- [116] Bello, K. A., Maleque, M. A. ve Ahmad, Z., (2015). "Synthesis and Characterization of Ni-P Coated Hexagonal Boron Nitride by Electroless Nickel Deposition", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(6):523-529.
- [117] Eichler, J. ve Lesniak, C., (2008). "Boron Nitride (BN) and BN Composites for High-temperature Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5):1105-1109.
- [118] Sangeetha, S. ve Kalaighan, G. P., (2014). "Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni-W/BN (hexagonal) nano-composite coatings", *Ceramics International*, 41(9):10415-10424.
- [119] Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Zhong, X., Koroleva, E., Skeldon, P., Thomson, P. ve Fowles, M., (2011). "Discontinuities in the Porous Anodic Film Formed on AA2099-T8 Aluminium Alloy", *Corrosion Science*, 53(12):4141-4151.
- [120] Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Skeldon, P., Zhang, X., Sun, Z., Luo, C., Tang, Z. ve Lu, F., (2012). "Anodic Film Growth on Al-Li-Cu alloy AA2099-T8", *Electrochimica Acta*, 80:148-159.
- [121] Lo, P. H., Tsai, W. T., Lee, J. T., Hung, M. P., (1994). "Role of Phosphorus in the Electrochemical Behavior of Electroless Ni-P Alloys in 3.5 wt.% NaCl solutions", *Surface and Coatings Technology*, 67(1-2):1085-1092.

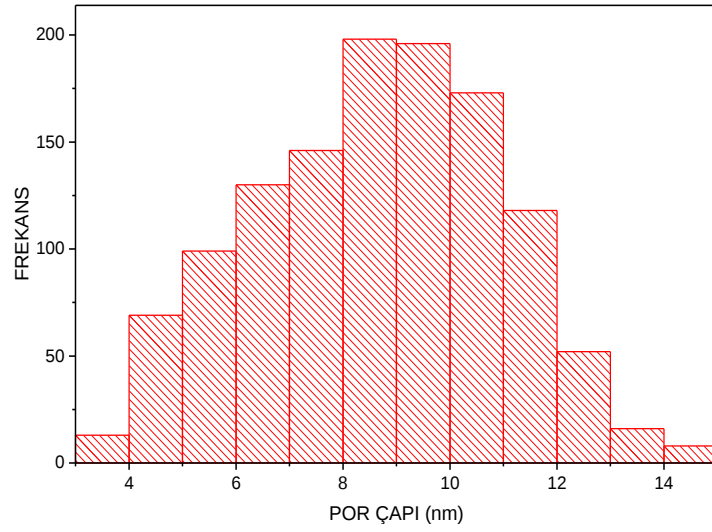
- [122] ASTM G 102-89, (1999). "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements", ASTM, Philadelphia.
- [123] Balaraju, J. N., Selvi, V. E., Grips, V. K. W. ve Rajam, K. S., (2006). "Electrochemical Studies on Electroless Ternary and Quaternary Ni-P Based Alloys", *Electrochimica Acta*, 52(1779):1064-1074.
- [124] Kocabaş, M., Danışman, M., Şükrü, Ü. ve Cansever, N., (2015). "Effect of Plasma Nitriding Time on Surface Properties of Hard Chromium Electroplated AISI 1010 Steel", *Materials Testing*, 57:437-442.
- [125] Nishinaga, O., Kikuchi, T., Natsui, S. ve Suzuki, R. O., (2013). "Rapid Fabrication of Self-ordered Porous Alumina with 10-/sub-10-nm-scale Nanostructures by Selenic Acid Anodizing.", *Scientific reports*, 3(2748):1-6.
- [126] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z. ve Misiolek, W. Z., (2008). "Effect of Processing Parameters on Pore Structure and Thickness of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membranes", *Journal of Membrane Science*, 319(1-2):192-198.
- [127] Bwana, N. N., (2008). "Synthesis of Highly Ordered Nanopores on Alumina by Two-step Anodization Process", *Journal of Nanoparticle Research*, 10:313-319.
- [128] Giridhar, P., Weidenfeller, B., El Abedin, S. Z. ve Endres, F., (2014). "Electrodeposition of Iron and Iron-aluminium Alloys in an Ionic Liquid and their Magnetic Properties", *Physical chemistry chemical physics*, 16(20):9317-9326.
- [129] Lin, J. D. ve Kuo, C. L., (2012). "Effects of Hydrogen Plasma Treatment on Microstructure Evolution and Electrical Conductivity of Electroless Ni-P Coatings on Polyimide and Glass Substrates", *Surface and Coatings Technology*, 209:80-89.
- [130] Panja, B. ve Sahoo, P., (2014). "Wear Behavior of Electroless Ni-P Coatings in Brine Solution and Optimization of Coating Parameters", *Procedia Technology*, 14:173-180.
- [131] Sribalaji, M., Arunkumar, P., Babu, K. S. ve Keshri, A. K., (2015). "Crystallization Mechanism and Corrosion Property of Electroless Nickel Phosphorus Coating During Intermediate Temperature Oxidation", *Applied Surface Science*, 355:112-120.
- [132] Wang, Y., Wang, S. J., Shu, X., Gao, W., Lu, W. ve Yan, B., (2014). "Preparation and Property of Sol-Enhanced Ni-B-TiO₂ Nano-Composite Coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, 617(5-6):472-478.
- [133] Rabizadeh, T., Allahkaram, S. R. ve Zarebidaki, A., (2010). "An Investigation on Effects of Heat Treatment on Corrosion Properties of Ni-P Electroless Nano-Coatings", *Materials and Design*, 31(7):3174-3179.
- [134] Farzaneh, A., Mohammadi, M., Ehteshamzadeh, M. ve Mohammadi, F., (2013). "Electrochemical and Structural Properties of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings", *Applied Surface Science*, 276:697-704.

- [135] Ashassi-Sorkhabi, H. ve Eshaghi, M., (2013). "Corrosion Resistance Enhancement of Electroless Ni-P Coating by Incorporation of Ultrasonically Dispersed Diamond Nanoparticles", *Corrosion Science*, 77:185-193.
- [136] Farzaneh, A., Ehteshamzadeh, M. ve Mohammadi, M., (2011). "Corrosion Performance of the Electroless Ni-P Coatings Prepared in Different Conditions and Optimized by the Taguchi Method", *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(1):19-27.
- [137] Liu, Y., Beckett, D. ve Hawthorne, D., (2011). "Effect of Heat Treatment, Top Coatings and Conversion Coatings on the Corrosion Properties of Black Electroless Ni-P Films", *Applied Surface Science*, 257(9):4486-4494.
- [138] Ashassi-Sorkhabi, H. ve Rafizadeh S. H., (2003). "Effect of Coating Time and Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P Alloy Deposits", *Surface and Coatings Technology*, 174-175:720-724.
- [139] Ashtiani, A. A., Faraji, S., Iranagh, S. A. ve Faraji, A. H., (2013). "The Study of Electroless Ni-P Alloys with Different Complexing Agents on Ck45 Steel Substrate", *Arabian Journal of chemistry*, 1:1-5.
- [140] Popoola, A. P. I., Loto, C. A., Osifuye, C. O., Aigbodion, V. S. ve Popoola, O. M., (2016). "Corrosion and Wear Properties of Ni-Sn-P Ternary Deposits on Mild Steel via Electroless Method", *Alexandria Engineering Journal*, 55(3):2901-2908.
- [141] Sha, W., Wu, X. ve Keong, K. G., (2011). *Electroless Copper and Nickel-Phosphorus Plating: Processing, Characterisation and Modelling*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- [142] Mallory, G. ve Hajdu J. B., (1991). *Electroless Plating : Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando.
- [143] Bigdeli, F. ve Allahkaram, S. R., (2009). "An Investigation on Corrosion Resistance of As-applied and Heat Treated Ni-P/nanoSiC Coatings", *Materials and Design*, 30(10):4450-4453.
- [144] Diegle, R. B., Sorensen, N. R., Clayton, C. R., Helfand, M. A. ve Yu, Y. C., (1988). "An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy", *Journal of the Electrochemical Society*, 135(5):1085-1092.
- [145] Carbajal, J. L. ve White, R. E., (1988). "Electrochemical Production and Corrosion Testing of Amorphous Ni-P", *Electrochemical Science and Technology*, 135:2952-2957.
- [146] Rahimi, A. R., Modarres, H. ve Abdouss, M., (2009). "Study on morphology and corrosion resistance of electroless Ni-P coatings", *Surface Engineering*, 25(5):367-371.
- [147] Seifzadeh, D., Kazemi M. H. ve Rajabalizadeh, Z., (2016). "Electroless Ni-P plating on magnesium alloy by innovative, simple and non-toxic oxalate pretreatment and its corrosion protection", *Royal Society of Chemistry*, 6(99):97241-97252.
- [148] Zarebidaki, A., Mahmoudikohani, H. ve Aboutalebi, M. R., (2014). "Microstructure and Corrosion Behavior of Electrodeposited Nano-crystalline

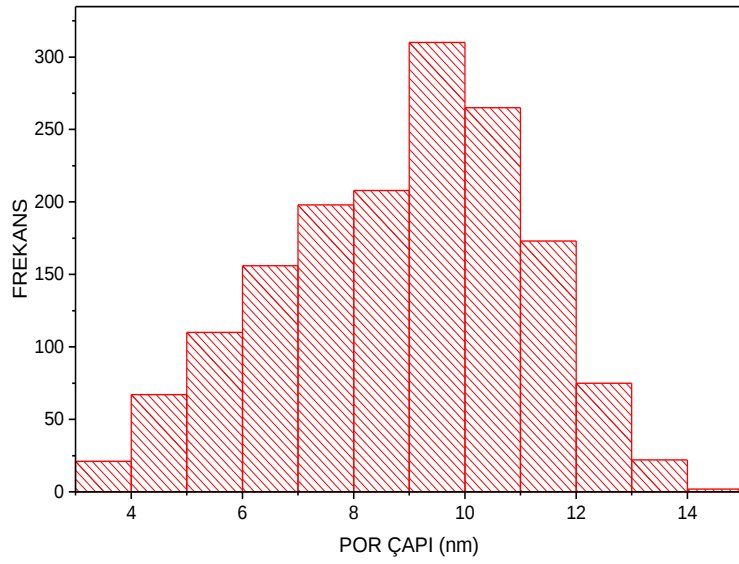
- Nickel Coating on AZ91 Mg alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 615:825-830.
- [149] Alishahi, M., Monirvaghefi, S. M., Saatchi, A. ve Hosseini, S. M., (2012). "The Effect of Carbon Nanotubes on the Corrosion and Tribological Behavior of Electroless Ni-P-CNT Composite Coating", *Applied Surface Science*, 258(7):2439-2446.
 - [150] Sivandipoor, I. ve Ashrafizadeh, F., (2012). "Applied Surface Science Synthesis and Tribological Behaviour of Electroless Ni-P-WS₂ Composite Coatings", 263:314-319.
 - [151] Arghavanian, R. ve Parvini - Ahmadi, N., (2011). "The Effect of Co-Electrodeposited ZrO₂ Particles on the Microstructure and Corrosion Resistance of Ni Coatings", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(10):2199-2204.
 - [152] Malfatti, C. F., Ferreira, J. Z., Santos, C. B., Souza, B. V., Fallavena, E. P., Vaillant, S. ve Bonino, J. P., (2005). "NiP/SiC Composite Coatings: The Effects of Particles on the Electrochemical Behaviour", *Corrosion Science*, 47: 567-580.
 - [153] Balaraju, J. N., Narayanan, T. S. N. ve Seshadri, S. K., (2003). "Electroless Ni-P Composite Coatings", *Journal of Applied Electrochemistry*, 33:807-816.
 - [154] Balaraju, J. N., Sankara Narayanan, T. S. N. ve Seshadri, S. K., (2001). "Evaluation of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P and Ni-P Composite Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5(5):334-338.
 - [155] Martin, J., Manzano, C. V., Caballero-Calero, O. ve Martin-Gonzalez, M., (2013). "High-aspect-ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5:72-79.
 - [156] Lin, Y., Lin, Q., Liu, X., Gao, Y., He, J., Wang, W. ve Fan, Z., (2015). "A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes", *Nanoscale Research Letters*, 10(495):1-8
 - [157] Molla, H. R., Modarress, H. ve Abdouss, M., (2012). "Electroless nickel-phosphorus Deposition on Carbon Steel CK-75 and Study of the Effects of Some Parameters on Properties of the Deposits", *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(2):183-188.

POR ÇAPLARININ ÖLÇÜMLERİ

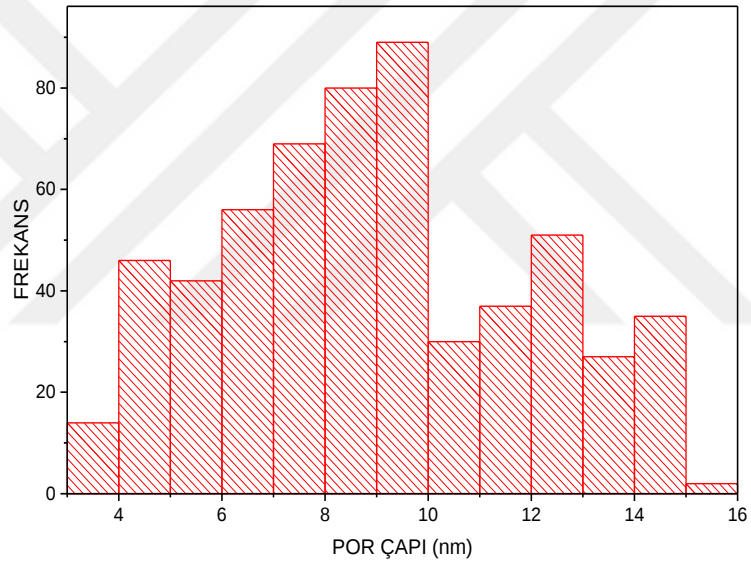
Şekil A. 1 AO işlemleri (12V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



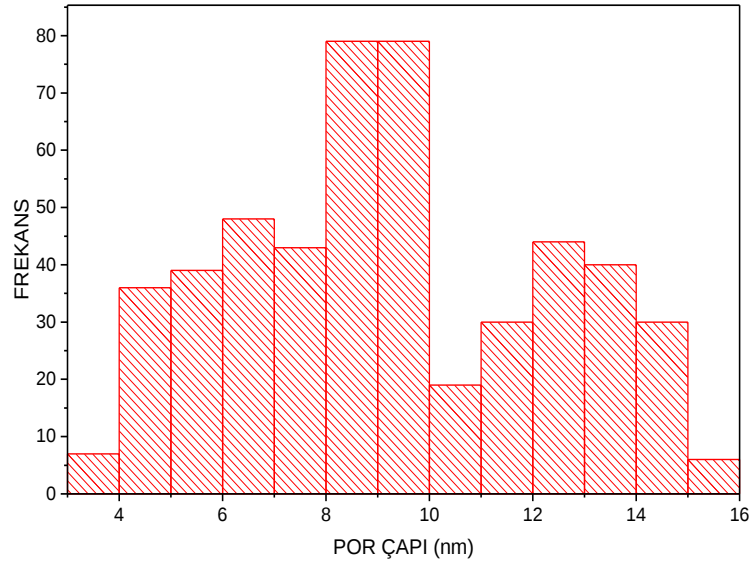
Şekil A. 2 AO işlemleri (12V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



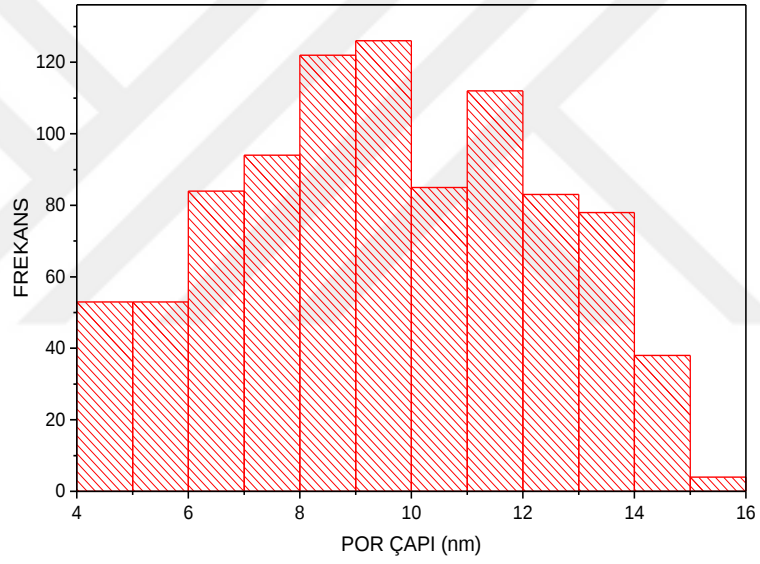
Şekil A. 3 AO işlemi (12V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



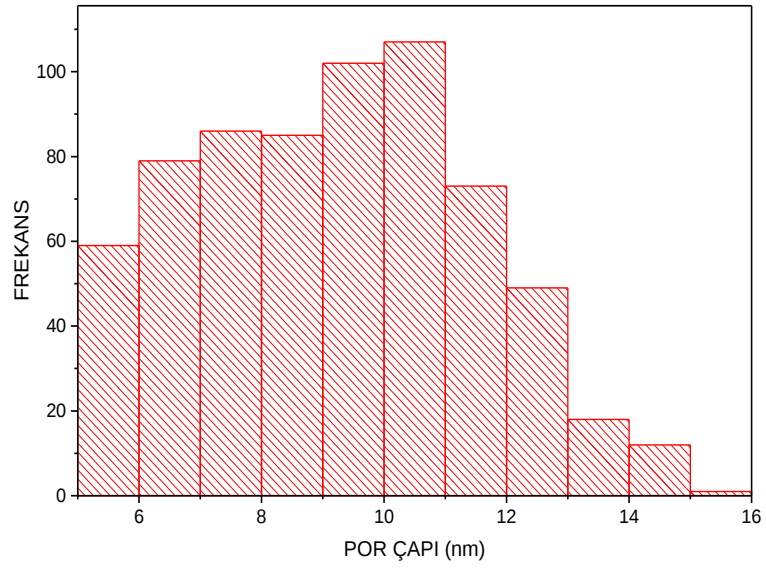
Şekil A. 4 AO işlemi (15V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



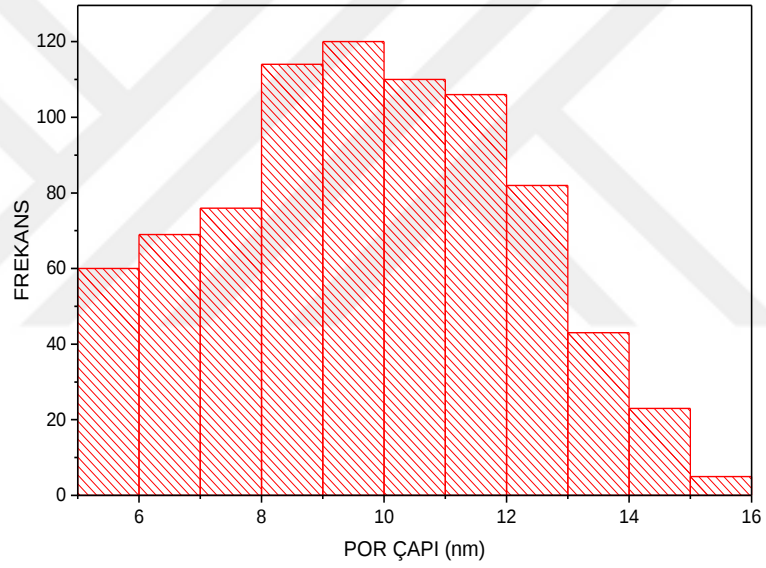
Şekil A. 5 AO işlemleri (15V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



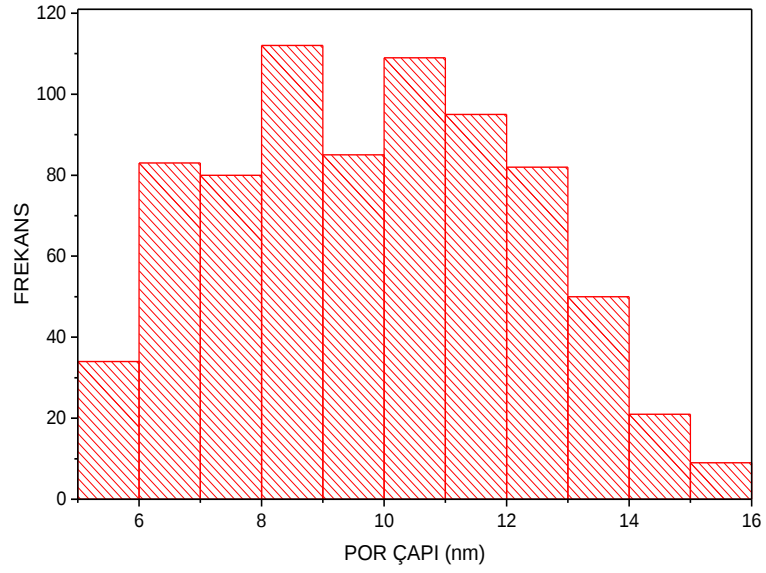
Şekil A. 6 AO işlemleri (15V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



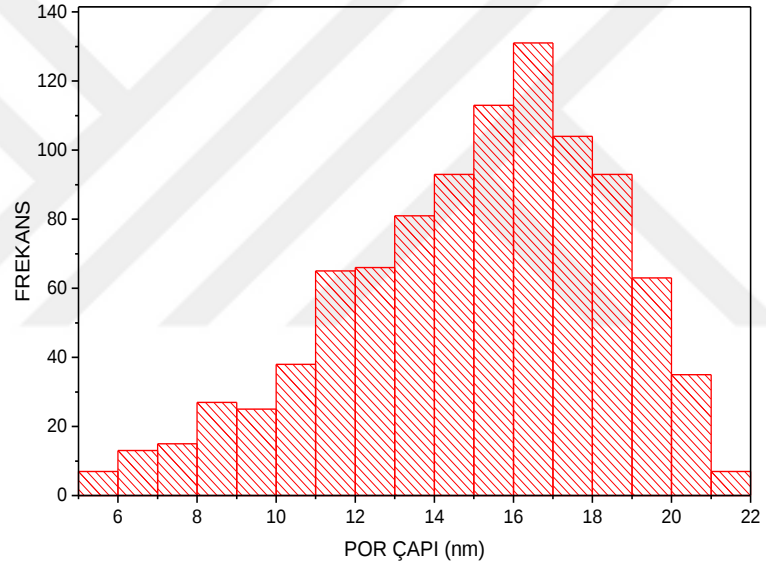
Şekil A. 7 AO işlemi (18V-Q757) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



Şekil A. 8 AO işlemi (18V-Q3231) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



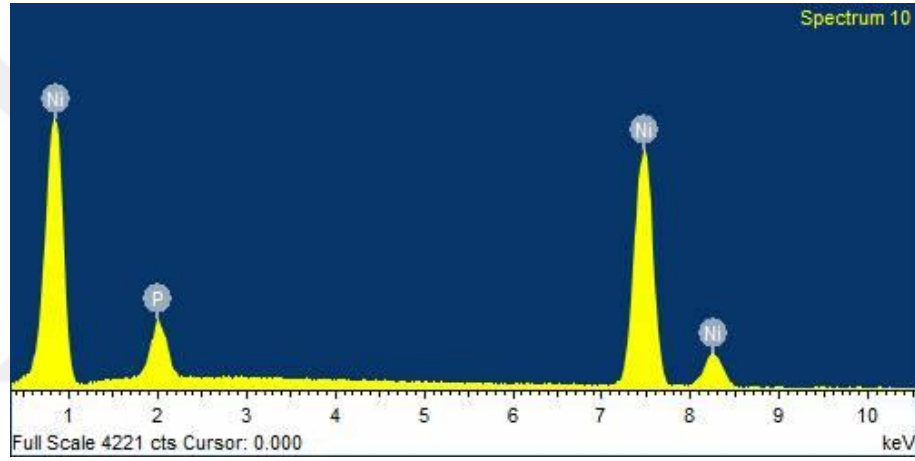
Şekil A. 9 AO işlemi (18V-Q6848) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları



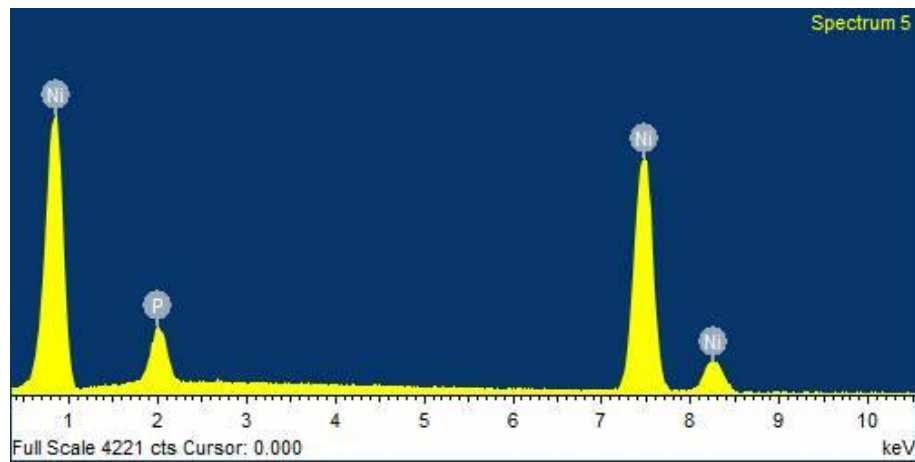
Şekil A. 10 AO işlemi (15V-1 sa) yapılan numuneye ait por çaplarının dağılım aralıkları

EDS ANALİZLERİ

B-1 Ni-P Kaplama Sonrası EDS Grafikleri

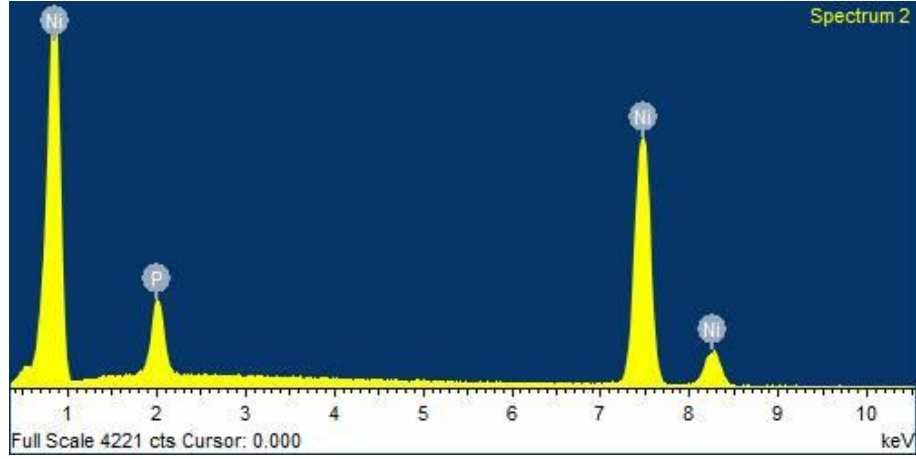


Şekil B. 1 AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılarak Ni-P kaplanmış numuneye ait EDS grafiği

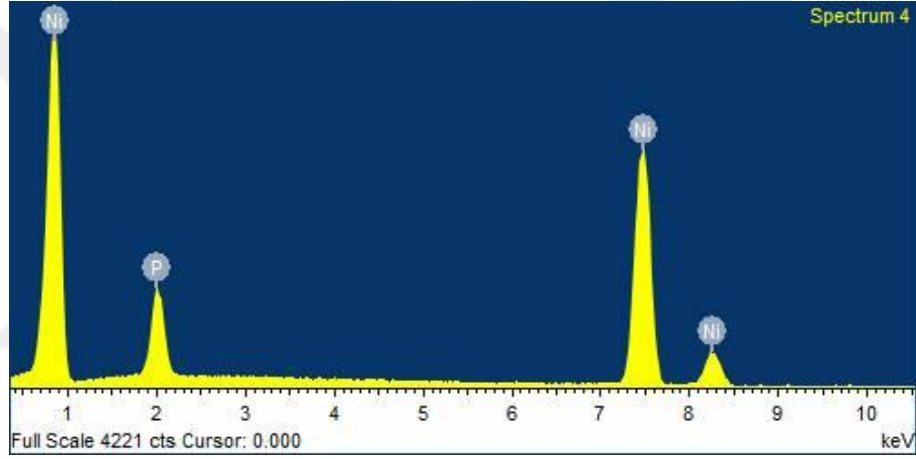


Şekil B. 2 AO (15V-Q3231) ve YA (2 dk) işlemleri yapılarak Ni-P kaplanmış ve ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numuneye ait EDS grafiği

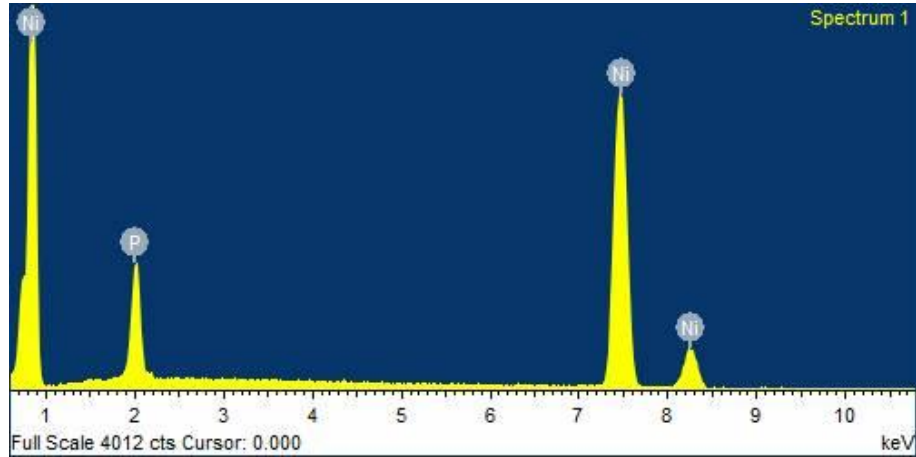
B-2 Kompozit Kaplama Sonrası EDS Grafikleri



Şekil B. 3 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (1 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği



Şekil B. 4 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (5 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği



Şekil B. 5 AO ve YA işlemleri yapılarak kompozit kaplama (10 g/l) yapılmış numuneye ait EDS grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa KOCABAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.08.1986 / Beyşehir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mustafakocabas42@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2009
Lise	Sayısal	Beyşehir Ali Akkanat Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2015-2016	Manchester Üniversitesi	Ziyaretçi Araştırmacı
2011-2015	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2010-2011	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Kocabaş, M., Danışman, M., Ülker, Ş. ve Cansever, N. (2015). "Effect of Plasma Nitriding Time on Surface Properties of Hard Chromium Electroplated AISI 1010 Steel", Materials Testing, 57(5):437-442.
2. Danisman, M., Kocabas, M. ve Cansever, N. (2015). "Diffusion Characteristics of Plasma Nitrided Hard Chromium on AISI 1010 Steel", Materials Testing, 57(5):443-446.

Bildiri

1. Kocabaş, M., Kuru, C., Uludağ, M., Dışpınar, D. ve Cansever, N. (2015, Ekim). A357 Alaşımında Modifikasyon, Tane İnceltme ve Döküm Kalitesinin Korozyon Davranışına Etkisi. 7. Alüminyum Sempozyumu. ALUS '07.
2. Uludağ, M., Kocabas, M., Dışpınar, D., Çetin, R. ve Cansever, N. (2014, Eylül). Effect of Sr and Ti Addition on the Corrosion Behavior of Al-7Si-0.3Mg Alloy. EUROCORR 2014.
3. Kocabaş, M., Çavuşoğlu, Ü., Kerti, I. Ve Cansever, N. (2013, Eylül). Corrosion Behavior of B4C-reinforced AZ91D Matrix Composites. EUROCORR 2013 Estoril, Portugal. EUROCORR 2013.
4. Boztepe, E., Kocabaş, M., Danışman, M. ve Cansever, N. (2012, Ekim). Comparison of Different Nitriding Methods on Surface Properties of DIN 1.2738 steel. IMMC 2012-16th International Metallurgy&Materials Congress. IMMC 2012-16th International Metallurgy and Materials Congress.
5. Kocabaş, M. ve Cansever, N. (2012, Ekim). Effect of Plasma Nitriding of Electroplated Chromium Coatings on the Corrosion Protection AISI 1010 steel. EUROCORR 2012.

Proje

1. Anodize alüminyum yüzeylerin aşınma direncini arttırmak için farklı ön işlemlili akımsız nikel ve metal matrisli kompozit kaplama uygulaması (YTÜ-BAPK).
2. 1050 ve 7075 alüminyum alaşım yüzeylerinin aşınma ve korozyon direncini arttırmak amacıyla anodik film ara tabakalı akımsız nikel ve akımsız bor nitrür takviyeli kompozit kaplanması (TÜBİTAK).
3. Yüksek sıcaklık tribometresi tasarımı ve imalatı (YTÜ-BAPK).
4. Light alloys towards environmentally sustainable transport 2 (UK-EPSRC).

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK 2214-A yurt dışı doktora sırası araştırma bursu (2015-2016).

