T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMI ÜZERİNE Ni- B ESASLI KOMPOZİTLERİN AKIMSIZ OLARAK KAPLANMASININ KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SALAH ELDİN K A ABDULHAMID

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

KASIM - 2020
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Salah Eldin K A ABDULHAMİD tarafından hazırlanan "**AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMI ÜZERİNE Ni-B ESASLI KOMPOZİTLERİN AKIMSIZ OLARAK KAPLANMASININ KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **23.11.2020** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU Erciyes Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç.Dr. Aybaba HANÇERLİOĞULLARI Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi M. İzzettin YILMAZER Erciyes Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Salah Eldin K A ABDULHAMID

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMI ÜZERİNE Nİ- B ESASLI KOMPOZİTLERİN AKIMSIZ OLARAK KAPLANMASININ KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SALAH ELDİN K A ABDULHAMID

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

Bu çalışmada, AZ31 Mg alaşımı üzerine Ni-B ve Ni-B kompozit kaplamaların akımsız olarak kaplanması araştırılmıştır. Düzgün ve katalitik aktif bir yüzey oluşturmak için, Ni-B akımsız kaplamadan önce asit sıyırma işleminin yapılması önemlidir. AZ31 Mg alaşımı üzerinde asit sıyırma işlemi fosforik asit içine ve %40 HF içine daldırma ile yapılmıştır. Asit sıyırma işlemi ayrıca H_3PO_4 ve HF içeren tek bir çözelti içerisinde de gerçekleştirilmiştir. H_3PO_4 ve HF konsantrasyonunun ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Asit sıyırma işlemi yapılmış örnekler daha sonra bir Ni-B kompoziti ile akımsız olarak kaplanmıştır. Kaplama tabakasının kalınlığının, sıcaklık, zaman ve banyo bileşimine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Ni-B kompozit kaplamanın performansı SEM altında incelenmiştir. Asit sıyırma işlemi yapılmış numunelerinin ağırlık kaybının H_3PO_4 konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı ve 400 ml/L asit çözeltisinde maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. H_3PO_4 konsantrasyonundaki daha fazla artış, PO_4^{3-} konsantrasyonunun artışına neden olur. Bu artış substrat yüzeyi üzerinde çözünmeyen filmler (esas olarak $Mg_3(PO_4)_2$ ve $AlPO_4$) oluşmasını sağlar. Bu durum ise Mg alaşımının oksitlenmesine ve çözünme hızının ve ağırlık kaybının azalmasına yol açar. En kalın kaplama, 85 ^oC'de 6 g/L $NaHB_4$'te elde edilmiştir. Yapılan kaplamaların SEM incelenmesinde, H_3PO_4/HF sıyırma işlemi yapılmış AZ31 numuneleri üzerinde yapışkan bir Ni-B kompozit kaplamasının akımsız birikimle olabileceği öngörülmüştür. Ağırlıkça %3,5 sodyum klorür sulu çözeltisindeki elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, kaplamanın magnezyum alaşımı substratını korozyondan koruyabildiğini göstermektedir. Bu çalışmada ayrıca ikili Ni-B kaplamalarına ilave edilen Al_2O_3 or WO_3'ün etkisini araştırmak için Ni-B ve Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-WO_3 kompozit kaplamaları yapılarak yapısal ve mekanik özelliklerinin karşılaştırması yapılmıştır. Al_2O_3 veya WO_3 ilave edilmesi ile mekanik özelliklerde önemli bir iyileşme gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: AZ31 magnezyum alaşımı, Akımsız Ni-B kaplama, Kompozit kaplama, Katkı maddeleri, Asit sıyırma işlemi

Kasım 2020, 76 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE OF ELECTROLESS NI-B COMPOSITE COATINGS ON THE AZ31 MAGNESIUM ALLOY

SALAH ELDİN K A ABDULHAMİD

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
SUPERVISOR:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

The present work investigates the electroless plating of Ni-B and Ni B composites coatings on AZ31 Mg alloy. Pickling is particularly critical before Ni-B electroless plating to create a uniform and catalytically active surface. Pickling treatment on AZ31 Mg alloy was investigated in phosphoric acid followed by immersion in 40 % HF. Pickling treatment was also performed in an one solution containing both H_3PO_4 and HF. In either case, the effect of concentration of both H_3PO_4 and HF as well as the effect of time were investigated. The pickled samples were then electroless plated with a Ni-B composite. The thickness of the plating layer was affected by temperature, time and bath composition. The performance of the Ni-B composite coating was investigated under the SEM. It is shown that the weight loss of the pickled samples is increased with the increase of H_3PO_4 concentration and reaches a maximum in 400 ml/L acid solution. Further increase in H_3PO_4 concentration results in a higher concentration of PO_4^{3-}, leading to a higher tendency to produce insoluble films (mainly $Mg_3(PO_4)_2$ and $AlPO_4$) on the substrate surface slowing down the rate of Mg alloy oxidization and dissolution, leading to a decrease in weight loss. The highest thickness of the plating layer was obtained at 6 g/L of $NaHB_4$ at 85 ^oC. SEM investigation predicted the electroless deposition of an adherent compact layer of Ni-B composite coating on the H_3PO_4/HF pickled AZ31 samples. Electrochemical impedance spectroscopy measurements in 3.5%wt. sodium chloride aqueous solution suggest that the plating can protect the magnesium alloy substrate from corrosion attack. The present study has also presented the synthesis and a comparison of properties (structural and mechanical) of Ni-B and Ni-B-Al_2O_3 and Ni-B-WO_3 composite coatings to elucidate the beneficial role of Al_2O_3 or WO_3 addition in binary Ni-B coatings. A significant improvement in mechanical properties has been observed by the addition of Al_2O_3 or WO_3.

KEYWORDS: AZ31 magnesium alloy, Electroless Ni-B coating, Composite coating, Additives, Pickling

November 2020, 76 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan danışmanım Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye minnettarlığımı belirtmek istiyorum. Görüş ve önerilerileri ile tez çalışmama destek veren Tez İzleme Komitesi üyelerine, çalışmalarımda bana yardımcı oldukları için arkadaşlarıma teşekkür ediyorum. Eşime ve çocuklarıma katkılarından dolayı teşekkür etmek istiyorum.

Salah Eldin K A ABDULHAMID
Kastamonu, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **ix**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Akımsız Kaplama 4
1.1.1 Akımsız Ni-B Kaplamalar 5
1.2 Mg Alaşımlarının Yüzey Ön İşlemleri 6
1.3 Seçilen Kimyasalların Optimizasyonu 7
1.4 Katmanlar Arası Kaplamalar 9
1.5 Akımsız Ni-P ve Ni-B Kompozit Kaplamalar 9
1.6 Kompleks Empedans Kavramı 13
1.6.1 Veri Sunumu 16
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **21**
3. MATERYAL VE METOT **39**
3.1 AZ31 Mg Alaşımı Üzerine Ni -B Bileşiğinin Kaplanması 44
3.2 Kaplanmış Numunelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu 47
3.3 Yüzey Karakterizasyonu 47
3.4 Akımsız Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-$NaWO_4$ Kaplamaları 47
4. SONUÇ VE TARTIŞMA **48**
4.1 Yüzey Ön Işlemlerinin Etkisi 48
4.1.1 Elektrokimyasal Korozyon Performansı 59
4.2 Akımsız Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-Na_2WO_4 Kaplama 61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER **64**
KAYNAKLAR **66**
ÖZGEÇMİŞ **76**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Başlıca magnezyum bazlı otomobil ürünleri 2
Şekil 1.2 Magnezyum alaşımlarından yapılan ürünler 2
Şekil 1.3 Mg–Al faz diyagramı 3
Şekil 1.4 Mg'nin akımsız kaplaması için ön-işlem adımları 6
Şekil 1.5 Akımsız kaplama yöntemi 6
Şekil 1.6 Akımsız kompozit kaplamaların üretimi için önerilen deney düzeneği 10
Şekil 1.7 Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım tepkisi 14
Şekil 1.8 Lissajous şeklinin kökeni 15
Şekil 1.9 Nyquist grafiği 16
Şekil 1.10 Bir zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre 17
Şekil 1.11 Bir zaman sabiti ile Bode grafiği 17
Şekil 3.1 Elektron kaynağı olarak indirgeyici ajan (R) ile akımsız kaplama için hücre kurulumu 40
Şekil 3.2 Genellikle akımsız deneylerde kullanılan aparatın temel diyagramı 41
Şekil 3.3 Akımsız nikel-bor kaplama işleminin şematik gösterimi 46
Şekil 4.1 Kaplanmış örneklerin optik fotoğrafları 48
Şekil 4.2 Mg alaşımının H_3PO_4 çözeltisinde temizlendikten sonraki optik mikroskobik fotoğrafı (X=500) 51
Şekil 4.3 1 dk asit sıyırma sonrası AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü (%50 H_3PO_4 içinde takiben %40 HF içinde 15 dk boyunca aktivasyon) 52
Şekil 4.4 $NaBH_4$ (g/L) konsantrasyonunun oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi 54
Şekil 4.5 Sıcaklığın oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi 54
Şekil 4.6 Kaplama zamanının, 85 ^oC sıcaklıkta ve 1 s sürede oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerindeki etkisi 54
Şekil 4.7 85 ^oC sıcaklıkta ve 1 s sürede 8 g/L $NaBH_4$ bulunması halinde AZ31 Mg alaşımı üzerindeki Ni-B akımsız kaplamasının SEM görüntüleri 55
Şekil 4.8 85 ^oC sıcaklıkta ve 1 s sürede 8 g/L $NaBH_4$ bulunması halinde AZ31 Mg alaşımı üzerindeki Ni-B akımsız kaplamasının enine kesiti 55
Şekil 4.9 Akımsız Ni-B kaplamanın 85 ^oC'de 1 saat boyunca 8 g/L $NaBH_4$ varlığında EDS analiz sonuçları 56
Şekil 4.10 Ağırlıkça%3,5 NaCl çözeltisinde AZ31 Mg alaşımlarının EIS spektrumu 59
Şekil 4.11 Ağırlıkça 3,5 NaCl çözeltisinde akımsız Ni-B (6-12 g/L) kaplamasının EIS spektrumu 60
Şekil 4.12 EIS sonuçlarının eğri uydurumu için eşdeğer devre 60
Şekil 4.13 AZ31 Mg alaşımının akımsız Ni-B-W kompozit kaplamasının SEM görüntüleri 62

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1 Banyonun bileşenleri ve parametreleri ve fonksiyonları 40
Tablo 3.2 Banyo bileşimi ve kaplama koşulları 45
Tablo 4.1 Fosforik asitle asit sıyırma ön işleminin Ni-B kaplama kalitesine etkisi 49
Tablo 4.2 Hidroflorik asit aktivasyonunun Ni-B kaplama kalitesi üzerindeki etkisi 49
Tablo 4.3 Fosforik asit ile asit sıyırma ön işleme süresinin ve hidroflorik asit ile aktivasyon süresinin Ni-B kaplama kalitesi üzerine etkisi 50
Tablo 4.4 $NaBH_4$ yoğunluğunun tabakanın kalınlığı üzerindeki etkisi 53
Tablo 4.5 Sıcaklığın, kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi 53
Tablo 4.6 Kaplama zamanının oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerindeki etkisi 53
Tablo 4.7 Banyo bileşimi ve kaplama koşulları 61
Tablo 4.8 8 g/L $NaBH_4$ kaplamanın kalınlığına Na_2WO_4 konsantrasyonunun etkisi 61
Tablo 4.9 8 g/L $NaBH_4$ kaplamanın kalınlığına Al_2O_3 konsantrasyonunun etkisi 62
Tablo 4.10 Na_2WO_3'ün Ni-B kompozit kaplamalarının aşınma direncine etkisi 63
Tablo 4.11 Al_2O_3'ün Ni-B kompozit kaplamalarının aşınma direncine etkisi . 63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al	**:** Alüminyum
Al_2O_3	**:** Alüminyom oksit
$Al(OH)_3$	**:** Alüminyom hidroksit
$AlPO_4$	**:** Alüminyum fosfat
B	**:** Bor
C	**:** Karbon
CeO_2	**:** Seryum (IV) oksit
CH_3COOH	**:** Asetik asit
Cr	**:** Krom
Cr_2O_3	**:** Krom (III) oksit
CrO_3	**:** Krom trioksit
Cu	**:** Bakır
$Cu_2P_2O_7$	**:** Bakır pirofosfat
Fe	**:** Demir
H_3PO_4	**:** Fosforik asit
HF	**:** Hidrojen florür
HNO_3	**:** Nitrik asit
Mg	**:** Magnezyum
$Mg(OH)_2$	**:** Magnezyum hidroksit
$Mg_2P_2O_7$	**:** Magnezyum pirofosfat
$Mg_3(PO_4)_2$	**:** Magnezyum fosfat
MgF_2	**:** Magnezyum diflorür
MgO	**:** Magnezyum oksit
Mn	**:** Manganez
$Mn(H_2PO_4)_2$	**:** Manganez dihidrojen fosfat
MoO_4	**:** Molibdat
$NaMgF_3$	**:** Sodyum trifloromagnezat
Na_2MnO_4	**:** Sodyum manganat
NaOH	**:** Sodyum hidroksit
Na_3PO_4	**:** Sodyum fosfat
Na_2SO_4	**:** Sodyum sülfat
Na_2WO_3	**:** Sodyum tungsten oksit
Na_2WO_4	**:** Sodyum tungstat
$NaBH_4$	**:** Sodyum borhidrür
NaCl	**:** Sodyum klorür
$NaNO_2$	**:** Sodyum nitrit
NH_4HF_2	**:** Ammonyum hidrojen diflorir
NH_4F	**:** Amoyum florür
$NH_4H_2PO_4$	**:** Amonyum dihidrojen fosfat
Ni	**:** Nikel
Ni_2B	**:** Nikel borid
$NiCl_2$	**:** Nikel (II) klorür

O : Oksijen
P : Fosfor
Si : Silisyum
SiC : Silisyum karbür
Si_3N_4 : Silisyum nitrür
SiO_2 : Silisyum dioksit
Sn : Kalay
TiB_2 : Titanyum diborür
TiO_2 : Titanyum dioksit
W : Tungsten
WO_3 : Tungsten trioksit
Zn : Çinko
ZrO_2 : Zirkonyum dioksit

Kısaltmalar

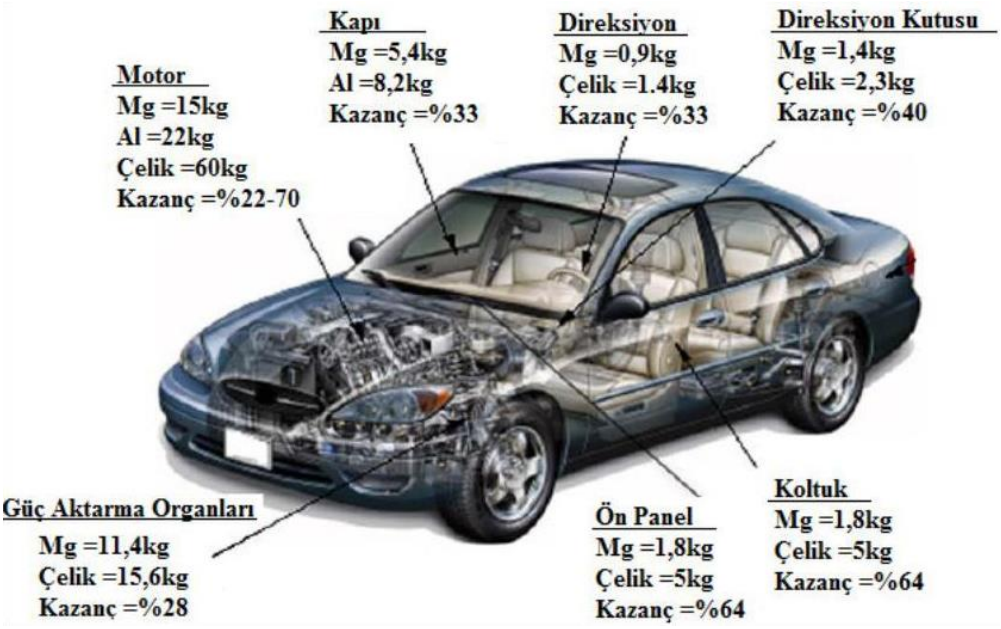
AC : Alternatif Akım
AES : Atomik Emisyon Spektrometresi
AsB : Geri Saçılan Elektron Detektörü
CPE : Çift Tabakanın Sabit Faz Elementi
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
ECN : Elektrokimyasal Gürültü
EDS : Enerji Dağıtıcı X Işını Spektroskopisi
EDX : Enerji Dağıtıcı X Işını Spektroskopisi
EDXA : Enerji Dağıtıcı X-Işını Analizi
EDXMA : Enerji Dağıtıcı X-Işını Mikroanalizi
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EN : Akımsız Kaplama
ENB : Akımsız Ni-B Kaplama
EsB : Geri Saçılan Elektron İç-Mercek Dedektörü
FESEM : Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP : Endüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma
LST : Lazer Yüzeyi ile İşlenmiş
OCP : Açık Devre Potansiyeli
PDP : Potasiyodinamik Polarizasyon
PEO : Plazma Elektrolitik Oksidasyon
RBS : Rutherford Geri Saçılma Spektrometresi
SCE : Kalomel Elektrot
SE2 : İkincil Elektron Dedektörü
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Transmisyon Elektron Mikroskobu
XPS : X-ışını Fotoelektron spektroskopisi
XRD : X-Işını Kırınım Yöntemi

1. GİRİŞ

Magnezyum alaşımları çelik ve alüminyumdan çok daha fazla mukavemet/ağırlık oranı olan, düşük yoğunluklu 21. yüzyılın en önemli malzemelerinden biridir (Chong vd., 2015). Mg alaşımlarının en büyük pazarı otomotiv endüstrisidir (Şekil 1.1). Magnezyum alaşımları, çoğunlukla ağırlıktan tasarrufun çok önemli olduğu uygulamalarda yapısal malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Otomotiv uygulamalarında hafifliği, yuvarlanma direncini ve hızlanma enerjisini azaltarak performansı artırmakta ve böylece yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca sera gazı CO_2'sinde bir azalmaya neden olmaktadır (Blawert vd., 2004). Magnezyum alaşımları ayrıca direksiyon simidi ve sütunları, koltuk çerçeveleri, şanzıman kutuları, krank gövdesi, eksantrik mili dişlisi, şanzıman gövdeleri motor blokları, motor yağı kabı, tekerlekler, kapı çerçeveleri, gövde konnektörleri ve traversler (beşik) gibi yapısal gövde dökümleri olarak kullanılmaktadır (Fleming, 2012) (Şekil 1.2). Magnezyum alaşımlarının iyi bir mukavemet, süneklik ve sünme özellikleri vardır. Bu nedenle, magnezyum alaşımları, zincir testereleri, elektrikli el aletleri, çit makası ve ses-video-bilgisayar-iletişim ekipmanı (dizüstü bilgisayarlar, TV setleri, cep telefonları, video kameralar) gibi birçok üründe mühendislik plastiklerinin yerini almıştır (Fleming, 2012). Magnezyum alaşımlarının kullanımına büyük bir ilgi olmasına rağmen, gerçek uygulamaları, çelik, alüminyum ve plastik gibi büyük rakiplerine kıyasla, düşük korozyon direnci ve yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, magnezyum uygulamalarının çoğu, galvanik korozyonun daha az ciddi bir sorun olduğu iç mekân uygulamalarında kullanılabilir (Blawert vd., 2004).

Kullanılan en ticari alaşım elementleri alüminyum, çinko ve magnezyumdur. Mg-Al-Zn-Mn sistemi dökümlerde en yaygın kullanılan alaşımlardan biridir. Ana alaşım elementi olarak alüminyum içeren magnezyum alaşım grupları, düşük maliyetli, kullanımı kolay, mukavemetli, süneklik ve korozyona karşı nispeten daha iyi direnç gibi iyi mekanik özellikleri ile karakterize edilmektedir. Alüminyum, magnezyum üzerinde diğer alaşım elementlerine göre en uygun etkiye sahiptir. Alüminyum, alaşımın mekanik özelliklerini arttırır, döküm ve erime özelliklerini geliştirir. %6'lık alüminyum içeriği, mukavemet ve sünekliğin optimum kombinasyonunu verir.

Ağırlıkça %6'dan fazla Al içeriğinde, alaşım ısıyla işlenebilir hale gelir. Genellikle ticari alaşımların Al içeriği, ağırlıkça %10'u geçmemektedir.



Şekil 1.1 Başlıca magnezyum bazlı otomobil ürünleri

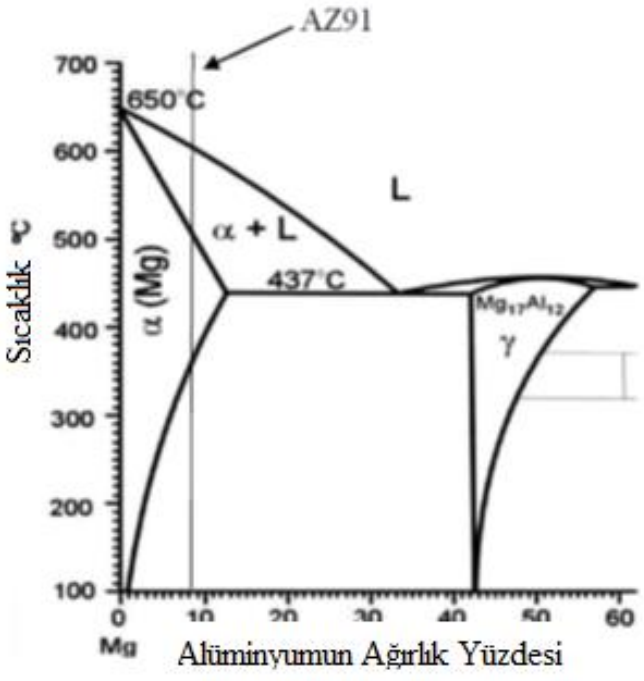


Şekil 1.2 Magnezyum alaşımlarından yapılan ürünler

Çinko, magnezyum alaşımlarında bir alaşım elemanı olarak alüminyum kadar etkindir. Oda sıcaklığında gücü artırmak için alüminyum ile birleşir. Fakat ağırlıkça %7 ila %10 Al içeren magnezyum alaşımlarına ağırlıkça %1'den daha büyük miktarlarda eklenirse, sıcaklıkta kırılırlık (hot-shortness) artar. Mg-Al alaşımlarına tuzlu suda direncini arttırmak için manganez eklenir (Bu demir gibi ağır metal elementleri nispeten zararsız metaller arası bileşiklere dönüştürür ve bazıları erime sırasında

ayrılır). Magnezyuma göre nispeten düşük çözünürlüğü nedeniyle, manganez miktarı ağırlıkça %1,5 ile sınırlandırılmalısını önermişlerdir. Alüminyum içerdiğinde, manganezin katı çözünürlüğü ağırlıkça %0,3'e kadar düştüğü belirtilmiştir (Avedesian ve Bake, 1999).

Şekil 1.3'deki faz diyagramına göre, Mg-Al alaşımlarının mikroyapısı genellikle magnezyumdaki katı bir alüminyum çözeltisi (altıgen yakından paketlenmiş, hcp yapılı bir α fazı) ve Mg17Al12'nin (ağırlıkça %43,95 Al) stokiyometrik bileşimi ile intermetalik bir bileşik olarak β fazı ile karakterize edilir. Magnezyumdaki alüminyumun maksimum katı çözünürlüğü 437°C'de %12,7'dir ve oda sıcaklığında yaklaşık %2'ye düşmektedir.



Şekil 1.3 Mg–Al faz diyagramı

Magnezyum ve alaşımlarının, Mg'nin aşırı elektronegatif potansiyelinden dolayı zayıf bir korozyon direnci vardır, bu da safsızlık durumunda veya farklı metallerle harici bağlantı durumunda fazla miktarda galvanik korozyonun oluşmasına neden olur. Yüzeyde oluşan oksit filmin kalitesi düşük olması korozyona karşı nispeten direncini düşürmektedir.

Magnezyumun bu “yarı pasifliği”, hem saf magnezyumun hem de alaşımlarının zayıf çukurlaşma direncine neden olur. Magnezyum üzerinde oluşturulan oksit filmler aynı zamanda klorür, bromür, sülfat, nitrat ve kromat gibi birçok ortamda su içinde çözünme veya kimyasal olarak parçalanma eğiliminde olduğu belirtilmiştir (Balarajui vd., 2003).

AZ31B, oda sıcaklığında mukavemetli, sünek, korozyona karşı dirençli, kaynaklanabilirliği iyi olan bir magnezyum alaşımıdır. AZ31B, uçak gövdeleri, cep telefonu ve dizüstü bilgisayar kasaları, hoparlör konileri ve konser gereçleri gibi çok çeşitli alanlarda uygulanmaktadır. AZ31B alaşımı otomotiv endüstrisinde geniş yelpazede karmaşık bileşenlerin üretilebildiği ve yüksek sıcaklıklarda iyi bir biçimde şekillendirilebildiği belirtilmiştir (Housh ve Mikucki, 1990).

1.1 Akımsız Kaplama

Akımsız kaplama (EN); metal iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgeme yöntemi ile malzeme üzerine kaplanması tekniğidir. Akımsız kaplama, bir indirgeyici madde içeren sulu bir çözeltiden metal iyonlarının katalitik olarak indirgenmesine ve daha sonra elektrik enerjisi kullanılmadan metalin kaplanmasını sağlayan kimyasal bir indirgeme işlemidir. Akımsız nikel işlemleri, kaplama banyosunda kullanılan indirgeyici ajanlara (hipofosfit, borohidrür veya dialkil amino boran ve hidrazin) dayalı olarak Ni-P, Ni-B ve saf Ni şeklinde gruplandırılır.

Hipofosfit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplama işlemi, düşük maliyeti, kontrol kolaylığı ve iyi korozyon direnci nedeniyle ticari başarı kazanmıştır. Akımsız Ni-P kaplamaları çeşitli uygulamalar için tatmin edici performans gösterse de performanslarının farklı kullanımlara uyacak şekilde artırılması, ticari başarısının daha fazla artmasını garanti eder. Bu durum, ilave alaşım elementleri eklenerek veya Ni-P matrisine sert/yumuşak parçacıklar eklenerek elde edilir. Akımsız nikel kompozit kaplamanın ayrıntılı bir açıklaması ilgili literatürlerde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir (Feldstein vd., 1991; Liu ve Gao, 2006; Sankara vd., 2006).

Bu tez kapsamında, AZ31B magnezyum alaşımının nikel-bor ve nikel bor kompozitleri ile akımsız olarak kaplanması araştırılmıştır. Çalışmada, alaşımın yüzey

ön işleminin önemine değinilmiştir. Asitleme, Ni-B akımsız kaplamadan önce üniform ve katalitik olarak aktif bir yüzey oluşturmak özellikle önemlidir. AZ31B Mg alaşımı üzerinde asitleme işlemi fosforik asit içinde ve ardından %40 HF'ye daldırılarak incelenmiştir. Ayrıca Hem H_3PO_4 hem de HF içeren tek bir çözelti içinde asitleme işlemi de gerçekleştirilmiştir. Ni-B kompozit kaplamanın performansı SEM altında incelenmiş ve elektrokimyasal empedans spektroskopi yöntemi kullanılarak korozyon direnci test edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca Al_2O_3 veya WO_3'ün önemli rolünü aydınlatmak için Ni–B, Ni–B–Al_2O_3 and Ni-B-WO_3 kompozit kaplamaları yapılmış ve özelliklerinin (yapısal ve mekanik) karşılaştırması yapılmıştır.

1.1.1 Akımsız Ni-B Kaplamalar

Son yıllarda borhidrit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamalarına doğru bir kayma söz konusudur. Çünkü borhidrit iyonları en güçlü indirgeyici ajandır. Borhidrit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplamaları daha yüksek sertliğe ve üstün aşınma direncine sahiptir. Bir malzemenin bileşenleri nanometre boyutunda olduğunda, malzemenin mekanik, kimyasal, optik, manyetik ve elektrik gibi özellikleri üzerinde önemli değişiklikler sağlar. Akımsız nikel kaplamaların fiziksel faydaları ve çevre dostu özellikleri ile borun yüksek kayganlığı ve yüksek ısıya dayanıklılık özellikleri, birçok yüzey mühendisliği problemine çözüm sunmak için birleştirildiği belirtilmiştir. Ni-B kaplamalar, ümit vaat eden mekanik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Cazip özellikler sayesinde, Ni-B kaplamalar otomotiv, havacılık, petrokimya, plastik, optik, nükleer, elektronik, bilgisayar, tekstil, kâğıt, gıda ve baskı endüstrilerinde çeşitli uygulamalar bulmayı başarmıştır. (Zhang vd., 1993; Delaunois vd., 2000; McComas, 2001; Riedel ve McComas, 2005; Riedel ve Bailer, 2005; Krishnaveni ve Sankara Narayanan, 2006).

Ni-B kaplamalarının, sert krom kaplamalardan sertlik, yüksek aşınma direnci gibi özelliklerde daha iyidir. Ni-B kaplamalar, sert krom kaplamalardan daha iyi ve iyi korozyon önleme özellikleri (Ni-P kaplamalar) gibi çok çekici özelliklere sahiptir. Ni-B kaplamaları, Ni-P kaplamalarından daha iyi korozyon önleme özellikleri olduğu belirtilmiştir. Bütün bunlara ilave olarak, Ni-B kaplamanın maliyet etkinliği, kalınlık homojenliği, kayganlık, daha iyi süneklik, mükemmel lehimleme, iyi elektriksel özellikler, antibakteriyel özellik, düşük gözeneklilik, üstün bağlanma ve olağanüstü

elektromanyetik özellikler gibi birçok şaşırtıcı özelliği olduğu bildirilmiştir. Cazip özellikleri nedeniyle, Ni-B kaplamalar otomotiv, havacılık, nükleer, petrokimya, bilgisayar, elektronik, plastik, optik, tekstil, kâğıt, gıda ve baskı endüstrilerinde kullanılmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamalar yumuşak çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır ve magnezyum alaşımları gibi çeşitli yüzeylerde kaplandığı belirtilmiştir (Zhang vd., 1993; Delaunois vd., 2000; McComas, 2001; Riedel ve McComas, 2005; Riedel ve Bailer, 2005; Krishnaveni ve Sankara Narayanan, 2006).

1.2 Mg Alaşımlarının Yüzey Ön İşlemleri

Mg alaşımlarının plakalanması zordur. Çünkü elektrokimyasal olarak oldukça aktiftirler. Mg alaşımlarının bileşimi ve substratların yüzey pürüzlülüğü, biriken kaplamayı etkiler. Dikkatli tasarlanmış ön işlem adımları, Mg substrat üzerinde son kaplamaların performansının iyi olmasında anahtar rol oynar. Ön işlem basamaklarının işlevleri, bir koruyucu film diğerinin yerini aldıkça görülebilir. Dow işlemi olarak bilinen Mg'nin akımsız kaplaması için geleneksel ön-işlem adımları Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Bu ön arıtma işleminde, çinko daldırmadan sonra toksik siyanür kullanmak zorunludur.

Mekanik temizlik → Alkali temizleme → Asitle temizleme → Çinko daldırma → Siyanür Cu kaplama → Akımsız kaplama (Cu için aynı kaplama banyosu)

Şekil 1.4 Mg'nin akımsız kaplaması için ön-işlem adımları

Mg alaşımının Al içeriği yüksekse (AZ91 gibi) değiştirilen çinko tabakası düşük yapışma mukavemeti gösterir. Mg için doğrudan AN ön işleme yöntemi, florlama ve ardından flor iyonu içeren kaplama banyosunda kaplama yapılır. Tipik yol Şekil 1.5'de gösterilmiştir.

Mekanik temizlik → Alkali temizleme → Asitle temizleme → HF aktivasyonu → Akımsız kaplama (banyo hidroflorik asit veya florür içerir)

Şekil 1.5 Akımsız kaplama yöntemi

Prosedürlerde florür içeren çözeltilerin kullanımı sadece operatörler için tehlike oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda atık kimyasal yönetimi maliyetini de arttırır. Dahası, MgF_2 filmi sonraki kaplama işlemlerinde çok kararlıdır ve sonraki kaplama ve substrat arasında sandviçlenerek gevşek ve yapışkan bir tabaka elde edildiği belirtilmiştir (Xiang vd., 2000; Guo vd., 2007).

Yukarıda belirtilen her iki ön-muamele yöntemi, Mg alaşımının kaplanması için "geleneksel" bir sıralama olarak görülebilir. Yukarıda bahsedilen her iki ön-işlem yollarından, asit dekapajı, hem altı değerlikli kromun neden olduğu sağlık endişesinden hem de nitrik asidin neden olduğu substratın ciddi tanecikler arası korozyonundan dramatik dezavantajlara sahip olan kromik asit ve nitrik asit kullanmak zorundadır.

Araştırmacılar, yukarıda belirtilen sorunları çözmek için, özellikle aşağıdaki hususlara odaklanmak için çok çalışmışlardır: alternatif kimyasallar seçerek ön işlem aşamalarında CrO_3 ve HF gibi tehlikeli kimyasalları kullanmaktan kaçınıp, Mg alaşımlı substratı diğer kaplama formlarıyla önceden kaplamayı deneyip; kaplama koşullarını optimize ederek ön işlem adımlarını basitleştirmeye çalışmışlardır (Zhou vd., 2010; Zhu vd., 2010; Lei vd., 2011; Zhang vd., 2011; Tran vd., 2012; Wang vd., 2012; Liu vd., 2012).

1.3 Seçilen Kimyasalların Optimizasyonu

Mg alaşımlarının ön işlemden geçirilmesi için temel olarak iki noktada çaba gösterilmiştir: Bunlardan biri geleneksel ön işlem yollarında tehlikeli kimyasalların kullanımının üstesinden gelmek, diğeri ise EN şeklinde kaplamanın yapışma ve homojenliğinin artırılmasıdır.

Magnezyum alaşımlarına doğrudan EN ön işlem uygulanması, daha az ön işlem adımı ve kolay kullanım nedeniyle son yıllarda daha fazla ilgi görmüştür. Ön işlem aşamalarında CrO_3 ve HF'den kaçınma kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. HNO_3 + H_3PO_4, H_3PO_4 + Na_2MnO_4, CH_3COOH vb. çevre dostu asit toplama reaktifi olarak araştırılmıştır. H_3PO_4, $Mn(H_2PO_4)_2$, HNO_3 ve CH_3COOH karışımı gibi daha karmaşık

formül de önerilmektedir. NH_4HF_2 esas olarak aktivasyon aşamasında HF'nin yerine kullanılır. Çünkü NH_4HF_2 katı fazdadır ve kullanımı daha güvenlidir.

AZ91D alaşımının çeşitli ön işlem çözeltileriyle etkileşiminin karşılaştırmalı bir çalışması, farklı asit reaktifinin farklı korozif hız ve yüzey pürüzlülüğü ile sonuçlandığını göstermektedir. Araştırmacılar farklı kaplama yöntemlerinin uygun ön işlem süreçlerinde gerekli olduğunu rapor etmiştir (Zhou vd., 2010; Lei vd., 2011; Tran vd., 2012;Wang vd., 2012). Zinkat ön işlemine gelince, ince çinko tabakasının birikmesinden sonra siyanür kullanımından kaçınmak için çok çaba sarf edilmiştir.

Tetra hidrokso çinko iyonunun EN ön işleminde, ince çinko tabakasının kaplanmasından sonra siyanür kullanımından kaçınmak için çok çaba sarf edilmiştir. $Cu_2P_2O_7$ bazlı banyoda bakır kaplama, pulse nikel elektrokaplama, çinko elektrokaplamalar, bakır siyanür için alternatif olarak test edilmiştir. Fe^{3+}, Sn^{2+} içeren modifiye edilmiş çinko daldırma çözeltisinden düzgün dağılımlı çinko tabakası elde edilmiştir. Eşit dağılmış çinko katmanı, çift çinko daldırma işlemi ile veya çinkoat işleminden önce eser miktardaki Cu^{2+} ile aktivasyon işlmi ile dikkatli bir şekilde elde edilebilir. Çinko daldırma ön işleminin bir avantajı, çinko tabakasının, daha fazla kaplama için homojen yüzey koşulları elde etmek için magnezyum substratı izole edebilmesidir. Çinko daldırma ön işleminin bir avantajı, daha ileri kaplamalarda, çinko tabakasının magnezyum substratı izole edebilmesidir. Yeni çinko daldırma işlemi ile magnezyum alaşımları içeren nadir toprak elementleri başarıyla kaplanmıştır. Çinko ön işlemi ile farklı magnezyum alaşımlarını kaplamak için evrensel bir ön işlem dizisi de önerilmektedir (Chen vd., 2006; Zhao vd., 2010; Zhu vd., 2010; Zhang vd., 2011; Gao vd., 2011; Liu vd., 2012).

Ön kaplamada, EN kaplama için Mg alaşımlı substratın ana zorluğu, oksit tabakasını ciddi partikül erozyonu olmadan çıkarılmasıdır. Son yüzey, takip eden işlemlerde benzer potansiyel göstermelidir. Daha yakın zamanlarda, "terzilik" yüzey kimyası kavramı önerilmiştir. Bazı araştırmacılar, Mg alaşımı için ön-işlem yöntemini araştırarak çok daha düzgün çinko daldırma tabakası elde etmişlerdir. Elde edilen çinko katmanı hem elektrokaplama hem de dönüşüm kaplamalarında kullanılabilir

(Gao vd., 2010; Jin vd., 2011).

1.4 Katmanlar Arası Kaplamalar

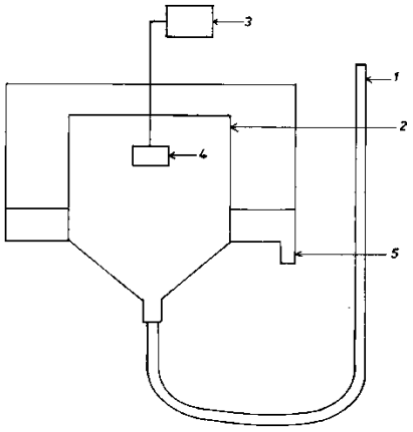
Mg alaşımlarının geleneksel kaplama yöntemlerinde, substratın kaplama banyosu ile şiddetli bir şekilde reaksiyona girmesi söz konusudur. Ön-işlem aşamaları, sonraki aşamalarda çıkarılabilen geçici koruyucu kaplama temin edebilse de bu tür tabakaların eksik çözülmesi ile ilgili endişeler hala mevcuttur. Dahası, son kaplamada küçük delikler varsa korozyon eğilimi artar. Katmanlar arası bir kaplamanın yapılması, korozif ortama yalıtımlı bir tabaka sağlayarak bu sorunları çözebilir. Günümüzde, organik kaplama, Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) kaplama, eloksal kaplama ve kimyasal dönüşüm kaplamaları gibi, Mg alaşımlarının elektrokimyasal ön işlemlerinde birçok ara katman kullanılmıştır. Son zamanlarda, lazer yüzeyi ile işlenmiş (LST) AZ91 Mg alaşımı üzerinde akımsız Ni kaplama önerilmiştir. AZ91D/LST/EN yapılı kaplamalar yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde bir artış gösterdiği, benzerliğini ve yüksek korozyon direncini koruduğu görülmüştür. Ni tabakası oluşturmak için değiştirme çözeltisinde uygun yüzey aktif madde katkı maddeleri kullanılarak basit bir yer değiştirme reaksiyonu yapılmıştır (Liu ve Gao, 2006; Zhang vd., 2007; Zhao vd., 2007; El Mahallawy vd., 2008; Zhang vd., 2008; Sun vd., 2008; Elsentriecy ve Azumi, 2009; Yang vd., 2009; Wu vd., 2010; Yang vd., 2012; Sudagar vd., 2012; Seifzadeh ve Rajabalizadeh, 2013; Yang vd., 2014).

1.5 Akımsız Ni-P ve Ni-B Kompozit Kaplamalar

Akımsız nikel kaplamada çeşitli ikinci faz partiküllerinin kodlanması ve bu sayede doğal homojenlik, sertleşebilirlik, aşınma direnci ve korozyon direncinden yararlanma fikri, akımsız nikel kompozit kaplamaların geliştirilmesine yol açmıştır. Akımsız nikel matrisine ikinci faz partiküllerin dahil edilmesi ile ilgili çalışmalar 1960'larda başlamıştır. Bu tür kaplamaların oluşturulmasında ilk denemeler başarılı olmamıştır ve çoğu kez banyo esnasında bozulma görülmüştür. Kompozit kaplamaları üretmek için izlenen metodoloji, geleneksel elektrokaplamada geçerli olanlara benzer olduğu için bu şaşırtıcı değildir. İnce bölünmüş parçacıkların dağılması, akımsız kaplama banyosunun yüzey alanı yükünü akımsız kaplama için normal olarak kabul edilebilir

değerin 800 katına artırır ve bu da sonuç olarak banyonun homojen ayrışmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, uygun stabilizatörlerin yardımıyla, akımsız nikel kompozit kaplamalar hazırlanmıştır (Metzger ve Florian, 1976; Balaraju vd., 2003; Alirezaei vd., 2004; Thiemig ve Bund, 2008; Li vd., 2013; Shakoor vd., 2014).

Metzger ve Florian (1976) tarafından tarif edilene benzer, akımsız nikel kompozit kaplamaların üretimi için kullanılan deney düzeneğinin bir örneği Şekil 1.6'da gösterilmiştir (Indira Rajagopalden uyarlanmıştır. 1-Anahtar, 2-Termostatsız elektriksiz kompozit banyo girişi, 3-Aşırı akış seviyesi, 4-Bileşenin yavaş dönüşü için mekanik düzenleme, 5-Akımsız kompozit kaplamaya tabi tutulan bileşen ve 6- Çözelti çıkışı).



Şekil 1.6 Akımsız kompozit kaplamaların üretimi için önerilen deney düzeneği

Bu düzenleme konik tabanlı bir silindirik kap ve bir dış kılıftan oluşur. Dağılmış parçacıklara sahip elektrolit, uygun sıcaklıkta, alttan pompalanır. Dış ambalaj aşırı akan elektroliti toplar. Kaplanacak alt tabaka iç bölmeye asılır. Parçacıkları süspansiyon halinde tutmak için elektrolit hafifçe çalkalanır. Reaksiyon kabının altındaki konik şekil, yerçekimi nedeniyle yerleşen ve hava ajitasyonu yardımıyla elektrolit içinde yeniden dağılmış parçacıkların toplanmasına yardımcı olur. Alt tabakanın dikey yönlendirmesi bazen benimsenmesine rağmen, genellikle alt tabakanın, dağılmış parçacıkların muntazam bir şekilde birleştirilmesini sağlayacak şekilde döndürülmesi tavsiye edilir.

Akımsız kompozit kaplama, çarpma ile oluşur. Akımsız kompozit kaplama, parçacıkların iş parçasının yüzeyine çarpması ve çökmesi ve daha sonra bu

parçacıkların biriktirildikçe matris malzemesi tarafından sarılmasıyla oluşturulur. Partiküller ve metal matris arasında moleküler bir bağ yoktur. Akımsız Ni-P matrisinde, sert ve yumuşak parçacıkların birleşmesini parçacık boyutu ve şekli, parçacığın bağıl yoğunluğu, parçacık yükü, parçacığın eylemsizliği, kaplama banyosundaki parçacıkların konsantrasyonu, ajitasyon yöntemi ve derecesi, parçacığın matris ile uyumluluğu ve kaplanan parçanın yönü gibi çeşitli faktörler tarafından etkilendiği belirtilmiştir (Sharp, 1975).

Akımsız Ni-P matrisinde, parçacıkların büyüklüğünün, bunların birleşmesi üzerinde kesin bir etkiye sahiptir. Genel olarak, partiküllerin çözeltiye yerleşecek kadar büyük ve ağır olması, ancak kaplamayı pürüzlendirecek veya süspansiyonda tutulmasını zorlaştıracak kadar büyük olmaması tavsiye etmiştir (Grosjean vd., 2000). Ayrıca, partiküllerin boyutu, akımsız nikel kaplamasının kalınlığına göre seçilmelidir, 7 µm kalınlığında akımsız bir nikel kaplamasına 10 µm büyüklüğünde parçacıklar dahil etmek için yapılan girişimler yetersiz kaplamanın oluşumuna neden olmuştur. 25 µm kalınlığındaki bir kaplamaya bile 10 µm büyüklüğünde partiküllerin dahil edilmesi kaplamayı fiziksel olarak zayıflatmıştır. 2-7 µm boyutundaki parçacıkların akımsız nikel matrisinde birlikte kaplamanın uygun olabileceği. 4-7 µm boyutundaki parçacıklar ile çalışmanın en kolay olduğu önerilmektedir. Banyodaki silikon karbür parçacıklarının konsantrasyonu ne olursa olsun, Ni-P matrisine dahil edilen parçacıkların çoğunun 0,3-1,8 µm çapında olduğu ileri sürülmüştür. Benzer çalışma koşulları altında, dar bir boyut dağılımındaki daha küçük parçacıklar maksimum katılım sağlar. Parçacıklar ve akımsız Ni-P matrisi arasında daha iyi bir bütünlük elde etmek için, parçacıkların boyutu, matris tarafından sıkıca tutulabilmeleri için küçük olmalıdır. Parçacık şekli de birleşme seviyelerini belirlemede hayati bir rol oynar. Genellikle açısal şekilli parçacıkların çarpma üzerine yuvarlak olanlardan daha fazla yüzey üzerinde tutma eğiliminde olacağına inanılmaktadır. Ayrıca küresel şekilli alümina parçacıklarının düzensiz olanlara göre daha iyi birleşmeye yol açtığı ileri sürülmüştür. Parçacık şeklindeki fark aynı zamanda kaplamanın bitirme tipi üzerinde de bir etkiye sahiptir. Küçük yuvarlak parçacıklardan ve büyük açısal parçacıklardan sırasıyla çok düzgün ve çok pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir.

Parçacık katılımını belirleyen diğer önemli faktör, çalışılan parçanın oryantasyonudur. Tek tip ajitasyon altında dikey olarak tutulan numuneler iyi birleşme gösterir. Bununla birlikte, yatay ve yukarı bakacak şekilde tutulan yüzeylerin, dikey yönlendirme kullanılarak elde edilenlere kıyasla iki kat daha az partikül içerdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, böyle bir yönde, aşağıya bakan yüzeye çok az parçacık dahil edilmiştir. Bu nedenle, nesnelerin, yüzeyin tüm bölümlerinin düzenli olarak yukarı doğru olacak şekilde döndürülmesi ve/veya yuvarlanması tavsiye edimiştir (Sheela ve Pushpavanam, 2002).

Kaplama çözeltisinin ajitasyonu da partikül katılmasını belirlemede önemli bir faktördür. Kullanılan çeşitli çalkalama yöntemleri, pompalama, hava temizleme, oksijen, azot, ultrasonik çalkalama ve plaka-tampon tekniği ile dolaşımdır. Uygulamada, Ni-P matrisine maksimum partikül katılımı için kaplama banyosuna pompalama veya kontrollü hava dağıtımı ile dolaşımın sağlanması, en iyi yol olduğu belirtilmiştir (Balaraju, 2000). Genelde ajitasyon çok yavaşsa (laminer akış), banyodaki parçacıklar, yoğunluklarının düşük olduğu durumlar dışında tamamen dağılmayabilir. Öte yandan, çalkalama çok yüksekse (türbülanslı), parçacıkların yüzeye yapışması için yeterli zamana sahip olmayacak ve bu da zayıf parçacık katılmasına neden olacaktır. Karıştırma hızı, dahil edilecek ikinci faz parçacıklarının boyutuna göre, optimize edilmelidir. Laminar türbülanslı geçiş bölgesi, parçacıkların akımsız kompozit kaplamaya dahil edilmesini maksimuma çıkarmak için en etkili ajitasyon koşuludur. Enjeksiyon ajitasyon modu, nano boyutlu elmas parçacıklarının kümelenmesini parçalamaya yardımcı olur ve parçacıkların akımsız Ni-P matrisine daha yüksek düzeyde katılmasına neden olur.

Akımsız nikel banyosunda dağılmış parçacıkların konsantrasyonu da katılma seviyesini etkilemede önemli bir rol oynar (Hamid ve Elkhair, 2002). Si_3N_4, CeO_2 ve TiO_2 parçacıklarının akımsız Ni-P matrisine dahil edilmesinin, banyodaki konsantrasyonlarındaki artışla arttığı ve bunun ötesinde, konsantrasyonlarındaki sürekli bir artışa rağmen doygunluk olduğu belirtilmiştir (Balaraju, 2000).

Bazı araştırmacılar, çeşitli sert ve yumuşak parçacıkların katılma miktarları aynı olduğunda doygunlukta benzer bir eğilim gözlemlemişlerdir (Pushpavanam ve Shenoi,

1977; Dennis vd., 1981; Izzard ve Dennis, 1987; Pushpavanam, 1992; Balaraju ve Seshadri, 1999; Hamid ve Abou Elkhair, 2002). Bununla birlikte, bu parçacıkların birleşmede doygunluk gösterdiği kritik konsantrasyon çok farklı değildir. Bu nedenle, elektrot yüzeyine çarpma için mevcut olan partikül akışının ve bu partiküllerin yüzeyde tutulduğu sürenin, tür ve yapılarından ziyade katılma seviyelerini belirlediği açıktır. Kritik bir konsantrasyona kadar katılma seviyesindeki gözlenen artış, elektro yüzeye bitişik artan partikül akışından dolayı olabilir. Bununla birlikte, bu kritik konsantrasyonun ötesinde, bu ikinci faz parçacıklarının, gruplanması ya da toplanması olasılığı bulunmaktadır. Bu kritik konsantrasyonun yanısıra, bu ikinci faz parçacıklarının, partiküllerin yerleşmesine neden olan aralarındaki ortalama mesafedeki azalma nedeniyle gruplanma ya da toplanma olasılığı bulunmaktadır ve bu toplanma olasılığı katılma seviyesinde bir doygunluğa veya hafif bir azalmaya neden olur. Yukarıdaki faktörlerin yanı sıra, çoğunlukla yüzey aktif maddeler olmak üzere bazı özel katkı maddeleri de ikinci faz partiküllerinin birikmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu katkı maddeleri, yumuşak parçacıkların birleşmesinde özellikle önemlidir (Moonir-Vaghefi vd., 1997; Ger ve Hwang, 2002).

1.6 Kompleks Empedans Kavramı

Hemen hemen herkes elektrik direnci kavramını bilir. Bir devre elemanının elektrik akımının akışına direnme yeteneğidir. Ohm kanununa göre direnc, voltaj, E ve akım, I arasındaki oran cinsinden Eşitlik 1.1'deki gibi tanımlanır.

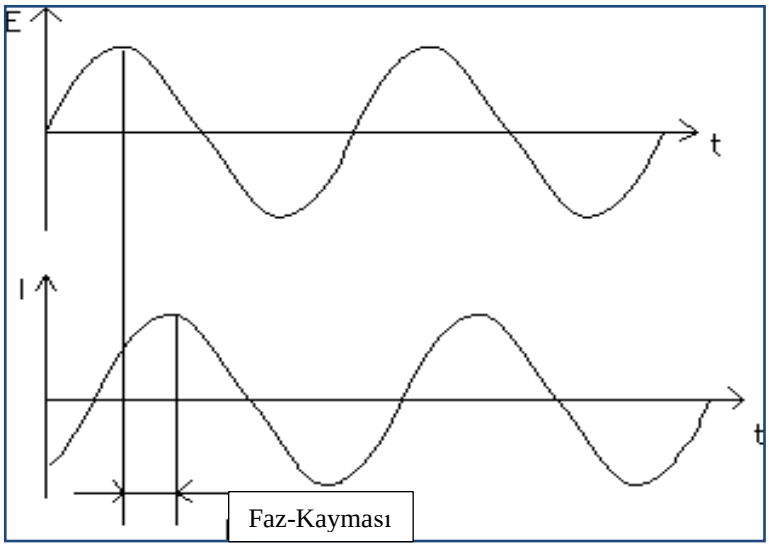
$$R = E/I \tag{1.1}$$

Bu iyi bilinen bir ilişki olsa da, kullanımı yalnızca bir devre elemanıyla sınırlıdır - İdeal bir direncin birkaç basit özelliği vardır:

- Tüm akım ve gerilim seviyelerinde Ohm Yasasını takip eder.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Bir direnç üzerinden AC akım ve voltaj sinyalleri birbiriyle aynı fazdadır.

Ancak gerçek dünya, çok daha karmaşık davranışlar sergileyen devre elemanlarını içerir. Bu elemanlar bizi basit direnç kavramını terk etmeye zorlar ve onun yerine daha genel bir devre parametresi olan empedansı kullanılır. Direnç gibi, empedans da bir devrenin elektrik akımının akışına direnme yeteneğinin bir ölçüsüdür, ancak direncin aksine yukarıda listelenen basitleştirici özelliklerle sınırlı değildir.

Elektrokimyasal empedans, genellikle bir elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulanır ve ardından hücre boyunca akım ölçülürek belirlenir. Sinüzoidal bir potansiyel uyarma uygulandığını varsayalım. Bu potansiyele yanıt bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali, sinüzoidal fonksiyonların bir toplamı (bir Fourier serisi) olarak analiz edilebilir. Elektrokimyasal empedans normalde küçük bir uyarma sinyali kullanılarak ölçülür. Bu, hücrenin tepkisinin sözde doğrusal olması için yapılır. Doğrusal (veya sözde doğrusal) bir sistemde, sinüzoidal bir potansiyele mevcut yanıt, aynı frekansta ancak fazda kaymış bir sinüzoidal olacaktır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım tepkisi

Zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilen uyarma sinyali,

$$E = E_0 \, Sin(\omega t) \tag{1.2}$$

E_t t anındaki potansiyel, E_0 sinyalin genliğidir ve ω radyal frekanstır. Radyal frekans ω (radyan / saniye cinsinden ifade edilir) ile frekans f (hertz cinsinden ifade edilir) arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\omega = 2\pi f \tag{1.3}$$

Doğrusal bir sistemde, tepki sinyali I_t, fazda (phase) kaydırılır ve I_0'dan farklı bir genliğe sahiptir.

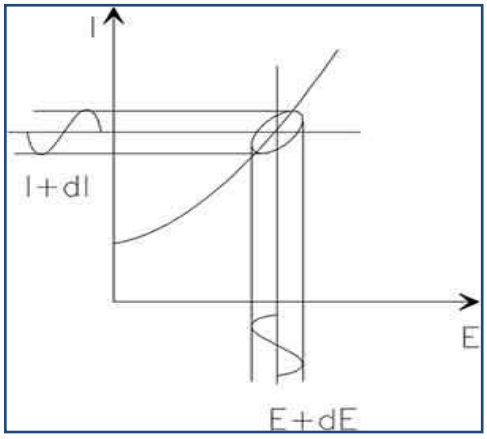
$$I_{t=} I_0 \ \sin(\omega t + \emptyset) \tag{1.4}$$

Ohm Yasasına benzer bir ifade, sistemin empedansı (1.5) denklemi ile hesaplanır.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \ \sin(\omega t)}{I_0 \ \sin(\omega t + \emptyset)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \emptyset)} \tag{1.5}$$

Bu nedenle empedans, büyüklük, Zo ve faz kayması, Φ cinsinden ifade edilir.

Uygulanan sinüzoidal sinyali E (t) bir grafiğin X eksenine ve sinüzoidal yanıt sinyalini I (t) Y eksenine çizersek, sonuç bir ovaldir (Şekil 1.8). Bu oval "Lissajous Şekli" olarak bilinir. Osiloskop ekranlarında Lissajous Figürlerinin analizi, modern EIS enstrümantasyonunun bulunmasından önce kabul edilen empedans ölçüm yöntemiydi.



Şekil 1.8 Lissajous şeklinin kökeni

Eulers ilişkisi ile,

$$exp(j\emptyset) = \cos\emptyset + \mathrm{j}\sin\emptyset \tag{1.6}$$

Empedansı kompleks bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel şu şekilde tanımlanır:

$$E_t = E_0\, exp(\mathrm{j}\omega t) \tag{1.7}$$

ve akım şu şekildedir,

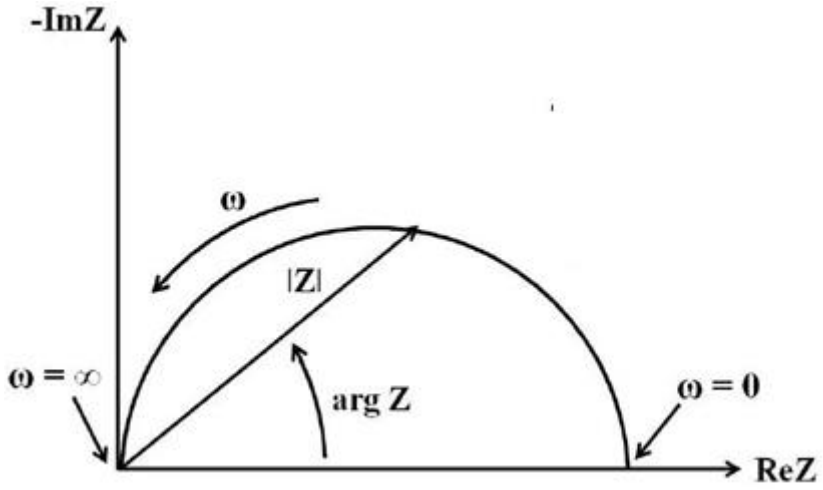
$$I_t = I_0 exp(\mathrm{j}\omega t - \emptyset) \tag{1.8}$$

Empedans daha sonra kmpleks bir sayı olarak temsil edilir.

$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0(\cos\emptyset + \mathrm{j}\sin\emptyset) \tag{1.9}$$

1.6.1 Veri Sunumu

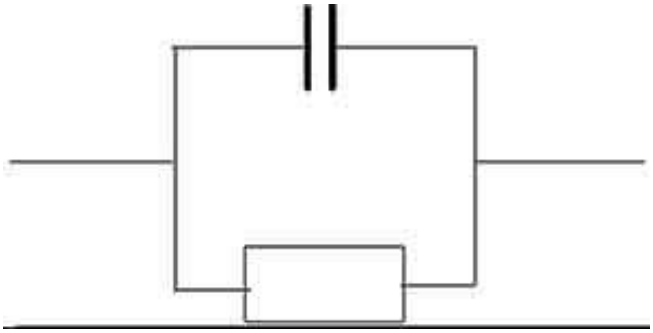
Z (ω) için ifade bir gerçek ve bir sanal kısımdan oluşur. Gerçek parça X ekseninde çizilirse ve sanal parça bir grafiğin Y ekseninde çizilirse, bir Nyquist grafiği elde edilir (Şekil 1.9). Nyquist grafiğinde empedans | Z | uzunluğundaki bir vektör (ok) olarak gösterilebilir. Bu vektör ile X ekseni arasındaki açı, genellikle "faz açısı" olarak adlandırılır, f (= arg Z) 'dir.



Şekil 1.9 Nyquist grafiği

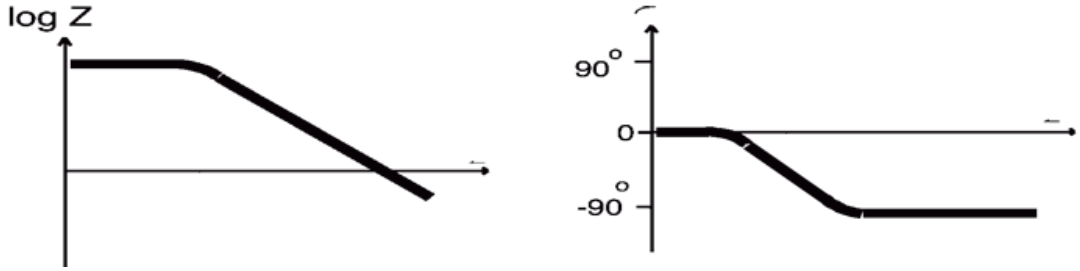
Nyquist grafiğinin bir büyük eksikliği var. Grafikteki herhangi bir veri noktasına bakışdığımda, o noktayı kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığı söylenemz.

Şekil 1.9'daki Nyquist grafiği, Şekil 1.10'da verilen elektrik devresinden kaynaklanmaktadır. Yarım daire, tek bir "zaman sabiti" nin karakteristiğidir. Elektrokimyasal empedans grafikleri genellikle birkaç yarım daire içerir. Genellikle yarım dairenin sadece bir kısmı görülür.



Şekil 1.10 Bir zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre

Bir diğer popüler sunum yöntemi ise Bode Plot'dur. Empedans, X eksenindeki log frekansı ve hem empedansın mutlak değerleri (| Z | = $_{Z0)}$ hem de Y eksenindeki faz kayması ile çizilir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 Bir zaman sabiti ile Bode grafiği

1.7 Yüzey Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyi odaklanmış bir elektron ışınıyla tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir tür elektron mikroskobudur. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Elektron ışını bir raster tarama modelinde taranır ve ışının konumu, bir görüntü oluşturmak için algılanan sinyalin yoğunluğu ile birleştirilir. En yaygın SEM modunda, elektron ışını tarafından uyarılan

atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlar, ikincil bir elektron detektörü (Everhart-Thornley detektörü) kullanılarak tespit edilir. Tespit edilebilen ikincil elektronların sayısı ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu, diğer şeylerin yanı sıra numune topografyasına bağlıdır. Bazı SEM'ler 1 nanometreden daha iyi çözünürlüklere ulaşabilir.

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), tıpkı SEM gibi, numune yüzeyinden çok çeşitli bilgiler sağlayan, ancak daha yüksek çözünürlük ve çok daha geniş bir enerji aralığı olan bir cihazdır. Tıpkı geleneksel bir SEM gibi çalışır: numune yüzeyi bir elektron ışınıyla taranırken, bir monitör bizi ilgilendiren bilgileri mevcut dedektörlere göre görüntüler.

FESEM ile SEM arasındaki en büyük fark, elektron üretme sistemindedir. Bir elektron kaynağı olarak FESEM, son derece odaklanmış yüksek ve düşük enerjili elektron ışınları sağlayan, uzamsal çözünürlüğü büyük ölçüde iyileştiren ve çalışmanın çok düşük potansiyellerde (0,02–5 kV) gerçekleştirilmesini sağlayan bir alan emisyon tabancası kullanır. Bu, iletken olmayan numuneler üzerindeki şarj etkisini en aza indirmeye ve elektron ışınına duyarlı numunelerin zarar görmesini önlemeye yardımcı olur.

FESEM'in bir diğer dikkat çekici özelliği de lens içi dedektörlerin kullanılmasıdır. Yüksek çözünürlükte ve çok düşük hızlanma potansiyelinde çalışmak üzere optimize edilmiş bu dedektörler, ekipmandan maksimum performans elde etmek için esastır.

Büyük bir alan derinliği ile numune yüzeyinin SEM topografya görüntüsünü sağlayan bir İkincil Elektron Dedektörü (SE2) yüksek hızlanma potansiyeline sahip orta ve düşük çözünürlükler elde etmek için en uygun yöntemdir. Esas olarak, önemli noktaları aramak için numuneyi düşük büyütme oranında taramak ve çok miktarda topografik bilgi içeren numuneleri incelemek için kullanılır.

Düşük enerjili ikincil elektronlarla çalışan ve daha yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlayan, elektron sütununun içinde bulunan İkincil Elektron Mercek İçi Dedektörü numunenin yüzey özelliklerine çok duyarlıdır, bu da onu herhangi bir malzemenin yüzey karakterizasyonu için çok uygun kılar. Düşük hızlanma potansiyellerinde (<5

kV) en iyi performansı gösterir, bu nedenle elektron ışınına duyarlı örneklerle çalışmak ve iletken olmayan örneklerde şarj etkisini en aza indirmek için özellikle tavsiye edilir.

Numunede bulunan elementlerdeki atom numarası değişimine duyarlı bir Geri Saçılan Elektron Detektörü (AsB); bu nedenle, numunenin kimyasal bileşimindeki değişiklikleri gözlemlemek için kullanılır. AsB detektörü dört kadran içerir ve topografik ve bileşimsel kontrastlı görüntülerin seçimine izin verir. Dahası, yüksek açılı çalışma modu, kristal örneklerde yapısal kontrastı gözlemlenmesine izin verir.
Geri Saçılan Elektron İç-Mercek Dedektörü (EsB), geri saçılan diğer herhangi bir dedektörden daha yüksek bir Z-kontrastı verir ve elektronları enerjilerine göre seçebilen ve yalnızca birkaç taneyle ayırt edilebilen elementler arasında ayrım yapılmasını sağlayan tek cihazdır. Aynı zamanda çok düşük voltajda (ikincil lens içi dedektör ile aynı aralıkta) çalışabilir, bu da onu hassas örnekler için ideal kılar. Bağımsız çalışma gerçeği, ikincil ve geri saçılmış elektronlardan eşzamanlı sinyal yakalanmasını kolaylaştırır.

Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX, EDXS veya XEDS), bazen enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDXA) veya enerji dağıtıcı X-ışını mikroanalizi (EDXMA) olarak da adlandırılır, temel analiz veya kimyasal için kullanılan analitik bir tekniktir. Bir örneğin karakterizasyonu. Bazı X-ışını uyarma kaynağı ile bir numunenin etkileşimine dayanır.

Karakterizasyon yetenekleri büyük ölçüde, her bir elementin kendi elektromanyetik emisyon spektrumunda (spektroskopinin ana ilkesi olan) benzersiz bir tepe noktasına izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahip olduğu temel ilkesine bağlıdır. Tepe konumları, tipik bir EDX cihazının deneysel çözünürlüğünden çok daha iyi bir doğrulukla Moseley yasası tarafından tahmin edilmektedir.

Bir numuneden karakteristik X-ışınlarının emisyonunu uyarmak için, incelenen numuneye bir X-ışınları demeti gönderilir. Gelen ışın, iç kabuktaki bir elektronu uyarabilir, elektronun bulunduğu yerde bir elektron deliği oluştururken onu kabuktan çıkarabilir. Dıştaki, daha yüksek enerjili bir kabuktan bir elektron daha sonra deliği doldurur ve daha yüksek enerjili kabuk ile düşük enerjili kabuk arasındaki enerji farkı

bir X-ışını biçiminde salınabilir. Bir örnekten yayılan X ışınlarının sayısı ve enerjisi, enerji dağıtıcı bir spektrometre ile ölçülebilir. X ışınlarının enerjileri, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve yayan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan, EDS, numunenin temel bileşiminin ölçülmesine izin verir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hu vd. (2013), magnezyum alaşımlarının EN kaplanması için uzun çevrimler ve yüksek stabiliteye sahip yeni banyo çözeltileri geliştirmeyi amaçlayan araştırmalarında, banyonun pH'sı ve stabilizatörlerinin kaplama hızı, kaplama kalitesi ve banyo ömrü üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak çalışmışlardır. Kaplamanın birikme oranını belirlemek için gravimetri yöntemini kullanılmışlardır. Kaplamanın kapsamı, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içinde magnezyum alaşımları için 2 saatlik daldırma testi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar banyo pH'ının sadece banyo reaktivitesini değiştirmediğini, aynı zamanda kaplamaların mikroyapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde de güçlü bir etkisi olduğunu göstermiştir. Amonyum asetat içeren yeni banyoda EN kaplama yoluyla oldukça homojen ve yoğun bir kaplama oluşturulmuştur. Banyo ömrünün, uygun miktarda amonyum asetat ilave edildiğinde uzadığı görülmüştür. Amonyum asetatın kaplama çözeltisindeki pH'ı stabilize etmesi, kaplama kalitesini ve banyo ömrünü kontrol etmege etkili olduğu sonucu bulunmuştur.

Wang vd. (2009) çalışmasında magnezyum alaşımları üzerinde elektrokaplama öncesinde fosfat-permanganat çözeltisinde çevre dostu bir ön işlem yöntemi olarak tek aşamalı bir asitte sıyırma aktivasyon işlemini önermiştir. Dekapaj-aktivasyonunun kaplama kaliteleri üzerindeki etkileri, bakır kaplamanın yapışma ve gözeneklilik testi ile değerlendirmişlerdir. Örnek ve çözelti arasındaki arayüzey reaksiyonları SEM, EDX ve XRD ile analiz etmişlerdir. Sonuçlar, geliştirilmiş dekapaj-aktivasyon işleminin substrat yüzeyindeki potansiyelleri eşitleyebildiğini göstermiştir. Sıkıştırılmış çinko film, pH'sı 4-6 olan fosfat-permanganat çözeltisinde 3-5 dakika boyunca magnezyum alaşımı muameleden sonra çinko daldırma ile elde edilmiştir. Bakır kaplamanın yapışma ve korozyon direnci artmıştır. Tek aşamalı dekapaj aktivasyonu, mevcut iki aşamalı asit dekapaj ve büyük miktarda krom ve flor içeren aktivasyon sürecinin yerini alabilir. Böylece yüzey ön işleme prosedürü basitleştirilir ve üretim ortamı iyileştirilir.

Zhao vd. (2007) akımsız kaplama ve organik kaplamalar (organosilikon ısıya dayanıklı vernik) yoluyla AZ31 magnezyum alaşımları üzerinde Ni-P filmleri kaplamışlardır.

Geleneksel krom oksit artı HF ön işleminin yerine Ni-P kaplama ve AZ31 magnezyum alaşımlı substrat arasında ara katman olarak organik bir kaplama önerilmiştir. Ayrıca ara tabaka üzerinde biriken Ni-P'nin yapısı, morfolojisi ve korozyon direnci ile karakterize edildi. Substrat üzerindeki ara tabaka sadece Ni-P kaplama işlemi sırasında magnezyum korozyonunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda matris ve ikinci faz arasındaki potansiyel farkını da azaltır. Çapraz kesim testinin sonucu, alt tabaka ile ara tabaka arasındaki yapışma yeterince iyi olduğunu gösterir. AZ31 magnezyum alaşımı üzerinde ince ve yoğunluğu olan bir Ni-P filmi elde edilmiş olup bu filmin elektrokimyasal ölçümleri, Ni-P filmli numunenin alt tabakadan daha düşük korozyon akımı yoğunluğu ve daha pozitif korozyon potansiyeli sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, AZ31 magnezyum alaşımı üzerindeki Ni-P kaplamasının korozyon testi yapılmış ve bu testte yüksek korozyon direnci gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada önerilen yöntem çevre dostudur: Florür veya heksakalent krom bileşikleri kullanılmamıştır. Ek olarak, yüksek reaktivite nedeniyle plakalanması zor olduğu düşünülen metallerin kaplanması için yeni bir konsept sunduğu rapor edilmiştir (Zhao vd., 2007).

Zuleta vd. (2017) çalışmalarında, alkali akımsız Ni-P kaplamalar, Cr(VI) bileşiklerinin kullanılmasından kaçınan bir işlem kullanılarak doğrudan ticari saflıkta magnezyum ve AZ31B magnezyum alaşımlı substratlar üzerinde oluşturmuşlardır. Çalışmaların da kaplama oluşumunun iki yönüne odaklanmışlardır: (i) substrat pürüzlülüğünün akımsız Ni-P kaplama işleminin kinetiği üzerine magnezyumun etkisi; (ii) kaplamanın hem magnezyum hem de AZ31B alaşımı üzerindeki morfolojik ve kimyasal evrimi. Bu amaçlar için gravimetrik ölçümler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını kırınımı (XRD), Rutherford geri saçılma spektrometresi (RBS) ve açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri kullanılmıştır. Nispeten pürüzlü bir substratın, daha pürüzsüz substratlara kıyasla substrat yüzeyi üzerinde Ni-P kaplamasının hızlı oluşumunu teşvik ettiği gösterilmiştir. Ayrıca, akımsız Ni-P kaplama banyosunda NH_4HF_2 reaktifinden türetilen florür iyonlarının varlığı, banyoya daldırıldıktan birkaç saniye sonra MgF_2 oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir. Daha sonra, kübik bir morfolojisi olan $NaMgF_3$ kristalleri geliştirilmiş ve bunlar daha sonra Ni-P matrisine yerleşmiştir. Flor türlerinin varlığı, kaplama oluşumu sırasında substratı pasifleştirdiği ve dolayısıyla Mg^{2+} iyonlarının salınması nedeniyle oluşabilecek akımsız Ni-P

kaplama banyosunun ayrışmasını kısıtladığı görülmüştür. Son olarak, gravimetrik ölçümlere göre, SEM ve XRD'ye göre, kaplama işleminin başlangıçta magnezyum üzerinde alaşımdan daha hızlı olduğu rapor edilmiştir (Zuleta vd., 2017).

Qin vd. (2011) tarafından AZ31 magnezyum alaşımının sürekli bir açık devre potansiyel (OCP) eğrisini ölçmek ve akımsız kaplama işlemi sırasında Ni-P kaplamanın morfoloji varyasyonunu gözlemlemek için yerinde bir yöntem önermişlerdir. AZ31 Mg alaşımı üzerinde akımsız Ni-P kaplamanın mekanizması OCP eğrisi, SEM ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile incelemişlerdir. Akımsız Ni-P kaplama işlemi, kaplama oluşturma aşamasını ve kaplama büyüme aşamasını içerir. Formasyon aşaması üç prosedür içerir, yani Ni kristalitlerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi, kaplamanın iki boyutlu (2D) doğrultuda uzatılması ve kaplamanın üç boyutlu (3D) doğrultuda birleşmesi. SEM araştırmaları, Ni-P kaplamanın küresel nodüllerinin sadece kaplama büyüme aşamasında değil, aynı zamanda akımsız Ni-P kaplamanın ilk biriktirme aşamasında da oluştuğunu göstermektedir. Kaplama oranlarının farklı çökeltme aşamalarındaki değişimi, ilgili çökeltme aşamasının çökeltme mekanizmasına karşılık gelir (Qin vd., 2011)

Zhao vd. (2008) çalışmasında, AZ31 magnezyum alaşımı üzerine organik kaplamalar ve akımsız depozisyon kullanılarak bakır bir film kaplamıştır. Çapraz kesim testinin değeri, alt tabaka ile ara tabaka arasındaki yapışma işleminin iyi olduğunu gösterir. X ışını kırınımı ve SEM analizi, bakır filmin oldukça mükemmel bir kristal yapıya sahip olduğunu gösterir. Malzemenin polarizasyon eğrilerine göre, kaplanmış örneğin korozyon direnci belirgin şekilde arttığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada önerilen yöntemin toksik olmayan kimyasallar kullanıldığından dolayı çevre dostu olduğu belirtilmiştir. Ek olarak, bu makalede, yüksek aktiviteleri nedeniyle plakalanması zor olduğu düşünülen metallerin kaplanması için yeni bir konsept sunulduğu belirtilmiştir (Zhao vd., 2008).

Zhao ve Cui (2007), akımsız kaplama ve organik kaplamalar (organosilikon ısıya dayanıklı vernik) ile AZ31 magnezyum alaşımları üzerine gümüş kaplamışlardır. Organik kaplama, numunelerin organosilikon ısıya dayanıklı verniğe daldırılmasıyla yapılmıştır. Bu yöntemin uygulanabilirliği müteakip bir metalleştirme işlemiyle

doğrulanmıştır. Bu yöntemde organik kaplama, substrat ve gümüş film arasında ara tabaka görevi gördüğü rapor edilmiştir. Reaksiyon başladığında, gümüş neredeyse ara katman yüzeyine birikecektir. Ara katman ve gümüş filmin morfolojisini araştırmak için X ışını kırınımı ve SEM analizleri kullanmışlardır. Gümüş film oldukça mükemmel bir kristal yapıya sahiptir. Ve çapraz kesim testinin sonucu, substrat ve ara katman arasındaki yapışma yeterince iyi olduğunu gösterir. Kaplanmış magnezyum alaşımlarının korozyon çalışmaları için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri nötr pH 7'de ağırlıkça 3,5 NaCl aşındırıcı bir ortamda gerçekleştirildi. Substrat ile karşılaştırıldığında, kaplanmış AZ31 magnezyum alaşımlarının korozyon direnci belirgin şekilde arttığı, dahası, gümüş kaplama mükemmel antibakteriyel ve dekoratif özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada önerilen yöntemin çevre dostu olduğu, toksik olmayan kimyasallar kullanıldığı, ek olarak, yüksek reaktivite nedeniyle plakalanması zor olduğu düşünülen metallerin kaplanması için yeni bir konsept sunulduğu rapor edilmiştir.

Zhao vd. (2008), hem akımsız kaplama hem de organik kaplamalar ile magnezyum alaşımlı bakır film üzerinde çalışmışlardır. Organik kaplama, numunelerin bir organosilikon ısıya dirençli verniğe daldırılmasıyla yapılmıştır. Daha sonraki bir metalizasyon işleminde, bu yöntemin uygulanabilirliğini doğrulanmıştır. Bu yöntemde, organik kaplama substrat ve bakır film arasında bir ara tabaka olarak işlev görmüştür. Reaksiyon başladığında, bakır doğrudan ara tabaka yüzeyine birikmiştir. Ara katman ve bakır filmin kompozisyonunu ve morfolojisini anlamak için X ışını kırınımı ve SEM analizi kullanılmıştır. Bakır film oldukça mükemmel bir kristal yapıya sahiptir. Ve çapraz kesim testinin sonucu, substrat arasındaki yapışmanın yeterince iyi olduğunu göstermiştir. Kaplanmış magnezyum alaşımlarının korozyon çalışmaları için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri pH 7'de ağırlıkça %3,5 NaCl aşındırıcı bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Sonuç, substrat ile karşılaştırıldığında, kaplanmış AZ31 magnezyum alaşımlarının korozyon direncinin belirgin şekilde arttığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, bakır film mükemmel antibakteriyel ve dekoratif özelliklere sahiptir. Bu çalışmada önerilen yöntem, toksik olmayan kimyasallar kullanıldığından çevre dostudur. Ek olarak, bu, yüksek reaktivite nedeniyle plakalanması zor olduğu düşünülen metallerin kaplanması için yeni bir kavram sunulmuştur.

AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde akımsız nikel kaplama için yenilikçi ve çevre dostu bir prosedür Yan vd. (2015) tarafından sunulmuştur. Alkalin ve asidik florür içermeyen banyoların bileşimi ve kaplama işlemleri detaylı olarak araştırılmış ve tartışılmıştır. Alkalin ve müteakip asidik kaplama ile AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde çift katmanlı bir kaplama oluşturulmuştur. İç alkalin tabaka düşük P içeriğine sahip Ni-P kaplamadan oluşmuş, ancak dış asidik tabaka yüksek P içeriğine sahip Ni-P kaplamadan oluşmuştur. Çift katmanlı kaplamanın morfolojileri, bileşimi ve faz yapısı, sırasıyla SEM, EDS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Ni-P kaplamalarının AZ91D magnezyum alaşımı üzerindeki korozyon direnci nötr tuz spreyi ve elektrokimyasal polarizasyon testleri ile değerlendirilmiştir. AZ91D magnezyum alaşımının çift katmanlı kaplama ile korozyon potansiyeli, Mg substratı için 1,14 V yükseltilmiştir. Tuz püskürtme testinin, AZ91D alaşımının Ni-P çift katmanlı kaplama ile korozyon direncinin büyük ölçüde iyileştirildiği rapor edilmiştir. Florürsüz banyolarda yeni bir akımsız nikel kaplama işlemi başarıyla geliştirilmiştir. Florür deşarjı nedeniyle çevre kirliliği önemli ölçüde azaltılabilir.

AZ91D substratı üzerinde, elektrokimyasal homojen bir yüzeyin ayarlanmasına dayanan yeni ve çevre dostu bir ön işlem ile akımsız Ni-P kaplama Sun vd. (2014) tarafından araştırılmıştır. Ni-P kaplamanın morfolojisi, biriktirme işlemi, kimyasal bileşimi ve mikro yapısı incelenmiştir. β fazlarının seçici olarak uzaklaştırılması ile, mikro-yapısal homojen bir yüzey ve müteakip homojen ve kompakt Zn daldırma tabakası üretildiği belirtilmektedir. Kusursuz ve iyi yapışkan bir Ni-P kaplama, düzgün önleme ve bu ön işleme dayalı büyüme nedeniyle başarılı bir şekilde elde edilebildiği rapor edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri, Ni-P kaplamanın AZ91D substratının korozyon direncini önemli ölçüde artırabildiğini ortaya koymaktadır.

Guangyu vd. (2008), AZ91D magnezyum alaşımlı substrat üzerindeki akımsız Ni-P kaplamalar için, yeni üçlü ligand sistemini içeren asidik hipofosfit miktarı azaltılmış, akımsız nikel banyosu kullanılmıştır. Sonuçlar, biriktirme oranının kaplama çözeltisindeki üçlü ligand konsantrasyonuna göre değiştiğini göstermektedir. Kaplamaların yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM ile analiz edilmiştir. Ni-P kaplamaların korozyon önleyici özellikleri, elektrokimyasal empedans ve

potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile %3,5 NaCl çözeltisi içinde değerlendirilmiş ve akımsız kaplama banyosundaki üçlü ligandların miktarı, yüzey morfolojisi ve Ni-P kaplamalarının yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Üçlü ligand konsantrasyonundaki artma, kristalleşme sıcaklığındaki düşme ve tüm birikintilerin kristalleşme ısısının artışı DSC ölçümleri ile bulunmuştur. Kaplama banyosunda 0,035 M üçlü ligand katkısı ile elde edilen kaplama, daha iyi bir yüzey homojenliği sunabildiği ve korozyon direncini geliştirebileceği rapor edilmiştir.

Akımsız Ni-B kaplamaların oluşumundaki ilerleme Correa vd. (2013) tarafından saf magnezyum ve AZ91D alaşımı üzerinde araştırılmıştır. Alt tabakanın kimyasal aktivasyonundan önce kullanılmayan, kromat bazlı olmayan akımsız bir işlem uygulanmıştır. Substratların yüzeyleri seçilen elektron mikroskobu, akkor deşarj optik emisyon spektroskopisi, Rutherford geri saçılma spektroskopisi ve nükleer reaksiyon analizi kullanılarak seçilen işlem zamanlarında incelenmiştir. Oksit, magnezyum üzerinde alaşımdan daha kalındır. AZ91D alaşımı durumunda dökme substrat ile oksit tabakası arasında çinko zenginleşmesinin meydana geldiği ve akımsız işlemin başlamasının ardından, yüzeyler üzerindeki oksit miktarının kazınmış yüzeylere kıyasla azaldığı rapor edilmiştir. Kaplama malzemesi işlemin erken aşamalarında magnezyum üzerinde daha hızlı çekilmesine rağmen kaplama büyümesinin ortalama oranları iki substrattada benzerdir (~ 12 ila 13 μm/s). Aşınma testleri, sürtünme katsayısı üzerinde nispeten küçük etkilerle, kaplamaların uygulanmasından kaynaklanan aşınma direncini önemli ölçüde iyileştirilebilir.

Wang vd. (2006) akımsız olarak doğrudan asetik asitte bekletilmiş AZ91D üzerine Ni-B kaplaması uygulamışlardır. Kaplama hızının, pH, sıcaklık ve banyo bileşiminden etkilendiği bulunmuştur. Akımsız Ni-B kaplamasının, düzgün bir yüzey ve şekilsiz bir yapı sergilediği rapor edilmiştir. Ağırlıkça 3,5 sodyum klorür sulu çözeltisinde polarizasyon eğrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, kaplamanın magnezyum alaşımı substratını korozyon saldırısından koruyabildiğini göstermiştir. Kaplama işleminin farklı aşamalarında farklı çökelme reaksiyonlarının baskın olduğu rapor edilmiştir.

Correa vd. (2012) çalışmasında, Ni-B kaplamaları, kromsuz elektriksiz bir işlemle doğrudan ticari saflıkta magnezyum ve AZ91D magnezyum alaşımı üzerine yapılmış ve tarama elektron mikroskobu, akkor deşarj optik emisyon spektroskopisi, gravimetrik ölçümler kullanılarak karakterize edilmiş ve hidrojen çıkışı ile korozyon değerlendirmesi yapılmıştır. Kaplamaların yüzeyleri tipik karnabahar tipi bir görünüm ortaya çıkarır ve ~ 8 ila 13 μm/s oranında oluşur. Kaplamaların nikel ve bor içerikleri, tüm kalınlık boyunca nispeten eşittir. Akımsız banyoya NH_4HF_2 eklenmesi, kaplanmış substratların sodyum klorür çözeltisine daldırılması sırasında kaplamaların sağladığı korozyon direncini arttırır.

Magnezyum alaşımları üzerinde elektrokaplama ve akımsız Ni-P alaşımlı kaplamanın mevcut araştırma süreçleri Wu vd. (2010) tarafından gözden geçirilmiştir. Teorik olarak, magnezyum alaşımları üzerinde elektrokaplama ve akımsız kaplamada zorlukların nedeni verildi. Kimyasal dönüşüm kaplaması ile hazırlanan magnezyum alaşımları üzerine çinko daldırma, bakır daldırma, doğrudan akımsız Ni-P alaşımlı kaplama ve elektrokaplama ve elektriksiz kaplama ayrıntılı olarak sunulmuştur. Özellikle, magnezyum alaşımı AZ91 ve AZ31' hakkında yapılan araştırmalar kısaca tartışılmış, mevcut problemler ve gelecekteki araştırma hedefleri verilmiştir.

AZ91D magnezyum alaşımının korozyon kapasitesini ve aşınma direncini arttırmak için Gou vd. (2010), akımsız kaplama ile yeni bir Ni-P-SiC kompozit kaplama hazırlanmıştır. pH değerlerinin kaplama hızları ve özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ni-P-SiC kaplamalarının mikro yapısı ve faz yapısı, SEM ve XRD ile analiz edilmiştir. Kaplamaların korozyon ve aşınma direnci performansları da sırasıyla elektrokimyasal teknik ve disk üzerine sabitlenmiş tribometre ile araştırılmıştır. Sonuç olarak kompozit kaplamanın Ni, P ve SiC'den oluştuğu ve Amorf bir yapı ve substrata iyi yapışma gösterdiği rapor edilmiştir. pH=5,2 değerinde elde edilen kompozit kaplama, alt tabakaya benzer korozyon direnci ve yükselen aşınma direnci özellikleri gösteren optimal entegre özelliklerine sahiptir.

Zhang vd. (2010), akımsız kaplama ile AZ91D magnezyum alaşımı üzerine Ni-W-P/Ni-B dubleks kaplamaları yapmıştır. Dubleks kaplamalar çift banyolarda (alkalin hipofosfit ve borohidrür azaltılmış akımsız nikel banyoları) yapılmıştır. Kaplamalar,

kaplama halinde amorftur. Isıl işlem üzerine kristalleştirilmiş ve nikel borürler üretilmiştir. Böylece, iyi korozyon direnci özelliklerine sahip Ni-W-P/Ni-B dubleks kaplamalar, AZ91D magnezyum alaşımının korunması ve uygulama alanlarının genişletilmesinde elde edilmiştir (Zhang ve He, 2010).

Cui vd. (2010) yayınlanmış makalesinde, geleneksel ön işlemin yerine Ni-P kaplama ve AZ91D magnezyum alaşımlı substrat arasındaki ön-muamele tabakası olarak özel fonksiyonel gruplara sahip bir fitik asit (phytic acid) dönüştürme filmi önermiştir. İşlemde silan birleştirme maddesi, dönüşüm filmi ile katalizli paladyum iyonu arasında bağlayıcı olarak benimsenmiştir. Fitik asit dönüşüm kaplamalarının mikro yapısı SEM kullanılarak gözlenirken, bileşim ve fonksiyonel gruplar enerji dağıtıcı spektrometre ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Silan birleştirme ajanının Si-OH'si ile fitik asidin hidroksili arasındaki bağlanma XPS ile doğrulandığı ve paladyum iyonunun olduğu da rapor edilmiştir. Ayrıca katmandan sonra biriken Ni-P'un yapısı, morfolojisi ve korozyon direnci ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde fitik asit ön işleme tabi tutulan Ni-P kaplamalarının iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir (Cui vd., 2010).

Zhang vd. (2010) çalışmasında, alt tabaka olarak elektriksiz Ni kaplama ve üst tabaka olarak elektrodepozit Ni-TiO_2 kompozit kaplama ile koruyucu çok katmanlı bir kaplama, AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde akımsız ve elektrodepozisyon tekniklerinin bir kombinasyonu ile başarıyla hazırlanmıştır. Kaplamaların yüzey, kesit morfolojileri ve faz yapılarını incelemek için tarama elektron mikroskopisi ve X ışını kırınımı kullanılmıştır. Ağırlıkça 3,5 NaCl çözeltilerindeki kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ile değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, Ni-TiO_2 kompozit kaplamanın korozyon işleminin, agresif ortamda uzun süreli daldırma testinde esas olarak üç aşamadan oluştuğunu ve AZ91D magnezyum alaşımı için tek akımsız Ni kaplamaya kıyasla daha iyi korozyon ve mekanik koruma sağlayabildiği rapor edilmiştir. Ni-TiO_2 kompozit kaplamanın mikro sertliği, AZ91D magnezyum alaşımınınkinden 5 kat daha iyi olduğu rapor edilmiştir.

Ni-P-ZrO_2 kompozit kaplamalar ve çok katmanlı kaplamalar Song vd. (2008) tarafından yeni akımsız kaplama işlemine dayanılarak araştırılmıştır. Kaplama yüzeyi ve kesit morfolojileri SEM ile gözlenip kimyasal bileşimler EDX ile analiz edilmiştir. Korozyon davranışları daldırma, tuz püskürtme ve elektrokimyasal testlerle değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, Ni-P-ZrO_2 kompozit kaplamalarının NaCl çözeltisinden etkilendiğini, ancak NaOH ve Na_2SO_4 çözeltilerinde pasivasyon özellikleri sergilediğini göstermiştir. Ni-P-ZrO_2 kaplamalarının korozyon direnci, ZrO_2 nano-parçacığının etkisiyle Ni-P kaplamalardan daha üstündür. Ni Ni-P-ZrO_2/ elektro kaplama nikeli/Ni-P'den (substrattan yüzeye) oluşan çok katmanlı kaplamalar, magnezyum alaşımlarının tuz püskürtme testi için 1000 saatten fazla sürede aşınmasını önleyebildiğini rapor etmişlerdir.

Li vd. (2008) tarafından korozyon direncini ve aşınma direncini arttırmak için AZ91D magnezyum alaşımına doğrudan elektriksiz bir Ni-P kaplama işlemi uygulanmıştır. Ni-P kaplamaların korozyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon ve %3,5 NaCl çözeltisine daldırma deneyleri ile değerlendirilmiştir. Kaplamaların aşınma direnci, aşınma izi ve disk-üstü deneyden sonra kütle değişimi ile araştırılmıştır. Sonuçlar, doğrudan akımsız Ni-P kaplamadan sonra AZ91D alaşımının korozyon direncinin ve aşınma direncinin büyük ölçüde arttığını göstermektedir. %3,5 NaCl çözeltisine daldırılıncaya kadar renk değişikliği gözlenmez. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri, magnezyum alaşımının serbest korozyon potansiyelinin 1500 mV'den 250 mV'ye kaydığını ve pasivasyonun doğrudan akımsız kaplamadan sonra 1350 mV'de gerçekleştiğini göstermektedir. Tavlama sonrası Ni-P kaplamanın ve Ni-P kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma oranları kuru kayma ile 1,5 N'lık yükte sırasıyla 0,10-0,351, $9{,}038\times10^{-3}$ mm^3/m ve 0,13-0,177, $3{,}056\times10^{-4}$ mm^3/m dir. Korozyon direncinde küçük bir yaralanmaya neden olmasına rağmen, kaplamanın tavlama işleminden sonra aşınma direncinde önemli bir iyileşme elde edilmiştir.

Sun vd. (2008), anotlanmış magnezyum alaşımı AZ91D için TiB_2 tozlarının ara film içerdiği yeni bir paladyum içermeyen aktivasyon EN kaplama işlemi uygulanmıştır. AZ91D'nin kaplamasız ve kaplamalı korozyon davranışı karşılaştırılmış ve EN kaplamanın substrata yapışma mukavemeti de ölçülmüştür. Sonuçlar, EN kaplamasının, yaklaşık 20 μm kalınlığında belirgin kusurları olmayan pürüzsüz ve

kompakt bir Ni-P alaşımlı tabakasının başarılı bir şekilde depolandığı ara katalitik tabaka üzerinde kolayca gerçekleşebileceğini göstermiştir. Katalitik fonksiyon esas olarak TiB_2 tozundan elde edilmiştir. Yapışkan çekme deneyi, substrat ile katalitik tabaka arasında yaklaşık 11 MPa'lık iyi bir yapışma mukavemeti gösterdiği rapor edilmiştir. %3,5 NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon sırasında EN kaplama için bariz bir pasivasyon aralığı ve daha yüksek E_{corr} (-0,323 V), substrat için etkili bir koruma ile kompakt bir Ni-P alaşım tabakasının tipik bir karakterini belirtmiştir.

Sülfat nikel içeren düşük maliyetli bir kaplama banyosundan AZ91D üzerinde akımsız Ni-P birikimi için bir teknoloji Guangyu vd. (2008) tarafından önerilmiştir. Sızdırmazlık ön işlemi, dökme magnezyum alaşımının mikro deliklerini tıkamak ve kaplama işlemi sırasında Ni-P kaplamasındaki kabarcık oluşumunu kesmek amacıyla akımsız Ni-P biriktirmesinden önce kullanılmıştır. Ve dekapaj ön işlemi, Ni-P birikimi ile AZ91D substratı arasında daha iyi bir yapışma sağlayabilir. Ni-P kaplamanın kaplama hızı 29 μm/h'dir. Teknoloji AZ91D magnezyum alaşımlı otomobil parçalarına uygulanır ve yüksek sertlik ve aşınmaya karşı yüksek direnç sağlayabilir. Ni-P kaplamalı ve ısıl işlem görmüş Ni-P kaplamalı magnezyum alaşımlı numunenin ağırlık kayıpları, 10 dakikalık aşınmasından sonra sırasıyla çıplak magnezyum alaşımlı numunenin sadece yaklaşık 1/6 ve 1/10'u kadardır. Akımsız Ni-P kaplamalı fren pedalı destek braketlerinin sertliği, 180 ºC'de 2 saatlik ısıl işlemlerden sonra 674,1 VHN ve 935,7 VHN'dir. Ni-P kaplamaların magnezyum alaşımlı yüzeylere yapışması, ISO Standartları 2819'un taleplerini karşılar. Teknoloji çevre dostudur ve tüm süreçte kromat bulunmadığı için çevreye zarar vermez.

AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde akımsız Ni-P kaplama, Ambat ve Zhou, (2004) tarafından substrat mikroyapısı ve kaplama parametrelerinin etkisini anlamak için araştırılmıştır. Kaplamanın ilk aşaması, çok kısa bir süre için kaplanan substratlar üzerinde SEM ve EDX analizi kullanılarak araştırılmıştır. Büyümenin erken aşamasında, substrat mikroyapısından güçlü bir şekilde etkilenmiştir. Muhtemelen β ve ötektik α -fazının galvanik bağlanması nedeniyle β-fazlı tanelere kaplama başlatılmıştır. Kaplama β -faz ile kaplandıktan sonra ötektik α ve primer α -faz üzerine yayılmıştır. Optimize edilmiş banyo ile üretilen kaplama, yaklaşık 600-700 VHN sertlikte, ağırlıkça %7 fosfor göstermiştir. Optimum ligand/metal iyonu oranı 1/1,5

iken tiyoüre (TU) için güvenli alan, 0,5-1 mg/L aralığındadır. Florür banyosunun AZ91D alaşımından plakaya optimum değeri 7,5 g/L olan önemli bir bileşen olduğu bulunmuştur. 0,25-0,5 mg/L merkapto-benzo-tiyosolün (MBT) varlığının kaplama işlemini hızlandırdığı bulunmuştur.

Heshmati vd. (2017) çalışmasında, otomobil endüstrisindeki potansiyel uygulamalar için yeni maleik asit ön işlemi yoluyla dubleks Ni-Zn-Cu-P/Ni-P akımsız kaplama, AM60B magnezyum alaşımına uygulanmıştır. Ayrıca, sonuçları karşılaştırmak için ikili Ni-P kaplama aynı ön işlem kullanılarak uygulanmıştır. SEM görüntüleri, maleik asit çözeltisinde yapılan ön işlemden sonra AM60B alaşımında çatlamış bir dönüşüm filminin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. İkili Ni-P ve karnabahar benzeri mikromorfolojiye sahip dubleks Ni-Zn-Cu-P/Ni-P akımsız kaplamalar, maleik asit ön işleminden sonra alaşım yüzeyine başarıyla uygulanmıştır. Dubleks kaplama, ikili kaplamaya kıyasla daha düzenli ve kompakt yüzey morfolojisi göstermiştir. Akımsız kaplamaların kalınlığı, Zn^{2+} iyonlarının kaplama hızı üzerindeki önleyici etkisinin Cu^{2+} iyonlarının ilave edilmesiyle tamamen telafi edildiğini gösteren kesitsel SEM görüntüleri ile tahmin edilmiştir. Akımsız kaplamaların mikroyapısı ve elementel bileşimi, sırasıyla XRD ve Enerji Dağıtıcı X ışını Spektroskopisi (EDS) ile değerlendirilmiştir. İkili kaplama yarı amorf mikroyapı gösterirken, dubleks kaplama yüksek fosfor (ağırlıkça %10,25) ve önemli miktarda çinko (ağırlıkça %7,55) nedeniyle neredeyse tamamen amorf bir yapı göstermiştir. Akımsız kaplamaların uygulanmasından sonra korozyon potansiyelinin büyük ölçüde olumsuz olması, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içinde Potasiyodinamik Polarizasyon (PDP) deneyleri ile ortaya konmuştur. Ayrıca, çıplak alaşımın korozyon akımı yoğunluğu, akımsız kaplamadan sonra önemli ölçüde azalmıştır. Dubleks kaplama, ikili kaplamaya göre nispeten daha iyi korozyon koruma kapasitesi göstermiştir. PDP testlerinin sonuçları, aynı aşındırıcı ortamda Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) deneyleri ile doğrulanmıştır. Çıplak alaşımın mikro sertliği hem ikili hem de dubleks akımsız kaplamaların uygulanmasından sonra önemli ölçüde artmıştır. Dubleks kaplama, kazanç arıtması nedeniyle ikili kaplamaya kıyasla nispeten daha yüksek mikro sertlik göstermiş, uygulanan akımsız kaplamaların, termal şok ve çekme testleri ile ortaya çıkan yapışma özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir.

Rajabalizadeh vd. (2017) çalışmalarında, titanat dönüşüm kaplaması, AM60B magnezyum alaşımı üzerinde akımsız Ni-P kaplama için Cr_2O_3/HF içermeyen ön işlem olarak uygulanmıştır. Mikroskobik görüntüler, alaşım yüzeyinin, esas olarak $Mg(OH)_2$/MgO, MgF_2, TiO_2, SiO_2, ve Al_2O_3/$Al(OH)_3$'ten oluşan titanat ön işleminden sonra tamamen çatlamış bir dönüşüm filmi ile kaplandığını ortaya koymuştur. Mikroskobik görüntüler kısa süreli akımsız kaplama sürelerinden sonra titanat filmi üzerinde ayrıca çok sayıda Ni çekirdeklenme merkezinin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Çekirdeklenme merkezleri sadece çatlak alanda değil, aynı zamanda titanat filmin katalitik etkisinden ötürü tüm ön-muamele edilmiş yüzey üzerinde oluşturulmuştur. Ayrıca 3 saatlik kaplamadan sonra ince yapılı düzgün, yoğun ve hatasız Ni-P kaplama elde edilmiştir. Ni-P kaplama, ılımlı fosfor içeriğinden dolayı karışık kristalli amorf yapı göstermiştir. İki geleneksel korozyon izleme yönteminin sonuçları, Ni-P kaplamanın magnezyum alaşımının korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, elektriksiz kaplamanın farklı daldırma sürelerinde korozyon davranışını incelemek için polarize olmayan bir teknik olarak Elektrokimyasal Gürültü (ECN) yöntemi kullanılmıştır. ECN testlerinin sonuçları, korozyon işleminin lokalize doğasını açıkça göstermiştir. Magnezyum alaşımının mikro sertlik değeri, akımsız kaplamadan sonra önemli ölçüde artmıştır. Son olarak, Ni-P kaplama ile magnezyum alaşımı substratı arasındaki uygun yapışma, termal şok ve çekme-yapışma testleri ile doğrulanmıştır.

Maoa vd. (2015) çalışmalarında, magnezyum alaşımı GW83'ün korozyon direncini arttırmak için (Ni+C) ile karbon içermeyen nikel ara tabaka filmi üretilmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer kaplamalarla karşılaştırıldığında, yoğun Ni+C kaplama substrat ile yapışmayı geliştirmiştir. Ni+C kaplı magnezyum alaşımının ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde, korozyon potansiyeli (E_{corr}), doymuş kalomel elektroda (SCE) karşı yaklaşık 1,37 V olarak kaplanmamış olanın ise yaklaşık 1,67 V olarak bulunmuştur. Korozyon akımı yoğunluğu 186 $\mu A.cm^{-2}$'den 11 $\mu A.cm^{-2}$'ye düşmüştür. 5 saatlik daldırma testi, Ni+C kaplı magnezyum alaşımı GW83'ün çıplak alaşıma kıyasla çok daha az korozyon göstermiştir. Bu kanıtlar, Ni+C kaplamanın uygulanmasının, magnezyum alaşımı GW83'ün korozyon direncini etkili bir şekilde geliştirebileceğini göstermiştir.

Seifzadeh ve Rajabalizadeh (2013) çalışmalarında, AZ61 magnezyum alaşımı üzerinde akımsız nikel kaplama için çevre dostu bir prosedür uygulanmıştır. Magnezyum alaşımı önce nitrik asit içinde aşındırılmış ve daha sonra bir seryum-lantan-permanganat (CLP) dönüşümlü kaplama banyosunda işlenmiştir.

Son olarak, akımsız Ni-P kaplaması, bir sülfat çözeltisinden dönüştürme kaplaması üzerinde gerçekleştirilmiştir. CLP dönüşüm kaplamasının mikro yapısı SEM kullanılarak gözlenirken, bileşim Enerji Dağıtıcı EDX ile analiz edilmiştir. Daha sonra, biriken Ni-P kaplama ayrıca kimyasal bileşimi, kristal yapısı, morfolojisi ve korozyon direnci ile karakterize edilmiştir. Yüksek fosfor içeriğine sahip düzgün ve amorf bir nikel kaplama, AZ61 alaşımına önceden uygulanan kimyasal dönüşüm kaplaması üzerine yapılmıştır. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon sırasında nikel kaplamada bariz bir pasivasyon meydana gelmiştir. Çıplak ve CLP ile muamele edilmiş substratlarla karşılaştırıldığında, Ni-P kaplamaları daha asil korozyon potansiyeli ve ayrıca daha düşük korozyon akım yoğunluğu göstermiştir. Ağırlıkça 3,5 NaCl çözeltisinde Ni–P kaplamalarının gerçek korozyon önleyici performansını belirlemek için Açık Devre Potansiyel (OCP) ölçümleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Mg-10Gd-4,8Y-0,6Zr üzerinde akımsız Ni-P kaplanması için yeni bir ön-muamele işlemi Jin ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Jin vd., 2011). Ön işlem katmanlarının ve Ni-P kaplamanın morfolojisi, bileşeni, kimyasal bileşimi ve yapısı, elektronik mikroskopi, enerji dağıtıcı spektroskopisi ve X ışını kırınım spektroskopisi taranarak analiz edilmiştir. Ni-P kaplamasının yapısı, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ile de tespit edilmiştir. Ni-P kaplamasının korozyon direncini test etmek için potansiyodinamik polarizasyon analizi ve tuz püskürtme testi kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar şunları göstermektedir: Çinko daldırma işlemi için aktif noktalar sağlayan yeni ön-muamele işleminde üretilen metal Cr, nikel birikimine faydalı olmuştur. Müteakip Ni-P kaplama, P içeriğinin ağırlıkça %9,43 olup amorftur. Homojen ve kalınlığı 2 saatlik birikimde yaklaşık 50 μm'ye ulaşmıştır. Mg-10Gd-4.8Y-0.6Zr alaşımlı substrat ile karşılaştırıldığında, kaplanmış alaşımın korozyon potansiyeli 1090 mV oranında kaymıştır ve korozyon akımı yoğunluğu ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde bir miktar azalmıştır. Ni-P kaplamanın tuz püskürtme test süresi 210

saat olarak alınmıştır. Bu sonuçların tümü, bu makalede araştırılan akımsız nikel kaplama prosedürünün Mg-10Gd-4,8Y-0,6Zr alaşımı için uygun olduğunu düşündürmektedir.

ZM6 (Mg-2,6Nd-0,6Zn-0,8Zr) magnezyum alaşımının korozyon direncini arttırmak için, yeni bir ön işlem ve ZM6 alaşımında akımsız Ni-P kaplama Gao vd. (2010) tarafından araştırılmıştır. Ön işlem katmanlarının ve akımsız nikel kaplamanın morfolojisi, bileşeni, kimyasal bileşimi ve yapısı, SEM, enerji dağıtıcı spektroskopisi, XPS ve Xışını kırınım spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Ni-P kaplamasının yapışma ve korozyon direnci termal şok, potansiyodinamik polarizasyon ve tuz püskürtme testi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, yeni bir çinko daldırma çözeltisinde ZM6 alaşımının yüzeyi üzerinde kompakt bir çinko daldırma tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Bunu takiben şekilsiz akımsız nikel kaplama uniform olup buradaki P içeriği ağırlıkça %9,7 ve kalınlığı 2 saat birikimde yaklaşık 62 μm'ye ulaşmıştır. Çıplak substrat ile karşılaştırıldığında, kaplanmış alaşımın korozyon potansiyeli pozitif olarak 1075 mV kaymış ve korozyon akımı yoğunluğu ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde iki kat büyüklükte azalmıştır. Ni-P kaplamanın tuz püskürtme test süresi 158 saattir. Bu sonuçlar, çalışmada geliştirilen akımsız nikel kaplama prosedürünün ZM6 alaşımı için mevcut olduğunu ve iyi bir yapışma ile elde edilen Ni-P kaplamanın substratı etkin bir şekilde koruyabildiğini göstermektedir.

Akımsız Ni-kaplamanın, magnezyum alaşımının korozyon yorgunluk davranışı üzerindeki etkisi Ishihara vd. (2008) tarafından araştırılmıştır. Yorulma testleri, laboratuar havasındaki akımsız nikel kaplı magnezyum alaşımlı numuneler ve %3 sodyum klorür çözeltisi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Laboratuar ortamında, yüzey işlemlerinin (kaplama, raspa ve cilalama) numunelerin yorulma ömürleri üzerindeki etkisi minimum bulunmuştur. Bununla birlikte, %3 sodyum klorür çözeltisinde, akımsız Ni kaplama numunelerin, parlatılmış ve püskürtülmüş numunelerinkinden daha kısa yorulma ömürlerine sahip olduğu bulunmuştur. Yorulma mekanizmalarını incelemek için, örnek yüzeylerinin ardışık gözlemleri hem laboratuvar ortamnda hem de sodyum klorür çözeltisinde yorulma işlemi sırasında gerçekleştirilmiştir. Yorulma mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için kırık yüzeylerin gözlemleri de yapılmıştır.

Shao vd. (2014), magnezyum alaşımını üç çeşit asit sıyırma formülü ve aktivasyon formülü ile hazırlamışlar ve üç çeşit asit aktivasyon formülünün magnezyum alaşımı üzerindeki etkisi kontrast deneyi ile incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar, oda sıcaklığında asit dekapaj formülü, oda sıcaklığında HNO_3 25 ml/L, H_3PO_4 25 ml/L, $NH_4H_2PO_4$ 80–100 g/L, NH_4F 30–50 g/L, aktivasyon formülüyle hazırlandıktan sonra, magnezyum alaşımın doğrudan akımsız nikel kaplama işlemi gerçekleştirilebilir. Nikel kaplama tabakası ve aktivasyon tabakasının özellikleri elektrokimyasal polarizasyon eğrileri, XRD, SEM ve enerji spektrometresi ile araştırılmıştır.

Sonuçlar Ni-P kaplamasının yapısının amorf olduğunu, Ni-P kaplamasının çok titiz ve tekdüze olduğunu, aktivasyon kaplamasının esas olarak MgF_2 ve $Mg_2P_2O_7$ olduğunu ve magnezyum substrat ile karşılaştırıldığında magnezyum alaşımlarının korozyon potansiyeli yaklaşık 1,1 V arttığını ve korozyon akım yoğunluğunun belirgin şekilde azaldığını göstermiştir. Termal şok testi ve eğe testi kullanılmış, magnezyum alaşımı ve Ni-P kaplamasında yapışmanın iyi olduğu rapor edilmiştir.

Correa vd. (2012), krom içermeyen elektriksiz bir işlemle Ni-B kaplamalarını doğrudan ticari saflıkta magnezyum ve AZ91D magnezyum alaşımıyla yapmışlar ve tarama elektron mikroskobu, parıltı deşarj optik emisyon spektroskopisi, gravimetrik ölçümler kullanılarak karakterize etmişler ve hidrojen çıkışı ile korozyonu değerlendirmişlerdir. Kaplamaların yüzeyleri tipik karnıbahar tipi bir görünüm ortaya çıkarır ve ~ 8 ila 13 μm/s oranında oluşur. Kaplamaların nikel ve bor içerikleri, tüm kalınlık boyunca nispeten eşittir. Akımsız banyoya NH_4HF_2 eklenmesi, kaplanmış substratların sodyum klorür çözeltisine daldırılması sırasında kaplamaların sağladığı korozyon direncini arttırır.

Wang vd. (2013), Mg alaşımları için mevcut akımsız kaplama tekniklerini kısaca gözden geçirmiştir. Bunlar arasında, yakın zamanda geliştirilen bir Ni-B kaplama özellikle daha fazla tartışmak için seçilmiştir. Bunu takiben Ni-B kaplama metodolojisi sunulmuş ve akımsız kaplama mekanizması önerilmiştir. AZ91D üzerinde biriktirilmiş Ni-B tabakası mikroyapı, gözeneklilik, kalınlık, yapışma ve korozyon direnci ile sistematik olarak karakterize edilmiştir. Kaplama performansı ve özelliklerine bağlı olarak, bu yeni kaplamanın bazı olası uygulamaları ve gelecekteki

gelişmeleri öngörülmektedir. Kaplama performansı ve özelliklerine bağlı olarak, bu yeni kaplamanın bazı olası uygulamaları ve gelecekteki gelişmeleri öngörülmektedir.

Bülbül (2015), bu alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerini arttırmak için birçok biriktirme yöntemi ve kaplama türü kullanmıştır. Akımsız Ni-B kaplamalar, maliyet etkinliği, kalınlık homojenliği, iyi aşınma direnci, kayganlık, iyi süneklik ve korozyon direnci, mükemmel lehimlenebilirlik ve elektriksel özellikler ve antibakteriyel özellik gibi benzersiz nitelikleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bu çalışmada, akımsız Ni-B kaplama AZ91 magnezyum alaşımı üzerinde yapılmıştır. Elde edilen kaplama, substrattan daha sert ve pürüzlü bir yapı sergilemiştir.

Wang vd. (2012), doğrudan as91 asidi AZ91D üzerine Ni-B kaplaması yapmıştır. Kaplama hızının pH, sıcaklık ve banyo bileşiminden etkilendiği bulunmuştur. Akımsız Ni-B kaplamasınındüzgün bir yüzey ve şekilsiz bir yapı sergilediği belirtilmiştir. Ağırlıkça 3,5 sodyum klorür sulu çözeltisinde polarizasyon eğrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, kaplamanın magnezyum alaşımı substratını korozyon etkisinden koruyabildiğini göstermektedir. Kaplama işleminin farklı aşamalarında farklı çökelme reaksiyonlarının baskın olduğu ileri sürülmektedir.

Correa vd. (2013) saf magnezyum ve AZ91D alaşımı üzerinde akımsız Ni-B kaplama oluşumunun ilerlemesini araştırmışlardır. Substratın önceden kimyasal olarak aktivasyonunu kullanmayan, kromat bazlı olmayan akımsız bir işlem kullanılmıştır. Substratların yüzeyleri seçilen elektron mikroskobu, glow discharge optik emisyon spektroskopisi, Rutherford geri saçılma spektroskopisi ve nükleer reaksiyon analizi kullanılarak seçilen işlem zamanlarında incelenmiştir.

Substratların aşınması, her iki substratın yüzeyinde bir oksit tabakası geliştirir. Oksit, magnezyum üzerinde alaşımdan daha kalındır. AZ91D alaşımı durumunda dökme substrat ile oksit tabakası arasında çinkonun zenginleşmesi meydana gelir. Akımsız işlemin başlamasının ardından, yüzeyler üzerindeki oksit miktarı kazınmış yüzeylere kıyasla azalır. Ortalama kaplama büyüme oranları, iki substrat üzerinde benzerdir, yani 13 µ/saate benzer, ancak kaplama materyali, işlemin erken aşamalarında magnezyum üzerinde daha hızlı çekilir. Aşınma testleri, sürtünme katsayısı üzerinde nispeten

küçük etkilerle, kaplamaların uygulanmasından kaynaklanan aşınma direncini önemli ölçüde iyileştirmiştir.

Bonin vd. (2017), ultrasonun Nikel-Bor (NiB) kaplamaların özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. NiB kaplamaları, ultrasonik veya mekanik çalkalama kullanılarak akımsız çökeltme ile oluşturulmuştur. Ni'nin birikmesi, indirgenebilir bir metal tuzu (nikel klorür), indirgeyici madde (sodyum borohidrit), kompleks yapıcı madde (etilendiamin) ve stabilizatör (kurşun tungstat) içeren sulu bir banyoda meydana gelmiştir. Bor hidrürün asidik, nötr ve hafif alkali ortamlardaki kararsızlığı nedeniyle, banyodaki dengesizliği önlemek için, pH 12 ± 1'de kontrol edilmiştir. Kaplama üç farklı konfigürasyonda gerçekleştirilmiştir: biri 300 rpm'de klasik mekanik çalkalama ve diğer ikisi 20 veya 35 kHz frekansta ultrason kullanılmasıdır. Akımsız kaplamaların mikro yapıları, optik Mikroskopi ve SEM kombinasyonu ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların kimyası, aqua regia'da çözüldükten sonra ICP-AES (Endüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi) ile belirlenmiştir. Kaplamaların mekanik özellikleri, pürüzlülük ölçümleri, Vickers mikro sertlik ve disk üzerine pim triboloji testlerinin bir kombinasyonu ile belirlenmiştir. Son olarak, korozyon özellikleri potentio-dinamik polarizasyon ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, bir alkalin NiB banyosunda EN kaplama üretmek için düşük frekanslı ultrasonik ajitasyonun kullanılabileceğini ve elde edilen kaplama kalınlığının, mekanik ajitasyon kullanılarak üretilenlere kıyasla %50'nin üzerinde arttırılabileceğini göstermiştir. Her ne kadar ultrasonik çalkalama daha pürüzsüz bir kaplama üretse ve birikinti morfolojisinde bir miktar değişiklik gözlenmiş olsa da mekanik çalkalama kullanılırken mekanik ve korozyon özelliklerinde fazla bir değişme gözlenmemiş olup birbirine çok benzerdir.

Zhang vd. (2018), Ni-B tabakasının astar ve çevre dostu florür içermeyen kaplama banyolarından bir Ni-P tabakasının dış tabaka olarak kaplanmasıyla AZ91D Mg alaşımı üzerinde akımsız çift katmanlı Ni-B/Ni-P kaplamasını üretmişlerdir. Kaplamaların morfolojisi, bileşimi ve faz yapısı, sırasıyla SEM, EDS, XPS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Kaplama işlemini analiz etmek ve Ni-B/Ni-P dubleks kaplamanın korozyon inhibisyonunun artırılmasını göstermek için doğrusal tarama voltmetrisi, kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopileri (EIS)

gibi birkaç farklı elektrokimyasal teknik kullanılmıştır. Ek olarak, Mg alaşımı ve tek bir Ni-P kaplama ile karşılaştırıldığında, yeni tasarlanmış dubleks kaplaması da mikro sertlikte önemli bir artış sergilemektedir.

Correa vd. (2013) Ni-B kaplamalarını doğrudan ticari saflıkta magnezyum ve AZ91D alaşımına bırakmış ve glow discharge optik emisyon spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi, X ışını kırınımı ve tribolojik ve mekanik değerlendirme için kuru kayma aşınması ve sürtünme testi ve mikro sertlik ölçümü kullanarak karakterize etmişlerdir. Mg üzerindeki kaplamanın bor içeriği, AZ91D alaşımı üzerindeki kaplamanınkinden biraz daha düşüktür. Aşınma oranları hem kaplamalar için hem de substratlardan daha düşük iki büyüklük sırası için benzerdir. Sürtünme katsayıları her iki kaplama için ~0,31 ila 0,34 aralığında benzerdir. Değerler kaplanmamış magnezyumunkine yakınken, AZ91D alaşımı için değer biraz daha (0,25) düşüktür. Akımsız Ni-B kaplamaların aşınma mekanizması, aşındırıcı aşınma, delaminasyon ve tribo-korozyon işlemlerinin varlığı ile yönetilmiştir.

Mukhopadhyay vd. (2018), borhidrit indirgenmiş kaplamasının üçlü bir varyantının, yani Ni-B-W'nin birikimini ve tribolojik davranışını araştırmışlardır. Akımsız Ni-B-W kaplamalar AISI 1040 çelik yüzeyler üzerine yapılmıştır.

Yatakların mekanik özelliklerini iyileştirmek için, 350°C'de 1 saat ısı ile muamele edilmiştir. Kaplamalar ve ısıl işleme tabi tutulmuş durumlarındaki kaplamalar, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X ışını analizi ve X ışını kırınım teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ni-B-W kaplamalar ısıl işlem sırasında kristal haline geldiklerinde çökeltildikleri durumda şekilsizdirler. Aslında Ni-B-W kaplamaların yüksek mikro sertliği de çökelmiş durumda gözlenir. Mikro sertlik ısıl işlemde daha da gelişir. Değişken yük (10-50 N), kayma hızı (0,25-0,42 ms^{-1}) ve çalışma sıcaklığı (25-500°C) olan ısıl işlem görmüş kaplamaların tribolojik davranışı, disk üzerine sabitlenmiş tipte değerlendirilmiştir. Ayrıca aşınma mekanizmaları da incelenmiştir. Ni-B-W kaplamaların tribolojik davranışı, koruyucu oksit ölçeklerinin oluşması ve yerinde ısıl işlem etkisine bağlı mikroyapısal değişikliklerden dolayı 500°C çalışma sıcaklığında 100 veya 300°C'ye kıyasla artmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada deneysel olarak birçok prosedür geliştirilip ve deneysel ortam, en iyi kaplamayı elde etmek için büyük ölçüde değiştirilmiştir. Ni–B kompozit kaplamalar, gelecek vaat eden mekanik özelliklerinden dolayı büyük bir ilgi görmüştür. Yeni Ni–B–Al_2O_3 ve Ni-B-WO_4 kompozit kaplamalar, Ni–B matrisi Al_2O_3 parçacıklarıyla güçlendirilmiştir. Al_2O_3'ün Ni–B matrisine eklenmesi, sert Al_2O_3 parçacıkları tarafından Ni–B matrisinin dispersiyon sertleşmesi nedeniyle mekanik özelliklerde (sertlik ve elastisite modülü) önemli bir iyileşmeye yol açar. Farklı tungstat ve alümina içerikli AZ31 Mg alaşımı üzerine Ni-B-WO_4, Ni-B-WO_4/Al_2O_3 kompozit kaplamalar, kaplama banyosuna çeşitli miktarlarda $NaWO_4$ ilave edilerek elde edilmiştir.

Akımsız nikel kaplamaların genel şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Genel olarak, akımsız kaplama banyosu bir metal iyon kaynağı, indirgeme maddesini, kompleks yapıcı maddeleri, stabilizatörü, tamponlama maddesini, ıslatma maddesini içerir. Bunların rolü Tablo 3.1'de kısaca özetlenmiştir. Akımsız çökeltme işlemi, alaşım kaplamaların çökeltilmesi için mevcut en mükemmel yöntemlerden biridir. Teknik, uygun indirgeyici kimyasallardan salınan elektronlar ile katyonların substrat / çözelti arayüzünde otokatalitik indirgeme ve ikili, üçlü veya hatta dörtlü alaşımlar üretmek için indirgenmiş metalin birlikte birikmesini sağlayan bu ajanlardan önemli derecede element salımını içerir. Alaşım kaplamada kompozit malzemelerin birlikte kaplanması, akımsız kompozit kaplamalara yol açar.

Şekil 3.2'de genellikle akımsız deneylerde kullanılan aparatın temel diyagramı gösterilmiştir.

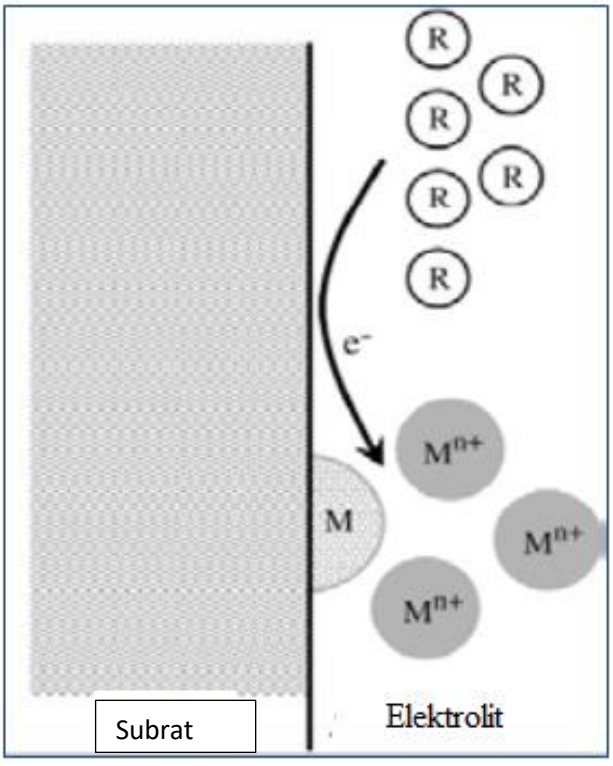
Akımsız bir banyo için temel olarak, metal iyonları, indirgeyici maddeler, kompleks yapıcıları, banyo stabilizatörleri, pH ve sıcaklık kontrolü gereklidir.

İndirgen madde: Sodyum hipofosfit, amino boranlar, sodyum borhidrit ve hidrazin dahil olmak üzere birçok indirgeyici ajan ticarileştirilmiştir. Bunlar akımsız nikel kaplama için mevcut en güçlü indirgeyici maddelerdir. Asit ve nötr pH aralıklarında, nikel iyonlarının varlığında borhidritler kolaylıkla hidrolize olur ve nikel borür oluşur.

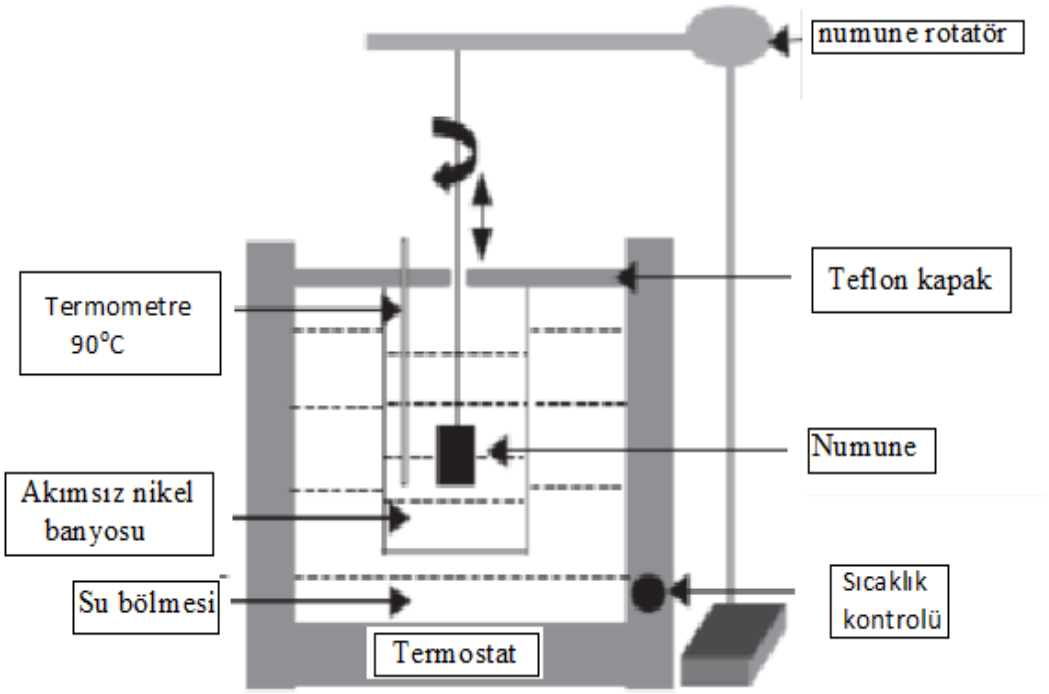
Alkali çözeltilerde (pH 13'ün üzerinde), borhidrit katalitik olarak ayrışır. Nikel iyonlarının varlığında nikel borür oluşur. Genel olarak, 1 kg nikeli indirgemek için 600 g sodyum borhidrür gerekir ve nikel yatakları 92,97'den fazla saftır. Banyo pH'sının 12'nin altına düşmesine izin verilirse, kendiliğinden çözelti ayrışması meydana gelebilir. Yüksek çalışma pH'ı nedeniyle, borohidrit kaplama banyoları alüminyum substratlar için kullanılamaz.

Tablo 3.1 Banyonun bileşenleri ve parametreleri ve fonksiyonları

Bileşen / parametre	**Fonksiyon**
Metal iyonları	Metal Yüzeyi
İndirgeyici maddeler	Metal iyonlarını indirgemek için elektron sağlar
Kompleks Maddeler	Aşırı serbest metal iyonları konsantrasyonunu önler
Hızlandırıcılar	İndirgeyici maddeyi hızlandırır ve kaplamayı artırır
Stabilizatörler	Katalitik olarak aktif birikimi koruyarak banyoyu ayrışmaya karşı stabilize eder
Tamponlar	pH'ı uzun süre korur
pH düzenleyiciler	pH'ı ayarlar
Sıcaklık	Kaplama için enerjiti sağlar



Şekil 3.1 Elektron kaynağı olarak indirgeyici ajan (R) ile akımsız kaplama için hücre kurulumu



Şekil 3.2 Genellikle akımsız deneylerde kullanılan aparatın temel diyagramı

Asit ve nötr pH aralıklarında, nikel iyonlarının varlığında borhidritler kolaylıkla hidrolize olur ve nikel borür oluşur. Alkali çözeltilerde (pH 13'ün üzerinde), borhidrit katalitik olarak ayrışır. Nikel iyonlarının varlığında nikel borür oluşur. Genel olarak, 1 kg nikeli indirgemek için 600 g sodyum borhidrür gerekir ve nikel yatakları % 92.97'den fazla saftır. Banyo pH'sının 12'nin altına düşmesine izin verilirse, kendiliğinden çözelti ayrışması meydana gelebilir. Yüksek çalışma pH'ı nedeniyle, borohidrit kaplama banyoları alüminyum substratlar için kullanılamaz.

*Kompleks yapıcı maddeler***:** Çözeltilerin ayrışmasını önlemek ve reaksiyonu sadece katalitik yüzeyde oluşacak şekilde kontrol etmek için kompleks yapıcı maddeler eklenir. Kompleks oluşturucu maddeler, reaksiyon için mevcut serbest elektron (nikel) miktarını kontrol etmek için eklenen organik asitler veya bunların tuzlarıdır. Kompleks yapıcı maddeler ayrıca çözeltiyi tamponlar ve nikel fosfitin çökelmesini geciktirir. Hidrojeni nötrleştirmek için periyodik olarak amonyak, hidroksit veya karbonatın da eklenmesi gerekebilir. Kaplama çözeltisinde kullanılan kompleks oluşturucu ayrıca kaplamanın kalitesi, özellikle fosfor içeriği, iç gerilimi ve gözenekliliği üzerinde etkisi olabilir.

Etilendiamin gibi kompleks oluşturucu maddeler, nikel hidroksit çökelmesini kontrol etmek için kullanılır. Tipik bir alkalin sıcak banyo bileşimi, 30 g/l nikel klorür, 60 g / l etilendiamin, 1.2 g/l sodyum borohidrit, 0.07 g/l kurşun asetat nitrat ve 40 g/l sodyum hidroksittir. Çalışma koşulları pH 14, sıcaklık 90°C olup, 20-25 μm / saat'lik bir kalama hızı sağlar. Borohidritle indirgenmiş akımsız nikel yataklarının temel avantajları, kaplamaların sertlikleri ve üstün aşınma direncidir.

Stabilizatörler: Stabilizatörler olarak da adlandırılan inhibitörlerin eklenmesi, kaplama banyosu ve kaplamanın üzerinde zararlı ve faydalı etkileri olabilir. Küçük miktarlarda, bazı inhibitörler çökelme oranını ve çökeltinin parlaklığını artırır. Substrat, doğası gereği katalitik olmalıdır. Değilse, uygun ön işlemle yüzey katalitik hale getirilmeli ve ardından akımsız banyoya daldırılırsa üniform bir çökelme başlar. Depolandığında katalizör görevi görür ve işlem devam eder. Akımsız nikel biriktirme sırasında, indirgeme yan ürünleri, borat iyonları ve ayrıca substrattan çözünmüş metal çözelti içinde birikir. Yan ürünler banyonun çökelme oranını etkileyecek ve çökeltinin bor içeriğini biraz artıracaktır. Sıcaklık, pH, metal iyonu konsantrasyonu ve indirgeyici maddenin konsantrasyonu kaplama oranını etkiler. Alkalin akımsız nikel-bor birikintisinin bor içeriği, indirgeme ajanı sodyum borohidrit olduğunda ağırlıkça %4 ila %7 arasında değişir. Genellikle 85°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalıştırılırlar.

Banyo bileşimi ve çalışma koşulları: Kullanılan banyo, borohidrür bazlı bir banyodur. Bu nedenle, işlemin sorunsuz olması için uyulması gereken birkaç koşul vardır. Öncelikle borohidrür iyonu asidik, nötr ve hafif alkali ortamda stabil değildir. Bu, destabilizasyonu önlemek için banyonun pH'ının her koşulda çok yüksek olması gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle önemli miktarda sodyum hidroksit içerecektir. İkinci koşul, pH dır. Çözünmeyen nikel hidroksitin çökelmesini önlemek için, nikel bu banyoda kompleks hale getirilecektir. Akımsız nikel-bor kaplana çözeltisi Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Bu banyo 95^{o}C'nin altında çalışmaktadır. Ortalama daldırma uzunluğu 1 saattir. Tam formülasyon, ısıtılmadan önce bile oldukça dengesiz olduğundan, banyo 3 çözeltiden oluşur.

İlki nikel klorür, sodyum hidroksit, etilen diamin ve damıtılmış suyu içerir ve temel çözelti olarak adlandırılır. Sonuncusu, konsantre sodyum hidroksit içinde çözünen

indirgeyici maddedir. Çökeltmeden önce, temel çözelti 95ºC'ye kadar ısıtılır. Stabilizatör ve indirgeme ajanı daha sonra numune daldırılmadan hemen önce art arda eklenir. Reaktiflerin eklenmesi sırasında çok dikkatli olunur çünkü hatalı dağılımları ciddi operasyon sorunlarına yol açabilir. Böylelikle hücrenin merkezine yakın bir yerde güçlü bir çalkalama altında eklenirler. Bu banyonun stabilite penceresi çok büyük değildir: Çözelti, 97ºC'nin üzerine ısıtıldığında ve pH'ı düştüğünde kesin olarak dengesizleşir. Bu nedenle, parametrelerin çok dikkatli bir kontrolü yapılmalı ve sıcaklık her zaman başlamadan itibaren 1ºC içinde tutulmalıdır. Kaplama kurulumundaki sıcak noktalardan da her ne pahasına olursa olsun kaçınılmalıdır.

Substratın yüzey hazırlığı, katalitik yapısı nedeniyle akımsız kaplama işleminin çok önemli bir adımıdır. Numune tamamen temiz değilse ve kirlilikten arındırılmamışsa, kaplama oluşumu zor olacaktır ve hatta aşırı durumlarda imkansız olabilir. Temiz, katalitik olarak aktif bir yüzey elde etmek için, hazırlama prosedürü substratın doğasına uyarlanmalıdır. Herhangi bir hazırlık yapmadan önce kaplanacak parçalar, uğrayacağı testlere göre kesilmelidir. Gerekirse, numune tutma sistemine montaj için parçalara delikler açılır. Alt tabakanın niteliği ne olursa olsun, yüzey durumu işlem için büyük önem taşır. Böylece tüm parçalar mekanik olarak 2400 mesh'e kadar cilalanır. Parçanın şekline bağlı olarak, bir metalografik parlatıcı veya bir el parlatıcı kullanılabilir. Polisaj işleminin ardından yüzey hazırlama işleminin kimyasal kısmı gerçekleştirilir.

Akımsız Ni-B kaplama (ENB), Mg alaşımı substrat yüzeyi üzerinde düzgün bir kaplama oluşturarak mükemmel sertlik özellikleri, iyi aşınma direnci ve mükemmel korozyon direnci sağlayabildiğimden, ENB, Mg alaşımının kusurunun üstesinden gelmek için en etkili yüzey işleme tekniklerinden biridir, Bununla birlikte, Mg alaşımı üzerindeki ENB, hava / suya maruz bırakılan Mg alaşımı üzerine hızlı oksit film oluşumu ve ilk kaplama aşamasında yer değiştirme reaksiyonları ile substrat yüzeyi üzerinde gevşek daldırma tabakaları oluşturması nedeniyle hala birçok sorun ortaya çıkarmaktadır. Gevşek oksit filmi ve daldırma tabakaları başarılı ENB'yi engeller ve sonraki kaplamaların homojenliğini etkiler. Bu nedenle, Mg alaşımının yüzeyindeki doğal oksit kararmasını, gömülü kumu, ağır metal safsızlıklarını ve yanmış

yağlayıcıları gidermek ve matris üzerinde nikel birikimini etkinleştirmek için ENB'den önce uygun ön işlem adımları gerçekleştirilmelidir.

Çinko daldırma ve doğrudan ENB dahil olmak üzere Mg alaşımı için başlıca iki tür ön işlem vardır. Doğrudan ENB daha basit ve daha kullanışlıdır. Bununla birlikte, krom (VI) içeren bir çözelti içinde asitle temizleme ve ardından bir hidroflorik asit çözeltisinde aktivasyon, genellikle doğrudan ENB'nin geleneksel ön-işlem proseslerinde kullanılır. Çevreye ve insan sağlığına zararlı türler içeren bu tür bir işlemin kullanımından kaçınmak için birkaç modifiye ön işlem tasarlanmıştır. Toksik madde kullanımından kaçınmanın bir yöntemi, asidik bir banyoda müteakip ortak ENB'den önce alkalin ENP banyosu ile bir ön kaplama aşaması kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Krom asit asitlemesini değiştirmek için molibdat (MoO_4) kimyasal dönüşüm kaplaması da denenmiştir. Aktivasyon işleminde güçlü uçucu hidrojen florür asit uygulanmaktadır ve molibdat dönüştürme banyosu kanserojen $NaNO_2$ içermektedir. Bu çalışmada, AZ31 Mg alaşımı üzerine ENB işleminde daha basit bir işlem kullanılmıştır; ve daha çevre dostu kimyasal olan H_3PO_4 asitleme ve aktivasyon maddesi olarak seçilmiştir. Çeşitli asitleme ve aktivasyon işlemlerinin substratın yüzey morfolojileri üzerindeki etkisi ve Ni-B kaplamaların özellikleri araştırılmıştır.

3.1 AZ31 Mg Alaşımı Üzerine Ni -B Bileşiğinin Kaplanması

AZ31 Mg alaşımı üzerine Ni-B bileşiği kaplanmasının deneysel olarak, aşağıdaki gibi yapılmıştır: Al 2,5~3,0, Zn 0,7~1,3, Mn> 0,2 bileşimli (ağırlıkça %) AZ31 Mg alaşımı yaklaşık 20×20×2,0 mm kare şeklindeki kuponlar halinde kesilmiştir ve deneyde substrat olarak kullanılmıştır. Örnekler, 400 ve 1200 gritlik suya dayanıklı SiC zımparalarla parlatıldıktan sonra damıtık su ile yıkandıktan sonra açık havada kurutulmuştur.

Alt katmanlar, 10 dakika boyunca bazik bir madde içerisinde bekletilerek (50 g/L NaOH ve 10 g/L Na_3PO_4 karışımı) ve böylece kir, yağ, vb. maddeler magnezyumun yüzeyinden yok edilmiştir.

Ön arıtma işlemi iki adımda gerçekleştirilmiştir: Asit sıyırma işleminde numuneler, asit konsantrasyonu ve dekapaj süresinin etkisinin iyice araştırıldığı fosforik asit çözeltisi içinde asitlendirilmiştir.

Aktivasyon işlemi: Asitte bekletilmiş numuneleri, asit konsantrasyonunun ve aktivasyon süresinin etkisinin de araştırıldığı hidroflorik asit içinde aktive edilmiştir.

Ön işlemden geçirilmiş numuneler Ni-B akımsız kaplama banyosuna monte edilerek makul bir süre sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 3.2'de gösterilmiştir. İşlemler analitik dereceli reaktifler ve çift damıtılmış su kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.2 Banyo bileşimi ve kaplama koşulları

Banyo bileşimi	Konsantrasyon, g/L
Sodyum borhidrür	8
Nikel klorür	10
Etilendiamin	90
Sodyum hidroksit	90
Kurşun nitrat veya Kalay klorür	0,0145

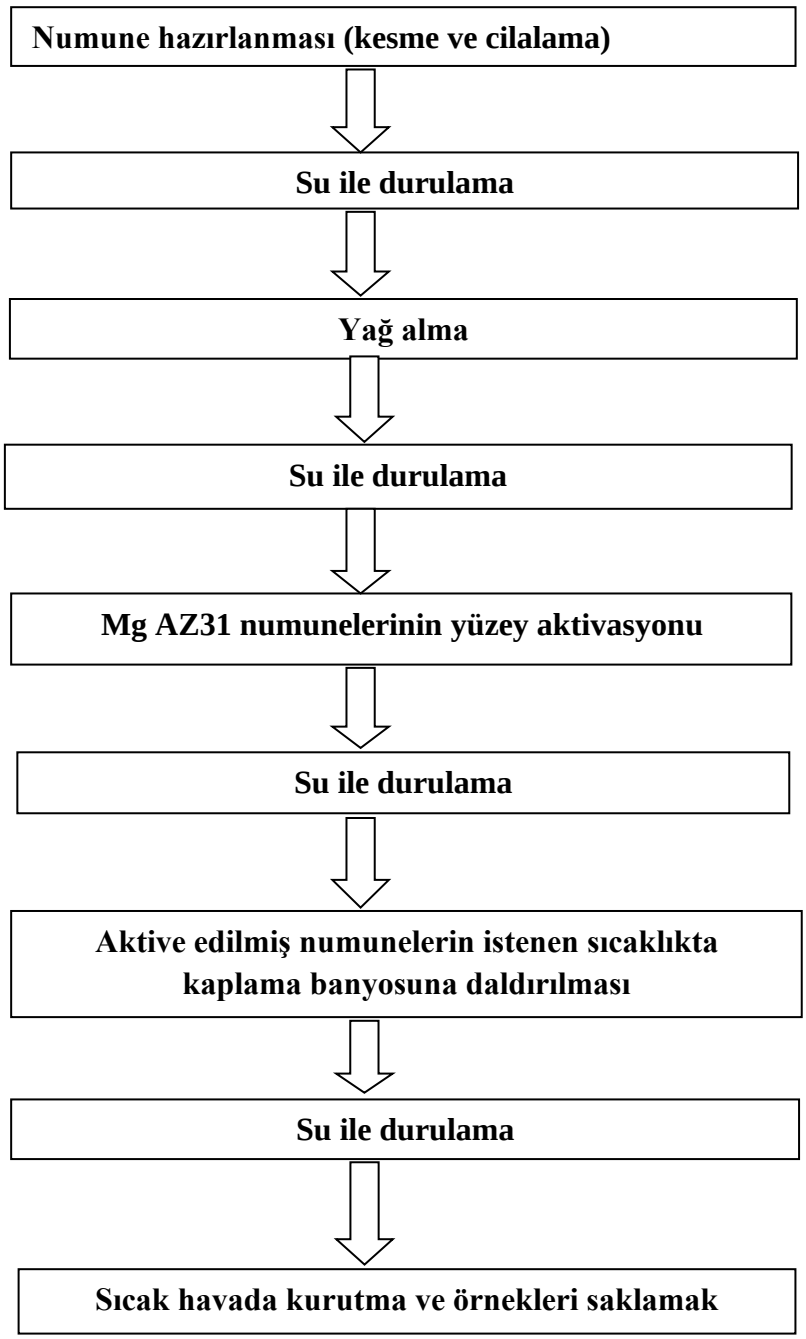
Koşullar: Sıcaklık= 65-95 ºC; Kaplama süresi= 1-4 saat

AZ31 Mg alaşımı üzerindeki Ni-B bileşiği kaplamasını etkileyen farklı parametreler incelenmiştir. Bu parametreler, sodyum borhidrür ($NaBH_4$) konsantrasyon, sıcaklık ve kaplama süresidir. AZ31 Mg alaşımı üzerinde, Ni-BW ve Ni-B-Al_2O_3 kompozit kaplamaların kalınlığına, alümina (0,25; 0,5; 1 ve 2 g/L) ve Na_2WO_4 (0,125; 0,25; 0,5 ve 0,75 g/L) içeriğinin etkisi de araştırılmıştır. Kaplamanın ağırlık artışına ve AZ31Mg alaşımı numunelerinin toplam alanına dayalı olarak, oluşan EN kaplamaların kalınlığı (3.1) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır:

$$T = W / D * A \tag{3.1}$$

Burada, T kaplamanın kalınlığıdır. W ise, kaplamanın ardından oluşan ağırlık artışıdır, D Ni'nin yoğunluğudur (8,91 g/cm^3) ve A ise kaplanan numunelerin alanıdır.

Kaplanan numuneler, alan emisyon tarayıcı elektron mikroskobu (FESEM) altında incelenmiştir. Kaplama işleminin şematik bir gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Akımsız nikel-bor kaplama işleminin şematik gösterimi

3.2 Kaplanmış Numunelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin korozyon direncini araştırmak için elektrokimyasal empedans spektroskopi tekniği kullanılmıştır.

0,1 M NaCl çözeltisi içindeki kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için EIS tekniği kullanılmıştır. Testler, bilgisayarlı potansiyostat (Autolab PGSTAT 30) kullanılarak 0,785 cm^2'ye maruz kalan yüzey alanlarından AZ31 Mg alaşımı numuneleri üzerinde yapılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş bir kalomel elektrot (SCE) ve karşı elektrot olarak bir platin levha kullanılmıştır. Deneyler, açık devre potansiyelinde 1 Hz ile 65 kHz arasındaki frekans aralığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sinüzoidal gerilim sinyalinin genliği 10 mV'dır.

3.3 Yüzey Karakterizasyonu

Kaplanmış numunenin yüzey ve enine kesit morfolojileri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Kaplanmış katmanların temel bileşimi, SEM cihazına bağlı elektron dağıtıcı spektroskopi (EDS) kullanılarak belirlenmiştir.

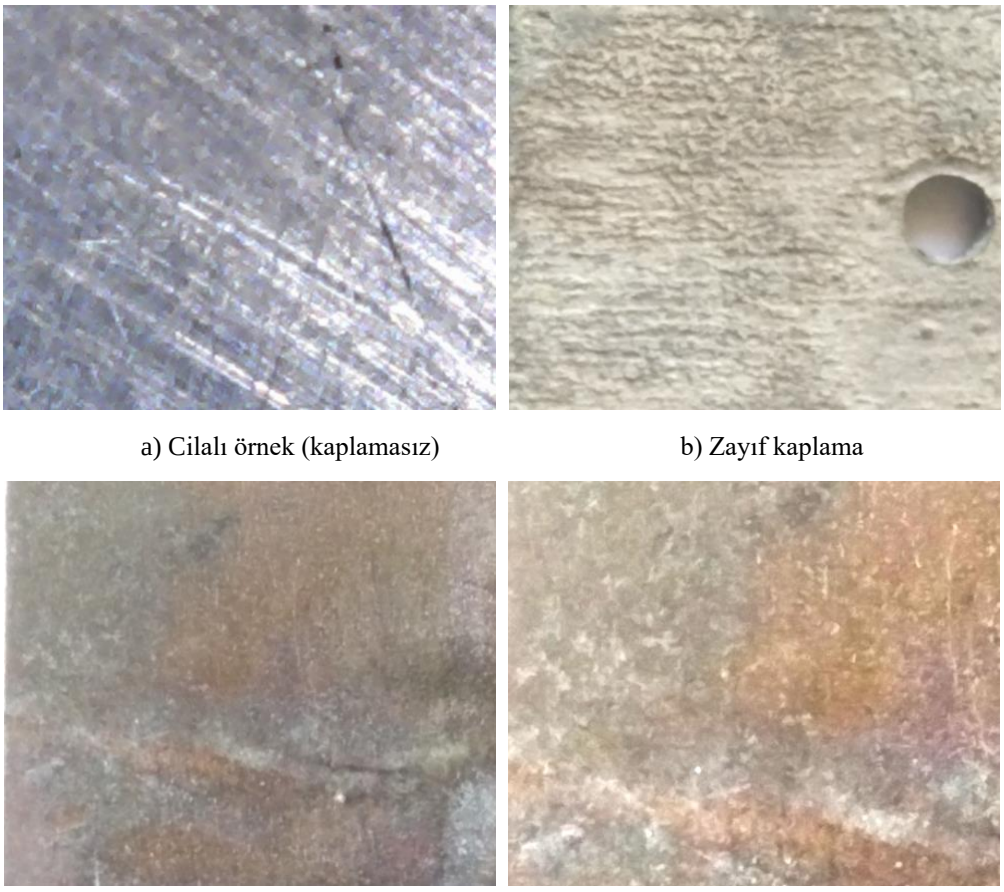
3.4 Akımsız Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-$NaWO_4$ Kaplamaları

Banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 3.1'de verilen kaplama banyosuna Al_2O_3 veya Na_2WO_3 seramik partiküllerinin performansı üzerindeki etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 (0,25; 0,5; 1 ve 2 g/L) ve Na_2WO_4 (0,125; 0,25; 0,5 ve 0,75 g/L) ilave edilerek Ni-B-kompozit kaplamaları yapılmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 Yüzey Ön Işlemlerinin Etkisi

Ön-işlem koşullarının kaplanmış numunelerin performansı üzerindeki etkisini araştırmak için Ni-B akımsız kaplama numunelerinin gözle muayenesi yapılmıştır. Kaplanan numuneler, kaplamanın yüzey kapsamına ve homojenliğine göre kaplamasız, zayıf, iyi ve çok iyi olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.1 ve Tablo 4.1-3'te gösterilmiştir.



a) Cilalı örnek (kaplamasız) b) Zayıf kaplama

c) İyi kaplama d) Mükemmel kaplama

Şekil 4.1 Kaplanmış örneklerin optik fotoğrafları

Düşük konsantrasyonlarda (%5, 10 ve 20) fosforik asit içinde asitleme sonrası hiçbir kaplama elde edilmediği gösterilmiştir. Kaplama %30 H_3PO_4 konsantrasyonunda oluşmaya başlar; bununla birlikte, oluşan EN kaplama zayıf bir şekilde yapışmış ve numune yüzeyini kötü bir şekilde örtmüştür. H_3PO_4 konsantrasyonunun %40'a kadar arttırılması, kaplama kalitesini önemli ölçüde artırır. Asit konsantrasyonunu %50'ye

kadar arttırdıktan sonra, mükemmel bir kaplama elde edilmiştir. Asit konsantrasyonun %60'dan daha fazla olması kaplama kalitesini bozmaktadır.

Tablo 4.1 Fosforik asitle asit sıyırma ön işleminin Ni-B kaplama kalitesine etkisi

Hacimce % H_3PO_4	Kaplama Kalitesi
5	Kaplama oluşmadı
10	Kaplama oluşmadı
20	Kaplama oluşmadı
30	Zayıf kaplama
40	İyi kaplama
50	Mükemmel kaplama
60	İyi kaplama

Asit sıyırmayı takiben, AZ31 Mg alaşımı numuneleri çeşitli konsantrasyonlarda HF asit içinde aktive edilmiştir. (Tablo 4.2) HF konsantrasyonunun kaplama kalitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. %10'dan daha düşük HF konsantrasyonlarında herhangi bir kaplama elde edilememiştir. HF konsantrasyonunun %20 olduğu durumunda zayıf kaplama elde edildiği görülmektedir. HF konsantrasyonundaki daha fazla artış, kaplama kalitesinde belirgin bir iyileşme ile sonuçlanırken, en yüksek kalitede kaplama %40'lık HF konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tablo 4.2 Hidroflorik asit aktivasyonunun Ni-B kaplama kalitesi üzerindeki etkisi

Hacimce % HF	Kaplama Kalitesi
10	Kaplama oluşmadı
20	Zayıf kaplama
30	İyi kaplama
40	Mükemmel kaplama

Asitleme ve aktivasyon süresinin kaplama kalitesi üzerindeki etkisi Tablo 4.3'te verilmiştir. Optimum asit sıyırma süresinin 1 dk olduğu gösterilmiş ve asit sıyırma süresindeki artışla kaplama kalitesi kötüleşmiştir. Diğer yandan optimum aktivasyon süresi 15 dakikadır. Altında ve üzerinde kaplama kalitesi bozulur.

Yukarıdaki sonuçlar, en yüksek kalitede kaplamanın, AZ31 Mg %50 fosforik asit içerisinde asitleme alaşımı üzerine, 1 dk süreyle %40 HF'de aktivasyonla elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.3 Fosforik asit ile asit sıyırma ön işleme süresinin ve hidroflorik asit ile aktivasyon süresinin Ni-B kaplama kalitesi üzerine etkisi

Asit sıyırma süresi, dk	Kaplama Kalitesi	Aktivasyon süresi, dk	Kaplama Kalitesi
1	Mükemmel kaplama	8	Zayıf kaplama
2	İyi kaplama	10	İyi kaplama
5	Zayıf kaplama	15	Mükemmel kaplama
		20	Zayıf kaplama

Asit konsantrasyonunun arttırılması, hidrojen iyonlarının (azaltılmış pH) sayısındaki artışa ve ayrıca alaşımın çözünme hızına neden olur. Bununla birlikte, H_3PO_4 konsantrasyonunda 50'nin üzerinde daha fazla artış, daha yüksek bir PO_4^{3-} konsantrasyonunun oluşmasına neden olur. Bu yüksek konsantrasyon ise substrat yüzeyi üzerinde esasen $Mg_3(PO_4)_2$ ve $AlPO_4$'ün oluşumundan dolayı Mg alaşımının oksitlenme ve çözünme hızının yavaşlamasına sebep olur.

Dağlama (etching) çözeltisindeki AZ31 Mg alaşımının korozyon mekanizması muhtemelen aşağıdaki reaksiyonları içermektedir (Wang vd., 2012; Chen vd., 2015).

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e} \quad (4.1))$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\bar{e} \quad (4.2)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad (4.3)$$

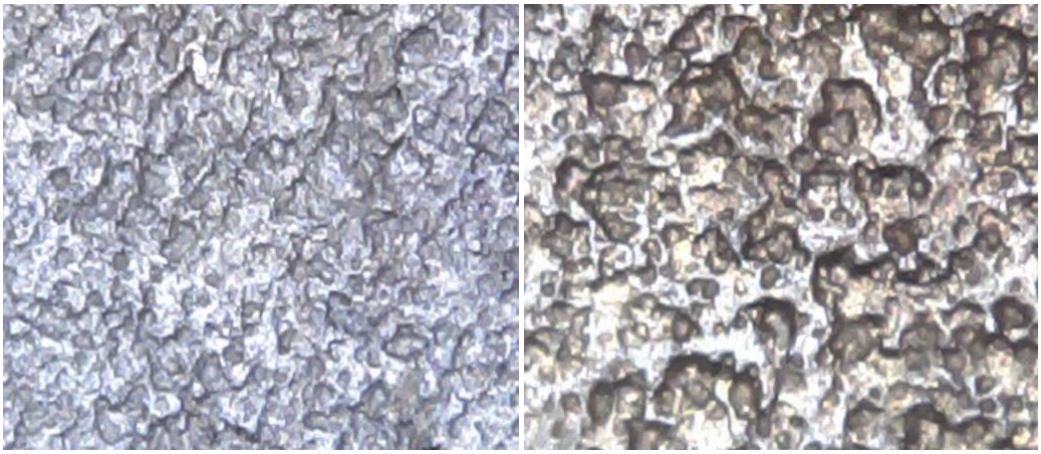
Aynı zamanda, oksitlenen Mg ve Al iyonları, PO_4^{3-} iyonları ile birleşir.

$$3Mg^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \quad (4.4)$$

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4 \quad (4.5)$$

H_3PO_4 konsantrasyonu %50'den fazla olduğunda, birleşmeye eğilimli genişleyen dağlama çukurcukları oluşmuştur. Bu gibi çukurcukların oluşması, çözünmeyen fosfat çöküntüsü ile alt katman matrisinin bazı bölümlerinin ayrılmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, fosfat zarları ile dağlama koruması, temizleme banyosunun ardından pürüzlü ve dayanıklı yüzeyin oluşması ile H_3PO_4 konsantrasyonunun %50'nin üzerine çıkması ile aşamalı olarak azalmıştır.

% 50 H_3PO_4 çözeltisi içerisinde bir dakika temizlendikten ve etkinleştirildikten sonra, kalın yüzeyler elde edilmiştir. Alt katman yüzeyi üzerindeki bu mikro yapı (Şekil 4. 2), akımsız Ni-B kaplaması için daha kimyasal etkin yerler sağlamakta ve ayrıca, kaplamanın yapışkanlığının artmasına yol açan mekanik olarak kilitlenme için yüzey çukurcukları sağlamaktadır (Gray ve Luan, 2002; Gu vd., 2005). Temizlenen yüzey Ni iyonları açısından mutlaka bir miktar kimyasal etkinliğe sahip olacaktır. Burada, bazı alanlarda metalik magnezyum açığa çıkarılabilecek ve akımsız kaplama banyosunda Ni iyonları ile tepkimeye girebilecektir.



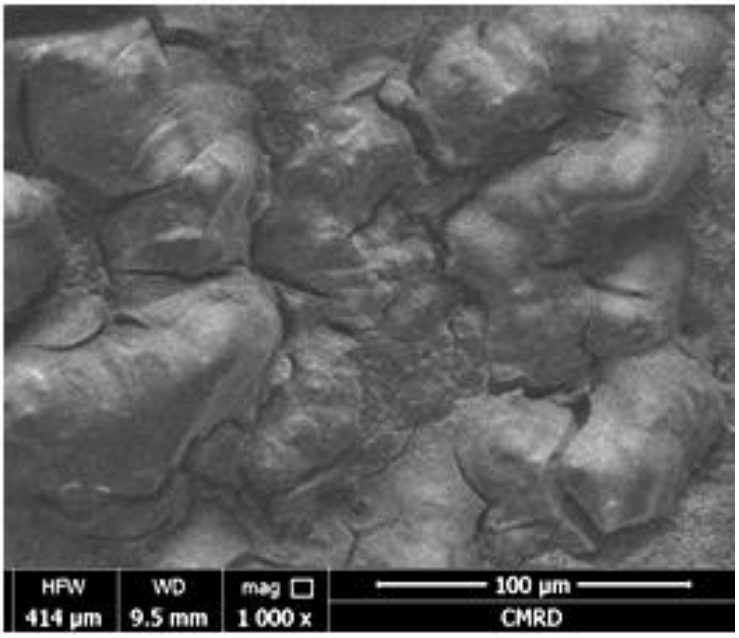
Şekil 4.2 Mg alaşımının H_3PO_4 çözeltisinde temizlendikten sonraki optik mikroskobik fotoğrafı (X=500)

Mg alaşımı AZ31'in HF çözeltilerine daldırılması işlemi başlangıcında gaz çıkışı olur. Oluşan gaz emisyonu, aşağıdaki denkleme göre HF'nin Mg ile reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen ile ilgilidir (Conceicao vd., 2010).

$$2HF + Mg \rightarrow MgF_2 + H_2 \qquad (4.6)$$

AZ31'in HF ile reaksiyonunun saf magnezyum külçelerinden çok daha yavaş olduğu bildirilmiştir. Bu, alaşım elementleri Al, Zn ve Mn'nin asidik florür ortamlarındaki magnezyum bileşiklerinin kimyasal stabilitesini geliştirdiği fikrine yol açar. HF'de aktivasyonun başlangıcında, metal çözünmesi nedeniyle HF işleminden sonra magnezyum konsantrasyonunda hafif bir azalma gözlemlenebilir. Bu magnezyum çözünmesi, Al ve Mn gibi bazı elementlerin zenginleşmesine neden olmuştur. Ek olarak, HF'deki alaşım numunelerinin işlenmesi muhtemelen alaşımdaki demir safsızlıklarını çözer ve bu nedenle Fe/Mn oranını kritik değerin (0,032) altına düşürerek bu işlemin demire göre bir temizleme işlemi olduğunu gösterir. Öte yandan, magnezyum alaşımları için en zararlı kirliliklerden olan bakır ve nikel, muhtemelen daha kararlı fazlardaki varlıkları nedeniyle magnezyumda düşük bir katı çözünürlüğe sahiptir, yani magnezyum oksidasyonunu arttıran aktif katodik bölgeler sağlar.

HF ile işleme tabi tutulan substratın yüzeyi, korozyon ortamı ile temas alanını azaltan ve dolayısıyla Mg-HF yüzeyi için daha yüksek korozyon direncine yol açan nispeten pürüzsüz morfoloji oluşturmuştur (Şekil 4.3). Ek olarak, magnezyum florürün (Şekil 4.3) yoğun mikro yapısı da korozyon direncinin artmasına katkıda bulunabilir. Diğer taraftan, florür elementinin genellikle hidrofobiklik sergilediği iyi bilinmektedir.



Şekil 4.3 1 dk asit sıyırma sonrası AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü (%50 H_3PO_4 içinde takiben %40 HF içinde 15 dk boyunca aktivasyon)

Magnezyum florür tabakası, sadece substratı korozyondan önlemekle kalmaz, aynı zamanda korozyon iyonlarının magnezyum substrata nüfuz etmesini önlemek için hidrofobik bir yüzey sağlayarak gelişmiş korozyon direncine yol açar. (Pan vd., 2017).

Tablo 3.1'de bileşimi verilen kaplama banyosu kullanılarak Akımsız AZ31 Mg alaşımı kaplaması gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür, kaplama süresi ve kaplama sıcaklığı dahil farklı parametrelerin oluşan tabakanın kalınlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, Tablo 4.4-4.6 ve Şekil 4.4.4-6'da verilmiştir. Sonuçlar, en yüksek kalınlığı veren $NaBH_4$ optimum yoğunluğunun 8 g/L olduğunu göstermektedir. Kaplama için optimum sıcaklık 85°C ve optimum süre, oluşan tabaka zarar gördükten sonra 1 saattir.

Tablo 4.4 $NaBH_4$ yoğunluğunun tabakanın kalınlığı üzerindeki etkisi

$NaBH_4$, g L^{-1}	Ağırlık artışı, g	Alan, cm^2	Kalınlık, µm
6	0,016	3,42	5,25
8	0,026	3,20	9,10
10	0,025	3,70	7,60
12	0,018	3,42	5,90

Koşullar: 85 ^oC ve 1 saat

Tablo 4.5 Sıcaklığın, kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi

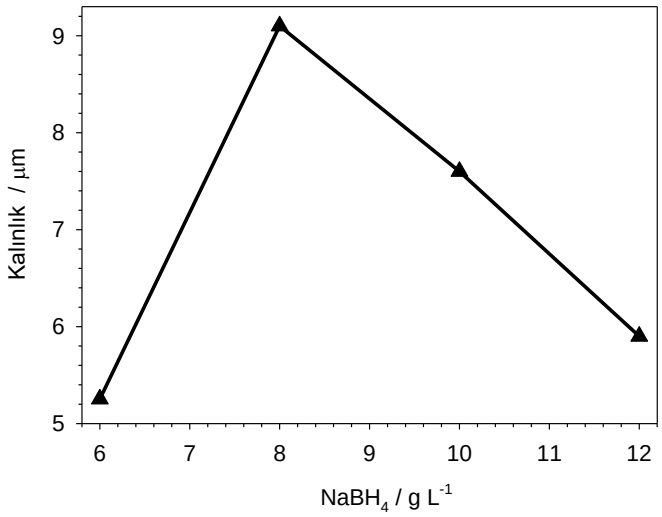
Sıcaklık, $^o C$	Ağırlık artışı, g	Alan, cm^2	Kalınlık, µm
65	0,006	3,71	1,80
75	0,023	3,52	7,30
85	0,030	3,52	9,60
95	0,031	3,80	9,20

Koşullar: 8 g/L $NaBH_4$ ve 1 saat

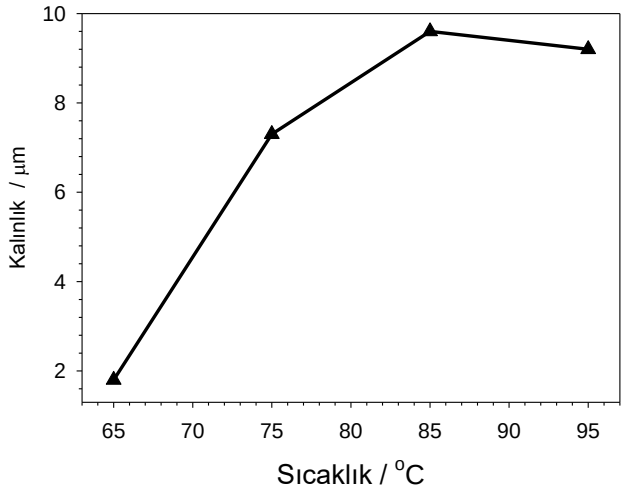
Tablo 4.6 Kaplama zamanının oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerindeki etkisi

Süre, s	Ağırlık artışı, g	Alan, cm^2	Kalınlık, µm
1	0,031	3,80	9,2
2	0,018	3,04	6,6
3	0,011	3,71	3,3
4	0,010	3,70	3,0

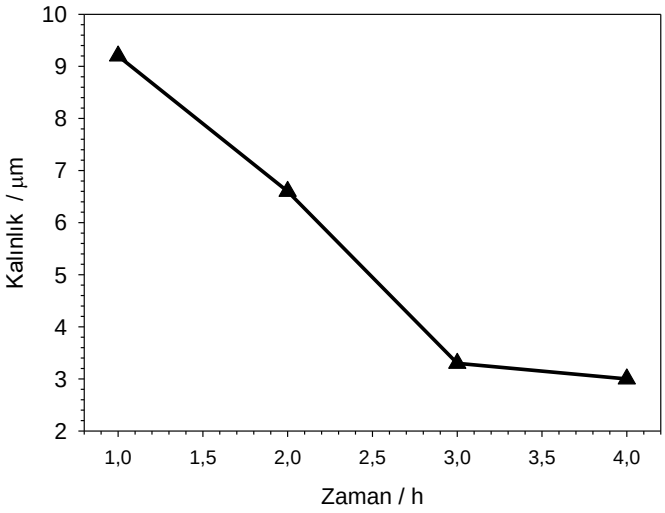
Koşullar: 8 g/L $NaBH_4$, 85 ^oC ve 1 saat



Şekil 4.4 $NaBH_4$ (g/L) konsantrasyonunun oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi

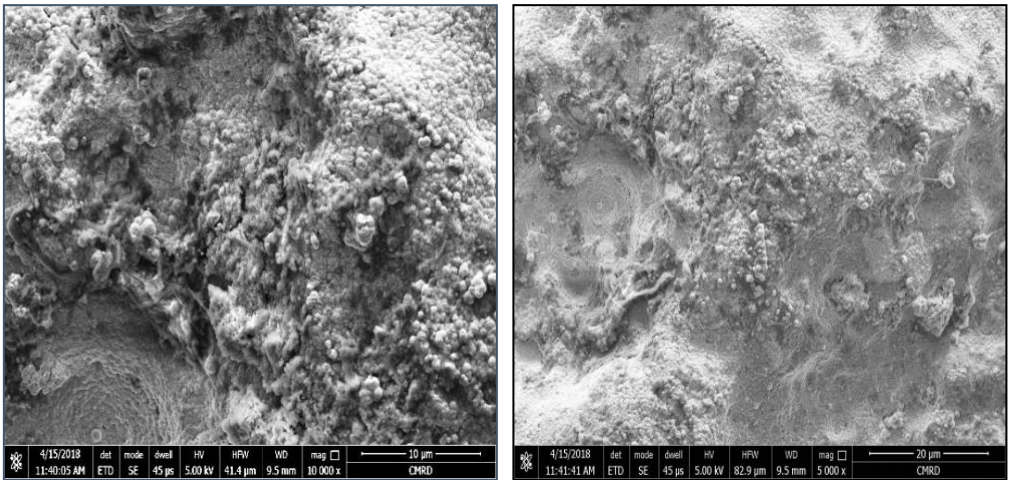


Şekil 4.5 Sıcaklığın oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerine etkisi

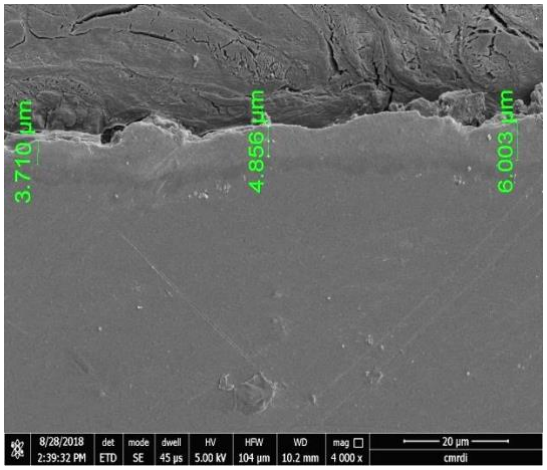


Şekil 4.6 Kaplama zamanının, 85 ºC sıcaklıkta ve 1 s sürede oluşan EN kaplamanın kalınlığı üzerindeki etkisi

SEM incelemesi, kaplanan numunelerinin bazıları üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). SEM görüntüleri, yüzey kırılmaları olmadan yoğun kaplamalı katmanın oluşumunu göstermektedir. AZ31 yüzeyi, yoğun ve tek biçimli bir katman ile tamamen kaplanmıştır. Kaplama, alt katmana iyi bir şekilde yapışarak sıkı bir şekilde bağlanmaktadır. Şekil. 4.8'de, 8 g/L $NaBH_4$ bulunması halinde oluşan Ni-B katmanının enine kesitini göstermektedir. Ortalama kaplama kalınlığı, 4.85 µm'dir.

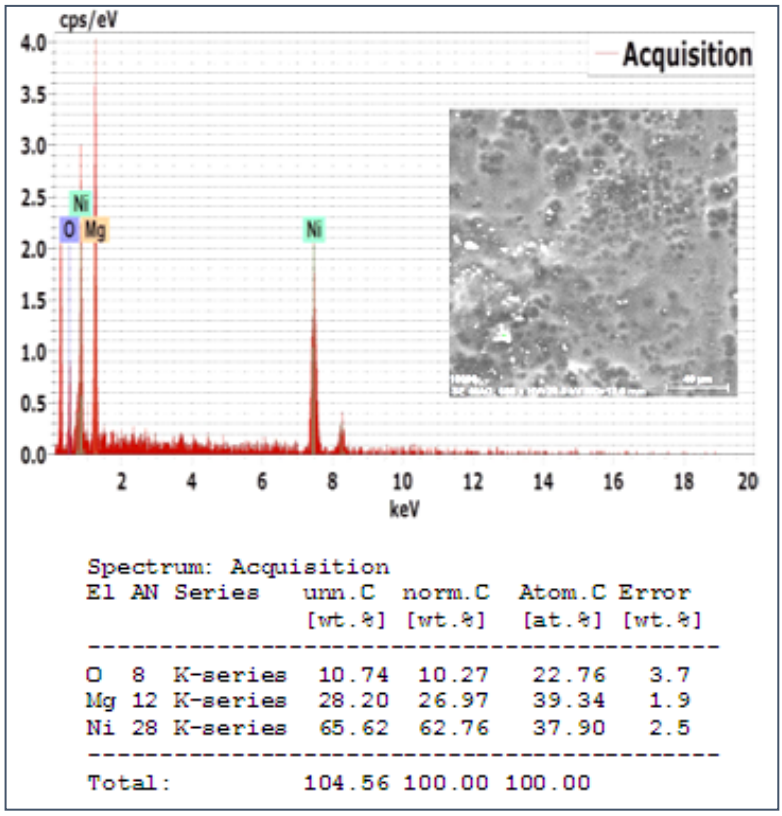


Şekil 4.7 85 ^oC sıcaklıkta ve 1 s sürede 8 g/L $NaBH_4$ bulunması halinde AZ31 Mg alaşımı üzerindeki Ni-B akımsız kaplamasının SEM görüntüleri



Şekil 4.8 85 ^oC sıcaklıkta ve 1 s sürede 8 g/L $NaBH_4$ bulunması halinde AZ31 Mg alaşımı üzerindeki Ni-B akımsız kaplamasının enine kesiti

Kaplanan AZ31 numunesi üzerinde EDS ölçümleri (Şekil 4.9) gerçekleştirilmiştir. EDS spektrumları, Ni, Mg ve O elementlerinin pik noktalarını göstermektedir; bor tespit edilmemiştir. EDS ile analiz edilen alanının nikel içeriği, %65 ağırlık oranına kadar yükselmektedir.



Şekil 4.9 Akımsız Ni-B kaplamanın 85 ºC'de 1 saat boyunca 8 g/L $NaBH_4$ varlığında EDS analiz sonuçları

Bor sinyalinin olmaması, bor atomunun düşük atom kütlesine ve kaplanan tabakadaki düşük içeriğinden olabilir. Bununla birlikte, bir önceki çalışmada (Wang vd., 2012) yapılan AES profilinde ve element eşleştirmede kanıtlanan bor sinyalleri göz önüne alındığında, akımsız nikel katmanı B içermelidir.

Magnezyumun ve oksijen sinyallerinin mevcut olması, magnezyum oksitlerin/hidroksitlerin mevcut olması anlamına gelir ve bu durum, Ni kaplamalı katmanına sahip eksik AZ31 alt katmanı içeriğine veya kaplama katmanının, elektron demetinin, alttaki alt katmanın kaplamasına nüfuz etmesine neden olan çok düşük kalınlığına bağlanabilir.

Akımsız kaplamanın, çok adımlı bir süreç olduğu farz edilmektedir. İlk aşamada temizlenen yüzeyde ve sonraki aşamada kaplanan yüzeyde farklı reaksiyonlar meydana getirilebilir (Mallory ve Hajdu 1990; Mallory vd., 1990; Lo vd., 1994; Well 1998; Gray vd., 2002; Gray ve Luan 2002; Rao vd., 2005; Gu vd., 2005; He vd., 2008;

Nwaogu vd., 2009; Nwaogu vd. 2009; Zhu vd. 2010; Zhu vd. 2010; Lei vd. 2011; Wang vd. 2012; Chen vd. 2015; Zhang vd. 2016).

Temizleme işlemleri, Mg korozyon ürününde gözenekli bir zarın veya yüzeyde magnezyum oksidin oluşması ile sonuçlanır. Kısa bir süre sonra, büyük boyutlu parçacıklar, kümeler oluşturmak üzere toplanır ve küçük türdeş parçacıklar ise kümecik gözenekleri halinde oluşurlar. Uzun süreli kaplamadan sonra, daha çok girintili gözenekler veya aralıklar aşamalı olarak bir zar ile kaplanmıştır. Zar, çok ince olan daha önce biriktirilmiş Ni-B parçacıklarının bir araya gelmesinin bir sonucu olabilir.

Yeterli kaplama süresinin ardından, parçacıklar ile gözenek alanlarının tamamen doldurulması ile alaşımın yüzeyi tamamen kaplanır. Gözeneklerin dışında, Ni-B parçacıklarının birikmesinden dolayı ince zar kalınlaşmaktadır. Birkaç korozyon ürününe sahip Mg ve Al sadece temizlenme işleminin ardından tespit edilebilir. Kaplama esnasında, Ni ve O sinyalleri görülmeye başlar ve bu Mg oksitleri veya hidroksitlerinin oluştuğunu ifade eder. Mg pik noktalarının aşamalı olarak yol olmasına ilişkin olarak Ni pik noktasının görülmesi, alaşım yüzeyindeki Ni birikimini ifade eder. Zamanla, nikel pikleri yoğunlaştırılır ve bu da AZ31 yüzeyinin, depolanan Ni ile tamamen kaplandığı anlamına gelir. Temizlenen AZ31 üzerindeki dolaysız ilk akımsız Ni-B birikintisinde, aşağıdaki reaksiyonların mevcut olduğu öne sürülmektedir:

$$Mg + Ni^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Ni \quad (4.7)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (4.8)$$

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \quad (4.9)$$

$$MgO_{(\text{başlangıçta yüzeyde oluşur})} + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (4.10)$$

Temizlemenin ardından, alt tabaka kısmen gözenekli bir magnezyum oksit zarı ile kaplanır. Bu gibi bir yüzey üzerinde, kaplama iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. İlk yaklaşım, çekirdeklenme için tercih edilen alan olarak gözeneklerin etrafındaki magnezyum oksit zarıyla kaplanan alanlar üzerinde artan Ni çekirdeklerini kapsamaktadır. İkinci yaklaşım, alt katman yüzeyindeki magnezyum oksit film gözeneklerinin kenarları etrafında tercihen oluşan tepkime (4.7) dolayısıyla Ni kaplamasının çekirdeklenmesini kapsamaktadır. (4.8) ve (4.9) tepkimelerinin, su açısından daha ulaşılabilir olan bir zar gözeneğinin merkezi alanında meydana gelmesi daha kolaydır. (4.8) ve (4.10) reaksiyonlarından ötürü değişen hidrojen, Ni çekirdeklerinin birikimini zorlaştırarak esas gözeneği hareket ettirmeye devam eder.

Biriktirilen Ni, gözenek kenarlarından başlayarak gözenekler tamamen kaplanana kadar yayılır. Bir diğer yandan, metalik Magnezyumun bulunması, açıktaki alt katman alanlarında homojen Ni parçacıklarının oluşmasına yol açarak, nikel çekirdeklerin hızla oluşmasına neden olmaktadır (4.7). Genellikle zar gözeneğinin merkez alanlarında oluşan (4.8) ve (4.9) reaksiyonları, yüzey alkalizasyonuna neden olabilir. pH değerindeki bir artış, B birikimi için faydalıdır. Aşağıdaki reaksiyonlar, elektriksiz nikel-bor kaplamasına dahil edilebilir.

$$BH_4^- + 4Ni^{2+} + 8OH^- \longrightarrow 4Ni + BO_2^- + 6H_2O \quad (4.11)$$

$$2BH_4^- + 2H_2O \longrightarrow 2B + 2OH^- + 5H_2 \quad (4.12)$$

Bu iki Ni ve B birikimi reaksiyonları, daha yüksek pH değerlerinden arttırılabilir. Alt katmanın bozulması önemlidir, fazla miktarda B, ilk kaplama aşamasında Ni kaplamasında birleştirilecektir. İlk kaplama aşamasındaki yeni nikel parçacıklarının birikiminin, kaplama üzerinde, yüzeyde sürekli Ni ve Ni-B indirgenme reaksiyonlarını kolaylaştıracak katalitik bir etkisi bulunmaktadır.

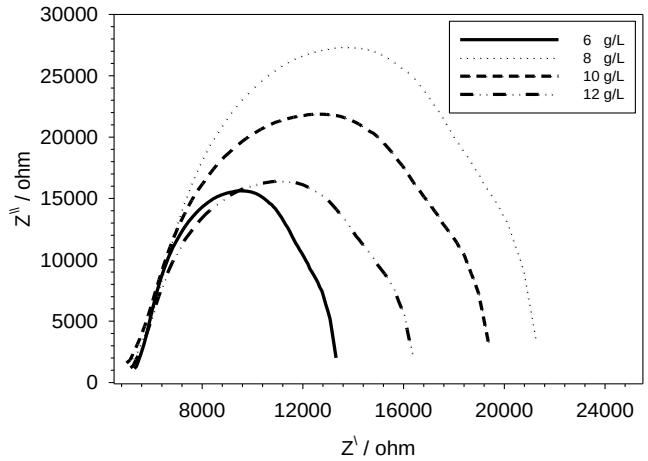
Eş zamanlı olarak, biriktirilen Ni ve Ni-B parçacıkları bir araya gelebilir ve son olarak alt katmanın tüm yüzeyine kadar yayılabilir. Alaşım yüzeyi üzerinde Ni/Ni-B kaplamasının nispeten kalın bir katmanının birikmesinin ardından, alt katmanın bozulmasına son verilir ve yüzey alkalizasyonu etkisi zayıflamaya başlar.

Ni'in indirgenme reaksiyonu (4.9), (4.11) ve (4.12) reaksiyonlarının yavaşlamasına göre kaplama sürecini yönlendirecektir. Sonuç olarak, B içeriği kaplama tabakasında azalmaya başlar.

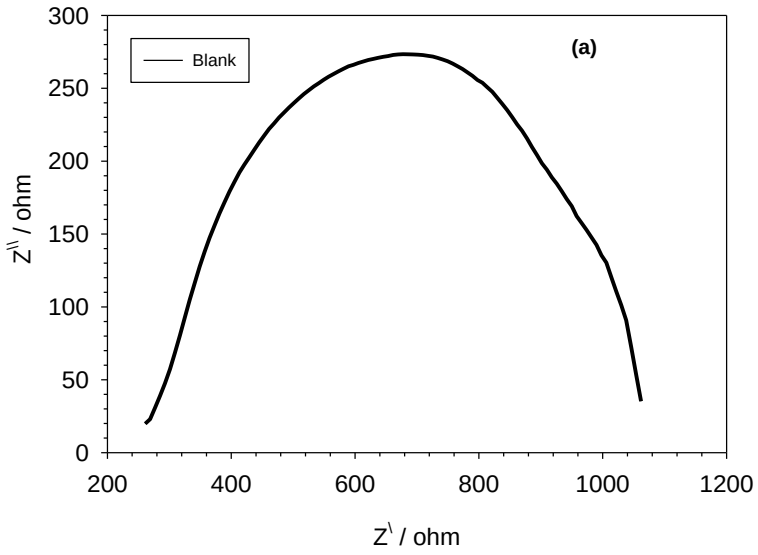
Akımsız kaplama süreci, aşağıdaki gibi özetlenebilir: ilk birikim aşamasında, alt katman yüzeyinin, yüzey zar gözeneklerinde kenardan merkeze kadar küçük nikel çekirdekleri meydana getirecek şekilde, Mg ve çekirdeklenme reaksiyonlarının hızla Ni ile değişmesi için çok sayıda etkin bölgesi bulunmaktadır. Bor atomları aynı zamanda, Ni yüzeyine tutunabilir ve yeni çekirdeklerin oluşumunu destekleyebilir. Aynı zamanda, alt katmanının korozyonu Ni_2B birikimine neden olur. Alt katman yüzeyi tamamen Ni/Ni-B ile kaplandıktan sonra, yeni biriktirilen yumrulu nikel devamlı Ni birikimi reaksiyonu için bir katalizör görevi görür ve ana akımsız kaplama süreci, Ni birikiminin Ni ile yenilenmesi üzerine meydana gelir. Yavaş Ni_2B birikmesi ile birlikte, biriktirilen nikel parçacıkları düzgün ve yoğun bir tabaka Ni-B katmanının oluşmasını sağlar.

4.1.1 Elektrokimyasal Korozyon Performansı

Korozyon mukavemetinin arttırılması, bir Mg alaşımı üzerindeki akımsız Ni-B kaplamasının önemli bir hedefidir. Test edilen AZ31 Mg alaşımı üzerindeki birikmiş akımsız kaplı Ni-B'nin korozyon mukavemetini incelemek için EIS deneyleri gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.10), serbest korozyon potansiyelinde (E_{corr}) ağırlıkça 3,5 sulu NaCI çözeltisindeki Ni-B kaplamasının yanı sıra kaplamasız alaşımın Nyquist çizimlerini göstermektedir.

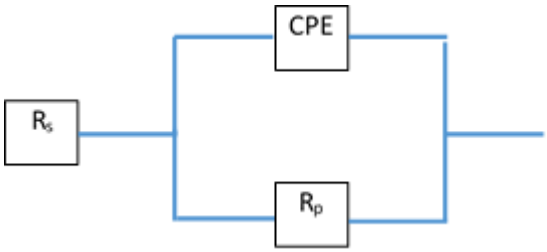


Şekil 4.10 Ağırlıkça%3,5 NaCl çözeltisinde AZ31 Mg alaşımlarının EIS spektrumu



Şekil 4.11 Ağırlıkça 3,5 NaCl çözeltisinde akımsız Ni-B (6-12 g/L) kaplamasının EIS spektrumu

EIS spektrumu, ölçülen frekans bölgesinde temel olarak tek yarım daireyi göstermektedir. Gözlemlenen yarım daireler, çap olarak farklılık göstermektedir ve bu da farklı korozyon oranlarına sahip tek ve benzer bir korozyon sürecini simgelemektedir (Anik ve Celikten, 2007; Galicia vd., 2009). Tek yarım daireli kapasitif spektrum, kaliteli bir kaplamanın oluşumunu ifade etmektedir (Ardelean vd., 2008). Tek bir eşdeğer devre, Şekil 4.12'de görüldüğü üzere EIS davranışını açıklamak için kullanılabilir.



Şekil 4.12 EIS sonuçlarının eğri uydurumu için eşdeğer devre

Burada, R_s çözelti direncidir, CPE elektrot yüzeyinin direncine denk gelen sabit bir faz elemanını temsil eder ve R_p ise polarizasyon direncidir. Ni-B katmanının, kaplamasız AZ91D alt katmana göre daha da yüksek bir polarizasyon direncine sahip olduğu gösterilmiştir. Kutuplaşma, mukavemet, alaşımının korozyon direncinin oldukça

arttığını ifade ederek, kaplamasız alaşım için elde edilen sadece 460 Ω kıyasla 21000 Ω kadar yüksek bir düzeye ulaşır.

4.2 Akımsız Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-Na_2WO_4 Kaplama

Banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 4.7'de gösterilen kaplama banyosuna Al_2O_3 veya Na_2WO_3 seramik partiküllerinin performansı üzerindeki etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 (0,25; 0,5; 1 ve 2 g/L) ve Na_2WO_4 (0,125; 0,25; 0,5 ve 0,75 g/L) ilave edilerek Ni-B-kompozit kaplamaları yapılmıştır.

Tablo 4.7 Banyo bileşimi ve kaplama koşulları

Banyo bileşimi	Konsantrasyon, g/L
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)	8
Nikel klorür ($NiCl_2$)	10
Etilendiamin	90
Sodyum hidroksit	90
Kurşun nitrat veya Kalay klorür	0,0145

Koşullar: Sıcaklık 65-95 ºC ve birikim süresi 2 saat

Tablo 4.8 ve 4.9'da AZ31 Mg alaşım numuneleri üzerinde oluşturulan Ni-B- Na_2WO_4 ve Ni-B-Al_2O_3 kompozit kaplamaların kalınlık ölçümlerini göstermektedir. En yüksek Ni-B-Na_2WO_4 kompozit kaplama kalınlığı 0,125 g Na_2WO_4 varlığında elde edilirken, en yüksek Ni-B-Al_2O_3 kompozit kaplama kalınlığı 1,0 g Al_2O_3 varlığında elde edilmiştir.

Tablo 4.8 8 g/L $NaBH_4$ kaplamanın kalınlığına Na_2WO_4 konsantrasyonunun etkisi

Na_2WO_4, g	Ağırlık Kaybı, g	Alan, cm^2	Kalınlık, mm
0,125	0,0022	3,70	0,0667
0,25	0,0015	3,42	0,0492
0,50	0,0014	3,80	0,0414
0,75	0,0004	3,23	0,0139

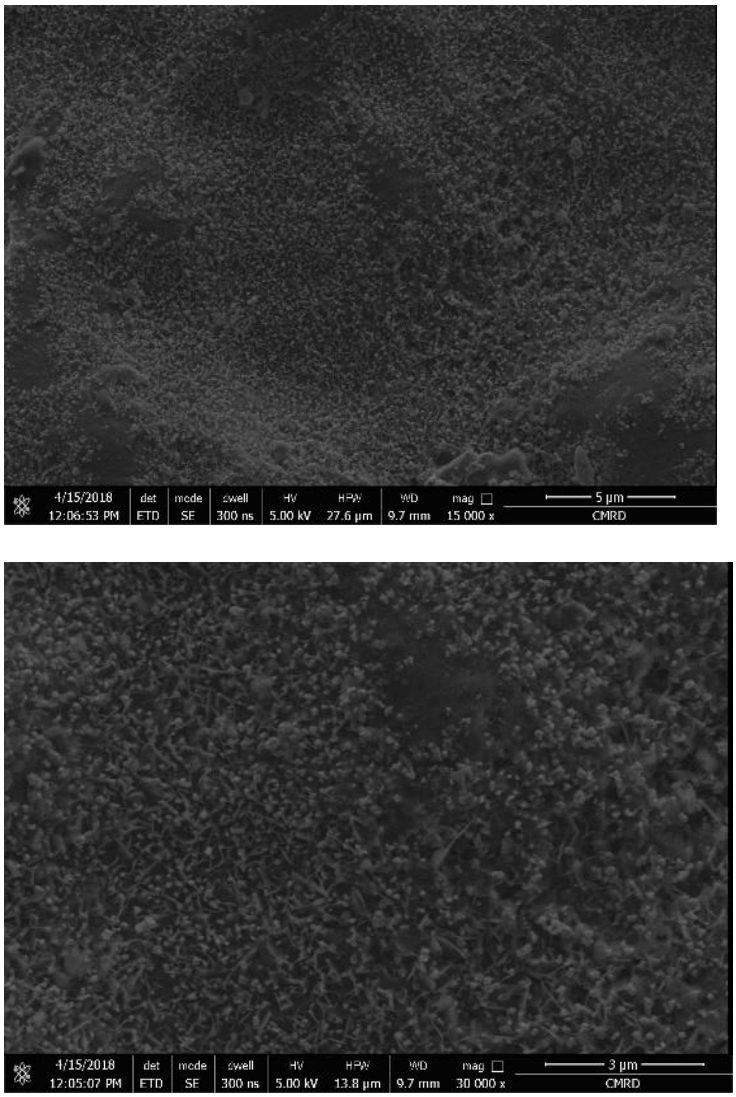
Koşullar: 85 ºC ve 2 saat

Tablo 4.9 8 g/L $NaBH_4$ kaplamanın kalınlığına Al_2O_3 konsantrasyonunun etkisi

Al_2O_3, g	Ağırlık Kaybı, g	Alan, cm^2	Kalınlık, mm
0,25	0,0013	3,60	0,0405
0,5	0,0018	3,51	0,0577
1,0	0,0021	3,70	0,0637
2,0	0,0011	3,49	0,0354

Koşullar: 85 ºC ve 2 saat

Şekil 4.13'de Ni-B-Na_2WO_4 kompozit kaplamanın SEM görüntülerini gösterir. İnce tungstat partiküllerinin ince tungstat parçacıkları Ni-B matrisinde engellenmiş (impeded) olarak görülmektedir.



Şekil 4.13 AZ31 Mg alaşımının akımsız Ni-B-W kompozit kaplamasının SEM görüntüleri

Tablo 4.10 ve 4.11'de aşınma direnci ölçümlerinin sonuçları verilmiştir. Ni-B-Al_2O_3 ve Ni-B-WO_3 kompozit kaplamaları, Ni-B kaplamadan daha yüksek aşınma direnci gösterir. Alüminat veya tungstat moleküllerinin Ni-B kaplamasına dahil edilmesi, AZ31 Mg alaşımının aşınma direncini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. En yüksek direnç, yani en düşük ağırlık kaybı, 1 g/L Al_2O_3 veya 0,25 g/L Na_2WO_3. varlığında oluşturulan kompozit kaplamalarda gözlenmiştir.

Tablo 4.10 Na_2WO_3'ün Ni-B kompozit kaplamalarının aşınma direncine etkisi

Na_2WO_3, g/L	Ağırlık Kaybı, g	Alan, cm^2	Ağırlık Kaybı, $g.cm^{-2}$
0,00	0,0051	3,52	0,0015
0,125	0,0040	2,60	0,0015
0,25	0,0027	2,55	0,0011
0,50	0,0045	3,25	0,0014
0,75	0,0042	2,88	0,0015

Kompozit kaplamaların mekanik özelliklerindeki artış, Orowan dispersiyon güçlendirme mekanizması ile açıklanabilir (Krishnaveni vd., 2012). Sert parçacıkların varlığı dislokasyon hareketini engeller. Dislokasyon pinleme etkisi, etkiden kaynaklanan partikül dispersiyonunun güçlendirici etkisine neden olur. Bir dislokasyonun önlenmesi için kritik koşul, parçacıklar arasındaki yarı daireye doğru bükülmesidir. Dislokasyon daha sonra ileri doğru hareket eder ve bir çıkık halkası bırakır. Bu nedenle, çözünmeyen partiküllerin dahil edilmesi dislokasyon sabitleme etkisine ve dolayısıyla mukavemet ve sertliğin artmasına neden olabilir. Sertlikteki bu muazzam gelişme, Ni-B matrisine dağıtılan Al_2O_3 veya Na_2WO_4 partiküllerinin güçlü dispersiyon sertleştirme etkisi olarak kabul edilebilir.

Tablo 4.11 Al_2O_3'ün Ni-B kompozit kaplamalarının aşınma direncine etkisi

Al_2O_3, g/L	Ağırlık Kaybı, g	Alan, cm^2	Ağırlık Kaybı, g cm^{-2}
0,00	0,0051	3,52	0,0015
0,25	0,0039	3,04	0,0013
0,50	0,0068	4,80	0,0014
1,0	0,0071	6,48	0,0011
2,0	0,0048	3,91	0,0012

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, en yüksek kalitede kaplama, AZ31 Mg alaşımının %50 fosforik asit içinde 1 dakika süreyle asitte sıyırma ve ardından %40 HF içerisinde 15 dakika boyunca aktivasyon işleminden sonra elde edilmiştir. Asitleme işlemi, akımsız Ni-B kaplama için daha fazla kimyasal aktif bölge sağlar ve ayrıca mekanik olarak kenetlenme için kaplama çukurunun gelişmesine neden olan yüzey çukurlarının oluşmasınına neden olur.

15 dakika boyunca %40 HF içerisinde asit sıyırma işlemi yapılmış numunenin aktivasyonu pürüzsüz morfoloji ve yoğun kaplama tabakası gelişmesine neden olur. Bu katman, Mg-HF yüzeyi için daha yüksek korozyon direncine yol açan korozyon ortamı ile temas alanını azaltır.

Akımsız Ni-B-W kaplama, AZ31 alaşımı üzerinde banyo bileşimi Tablo 3.1'de verilen çözeltide gerçekleştirilmiştir. Asit sıyırma fosforik asit çözeltisi (400 ml/L) içinde 25^{o}C'de 60 saniye süre ile gerçekleştirilirken, aktivasyon 8 dakika boyunca HF (%40) içinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek Ni-B kaplamanın kalınlığı, 85 ^{o}C ve 1 saatte 8 g/L $NaBH_4$ varlığında elde edilmiştir.

Akımsız nikel kaplama, ortalama kalınlığı 4,85 μm olan homojen bir yüzey sergiler. EDS analizinde Ni, Mg ve O pikleri gözlenmiştir. B sinyalinin gözlenmemesi, kaplamadaki düşük içeriği ve hafif olmasından dolayı olabileceği düşünülmüştür. EIS ölçümlerine göre, AZ31 magnezyum alaşımı üzerine akımsız Ni-B kaplama yapılması, korozyon direncinde yüksek iyileşmeler oluşturmuştur.

Akımsız kaplama mekanizmasında Mg hızlı bir şekilde Ni ile yer değiştir. Ni çekirdeklenme reaksiyonu, ilk kaplama asit sıyırma aşamasında AZ31 yüzeyi üzerindeki magnezyum film gözeneklerinin kenarları boyunca metalik bölgelerdeki aktif bölgelerde başlar. Substratın çözünmesi, yüzey alkalizasyonuna yol açarak Ni-B'nin birikmesine yol açar. Daha sonraki aşamada, Ni'nin akımsız birikimi kaplama işlemine hâkim olur.

Mevcut çalışmada, en yüksek kalitede kaplamanın, AZ31 Mg alaşımının 1 dakika süreyle % 50 fosforik asit içinde asitlenmesi ve ardından 15 dakika süreyle %40 HF'de aktivasyonla elde edildiğini varsaymaktadır. Asitleme işlemi, akımsız Ni-B kaplama için daha fazla kimyasal aktif alan sağlar ve ayrıca mekanik olarak kenetlenme için yüzey çukurları sağlayarak kaplama yapışmasını iyileştirir. 15 dakika süreyle %40 HF'de numunenin aktivasyonu pürüzsüz morfoloji ve yoğun kaplama tabakasının gelişmesine neden olur. Bu katman, Mg – HF yüzeyi için daha yüksek korozyon direncine yol açan korozyon ortamıyla temas alanını azaltır. Asitleme işleminden sonra alaşım, sodyum borhidrit ($NaBH_4$), Nikel klorür ($NiCl_2$), etilendiamin, sodyum hidroksit, kalay klorür, alümina veya sodyum tungstat partikülleri içeren banyoda kaplanmıştır. En yüksek Ni-B kaplama kalınlığı 8 g/L $NaBH_4$ varlığında 85^oC sıcaklık ve 1 saatlik sürede elde edilmiştir. Al_2O_3 veya WO_3'ün ilavesiyle mekanik özelliklerde önemli bir gelişme gözlemlenmiştir.

Optimize edilmiş akımsız kaplama koşullarının, özellikle otomotiv endüstrisinde olmak üzere üretilen parçalara uygulanması tavsiye edilir. Bu parçalar üzerinde yüksek verimli kaplamaların elde edilmesi, endüstriyi bu teknolojinin uygulamasını kabul etmeye teşvik edecektir.

KAYNAKLAR

Alirezaei, Sh., Monirvaghefi, S. M., Salehi, M., & Saatchi, A. (2004). Effect of Alumina Content on Surface Morphology and Hardness of Ni–P– Al_2O_3 (α) Electroless Composite Coatings. *Surface and Coatings Technology184*, 170–175.

Ambat, R., & Zhou, W. (2004). Electroless Nickel-Plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters. *Surface and Coatings Technology 179*, 124–134.

Anik, M., & Celikten, G. (2007). Analysis of the Electrochemical Reaction Behavior of Alloy AZ91 by EIS Technique in H_3PO_4/KOH Buffered K_2SO_4 Solutions. *Corrosion Science, 49*(4), 1878-1894.

Ardelean, H., Frateur, I., & Marcus, P. (2008). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. *Corrosion Science, 50*(7), 1907-1918.

Avedesian, M., & Bake, H. (1999). *Magnesium and Magnesium Alloys* (pp 14-17). ASM Specialty Handbook

Balaraju, J. N,. & Seshadri, S. K. (1999). Preparation and Characterization of Electroless Ni-P And Ni-P-SiC Composite Coatings. *Transactions of the IMF, 77*(2), 84-86.

Balaraju, J. N. (2000). PhD thesis, I.I.T Madras, Chennai

Balaraju, J. N., Sankara Narayanan, T. S. N., & Seshadri, S. K. (2003). Electroless Ni–P Composite Coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, *33*(9), 807-816.

Blawert, C., Hort, N., & Kainer, K. U. (2004). Automotive Applications of Magnesium And Its Alloys. *Trans. Indian Inst. Met, 57*(4), 397-408.

Bonin, L., Bains, N., Vitry, V., & Cobley, A. J. (2017). Electroless Deposition of Nickel-Boron Coatings Using Low Frequency Ultrasonic Agitation: Effect of Ultrasonic Frequency on The Coatings. *Ultrasonics, 77*, 61-68.

Bülbül, F. (2015). Ni-B Coating Production on Magnesium Alloy by Electroless Deposition. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, 9*, 772-775.

Chen, J., Yu, G., Hu, B., Liu, Z., Ye L., & Wang, Z. A. (2006). Zinc Transition Layer in Electroless Nickel Plating. *Surface and Coatings Technology*, 201 686-690.

Chong, F., Mingzhao, L., Yang, H., Haiyan, W., Xiaoyan, L., & Liuqun, F. (2015). Effect of Ca on Corrosion Resistance Behavior of as-Cast AZ91 Magnesium Alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, *44*(1), 41-47.

Correa, E., Zuleta, A. A., Sepúlveda, M., Guerra, L., Castaño, J. G., Echeverría, F., Liu, H., Skeldon, P., & Thompson, G. E., (2012). Nickel–Boron Plating on Magnesium and AZ91D Alloy by A Chromium-Free Electroless Process. Surface and Coatings Technology, *206*, 3088-3093.

Correa, E., Zuleta, A. A., Guerra, L., Gómez, M. A., Castaño, J. G., Echeverría, F., Liu, H., Baron-Wieche, A., Hashimoto, T., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2013). Coating Development During Electroless Ni–B Plating On Magnesium And AZ91D Alloy. *Surface & Coatings Technology*, *232,* 784-794.

Correa, E., Zuleta, A. A., Guerra, L., Gómez, M. A., Castaño, J. G., Echeverría, F., Liu, H., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2013). Tribological Behavior of Electroless Ni–B Coatings On Magnesium and AZ91D Alloy. *Wear, 305*, 115-123.

Cui, X., Jina, G., Li, Q., Yanga, Y., Li, Y., & Wang, F. (2010). Electroless Ni–P Plating With A Phytic Acid Pretreatment on AZ91D Magnesium Alloy. *Materials Chemistry and Physics*, *121*, 308–313.

Delaunois, F., Petitjean, J,. P. Lienard., & Jacob-Duliere, M. (2000). Autocatalytic Electroless Nickel-Boron Plating On Light Alloys. *Surface and Coatings Technology*, *124*, 201-209.

Dennis, J. K., Sheikh S. T., & Silverstone, E. C. (1981). Electroless Composite Coatings for Wear Resistant Applications. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, *59*, 118- 122.

El Mahallawy, N., Bakkar, A., Shoeib, M., Palkowski, H., & Neubert, V. (2008). Electroless Ni–P Coating Of Different Magnesium Alloys. *Surface and Coatings Technology*, *202*, 5151-5157.

Elsentriecy, H. H., & Azumi, K. (2009). Electroless Ni-P Deposition on AZ91D Magnesium Alloy Prepared by Molybdate Chemical Conversion Coatings. *Journal of the Electrochemical Socirty*, *156* D70-D77.

Feldstein, N. (1991). Composite elektroless plating. G.O. Mallory & J. B. Hajdu (Eds.), *Electroless Plating Fundamentals and Applications* (pp. 269-288). New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing.

Fleming, S. (2012). An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications. A Project Report in M.E (Mechanical Engineering), Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, CT.

Galicia, G., Pébére, N., Tribollet, B., & Vivier, V. (2009). Local and Global Electrochemical İmpedances Applied to The Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy. *Corrosion Science, 51,* 1789-1794.

Gao, Y., Liu, C., Fu, S., Jin, J., Shu X., & Gao, Y. (2010). Electroless Nickel Plating on ZM6 (Mg–2.6Nd–0.6Zn–0.8Zr) Magnesium Alloy Substrate. *Surface and Coatings Technology, 204*, 3629-3635.

Gao, Y. R., Liu, C. M., Fu, S. L., Li, H. Z., Shu, X., & Gao, Y. H. (2011). Pretreatment Process and Corrosion Resistance of Electroless Nickel Plating on ZM6 Magnesium Alloy. *Journal of Central South University: Science and Technology*, *42*(5), 1248–1253.

Ger, M. D., & Hwang, B. J. (2002). Effect of Surfactants on Codeposition of PTFE CNi-P coating. *Materials Chemistry and Physics, 76,* 38-45.

Gou, Y. N., Huang, W. J., Zeng, R. C., & Zhu, Y. (2010). Influence of pH Values On Electroless Ni-P-SiC Plating on AZ91D Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20,* 674-678.

Gray, J. E., & Luan, B. (2002). Protective Coatings On Magnesium And its Alloys–A Critical Review. *Journal of Alloys and Compounds, 336,* 88-113.

Grosjean, A., Razrazi, M., & Bercot, P. (2000). Some Morphological Characteristics of the Incorporation of Silicon Carbide (SiC) Particles into Electroless Nickel Deposits. *Surface and Coatings Technology, 130,* 252-256.

Gu, C., Lian, J., Li, G., Niu, L., & Jiang, Z. (2005). Electroless Ni-P Plating on AZ91D. Magnesium Alloy From a Sulfate Solution. *Journal of Alloys and Compounds, 391,* 104-104.

Guangyu, L., Liyuan, N., Qing, J., Zhonghao, J., & Jianshe, L. (2008). Electroless Ni-P Deposition on Magnesium Alloy from a Sulfate Bath. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 23 (1),* 60–64.

Guo, D., Fan, Z. G., Yang, Z. D., Zhao, L., & Gao, P. (2007). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 17* 789

Hamid, Z. A., & Abou Elkhair, M. T. (2002). Development of Electroless Nickel-Phosphorous Composite Deposits for Wear Resistance Of 6061 Aluminum Alloy. *Material Letters*, 57, 720–726.

He, M.F., Liu, L., Wu, Y.T., Tang, Z.X., & Hu, W.B. (2008). Improvement of the Properties of Surface-Modified AZ91D Magnesium Alloy. *Corrosion Science, 50,* 3267-3273.

Heshmati, M., Seifzadeh, D., Shoghi, P., & Gholizadeh-Gheshlaghi, M. (2017). Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P Electroless Coating On Magnesium Alloy Via Maleic Acid Pretreatment. *Surface and Coatings Technology, 328,* 20-29.

Housh, S., & Mikucki, B. (1990). *Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys, Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Special Purpose Materials*, (Vol 2 p 455-479). ASM Hand Book, ASM International

Hu, B., Sun, R., Yu, G., Liu, L., Xie, Z., He, X., & Zhang, X. (2013). Effect of Bath pH and Stabilizer On Electroless Nickel Plating Of Magnesium Alloys. *Surface and Coatings Technology, 228,* 84-91.

Ishihara, S., Notoya, H., Okada, A., Nan, Z. Y., & Goshima, T. (2008). Effect Of Electroless-Ni-Plating on Corrosion Fatigue Behavior of Magnesium Alloy, *Surface and Coatings Technology, 202(10),* 2085-2092.

Izzard, M., & Dennis, J. K. (1987). Deposition and Properties of Electroless Nickel/Graphite Coatings. *Transactions of the IMF, 65*(1), 85–89.

Jin, J., Liu, C., Fu, S., Gao, Y., & Shu, X. (2011). Electroless Ni-P Plating on Mg-10Gd-4.8Y-0.6Zr Magnesium Alloy with a New Pretreatment Process. *Surface and Coatings Technology*, *206*, 348-353.

Krishnaveni, K., & Sankara Narayanan, T. S. N. (2006). Seshadri, S. K. Electrodeposited Ni–B Coatings: Formation and Evaluation of Hardness and Wear Resistance. *Materials Chemistry and Physics, 99*, 300–308.

Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N., & Seshadri, S. K. (2012). Electroless Ni-B-Si_3N_4 Composite Coating: Deposition and Evaluation of Its Characteristic Properties., *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 42*(7), 920-927.

Lei, X., Yu, G., Gao, X., Ye, L., Zhang J., & Hu, B. (2011). A Study Of Chromium-Free Pickling Process Before Electroless Ni–P Plating On Magnesium Alloys. *Surface and Coatings Technology, 205*(16), 4058- 4063.

Li, Z.W., Chen, Z. Y., Lju, S. S., Zheng, F., & 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*, 819-824.

Li, C., Yanmin Wang, Y., & Zhidong Pan, Z. (2013). Wear Resistance Enhancement Of Electroless Nanocomposite Coatings, Via Incorporation of Alumina Nanoparticles Prepared By Milling. *Materials and Design, 47*, 443–448.

Liu, Z., & Gao, W. (2006) Electroless Nickel Plating on AZ91 Mg Alloy Substrate. *Surface and Coatings Technology*, *200*, 5087–5093.

Liu, Z., & Gao, W. (2006). A Novel Process of Electroless Ni-P Plating with Plasma Electrolytic Oxidation Pretreatment. *Applied. Surface Science*, *253*, 2988-2991.

Liu, H., Bi, S., Cao, L., Bai, Q., Teng, X., & Yui, Y. (2012). The Deposition Process and the Properties of Direct Electroless Nickel-Phosphorous Coating with Chromium-Free Phosphate Pickling Pretreatment on AZ31 Magnesium Alloy. *International Journal of Electrochemical Science*, *7*, 8337-8366.

Lo, Y.L., & Hwang, B. J. (1994). Decomposition of Sodium Borohydride In an Electroless Nickel Bath. *Ind. Eng. Chem. Res*. 33 56.

Mallory, G. O., & Hajdu, B. (1990). Troubleshooting Electroless Níckel Plating Solutions (p. 238), Ed. AESF, New York

Maoa, Y., Li, Z., Fenga, K., Guo, X., Zhou, Z., & Wu, Y. (2015). Corrosion Behavior of Carbon Film Coated Magnesium Alloy With Electroless Plating Nickel Interlayer. *Journal of Materials Processing Technology, 219*, 42–47.

McComas, E. (2001) Coating Compositions Containing Nickel and Boron and Particles", United States Patent, No: 6319308 dated 20.11.2001.

Metzger, W., & Florian, T. (1976). The Deposition of Dispersion Hardened Coatings by Means of Electroless Nickel. *Transactions of the IMF*, *54*, 174-177.

Moonir-Vaghefi, S., Saatchi, A., & Hejazi, J. (1997). Deposition and Properties of Electroless Nickelphosphorus-Molybdenum Disulfide Composites. *Metal Finishing*, *95*, 46-52.

Mukhopadhyay, M., Barman T. K., & Sahoo, P. (2018). Wear and Friction Characteristics of Electroless Ni-B-W Coatings At Different Operating Temperatures. *Mater. Res*. Express, 5.

Nwaogu, U.C., Blawert, C., Scharnagl, N., Dietzel, W., & Kainer, K. U. I. (2009). Influence of Inorganic Acid Pickling on The Corrosion Resistance of Magnesium Alloy AZ31 Sheet. *Corrosion Science, 51*, 2544- 2556.

Pan, C.J., Pang, L. Q., Hou, Y., Lin, Y.B., Gong, T., Liu, T., Ye, W., & Ding, H.Y. (2017). Improving Corrosion Resistance and Biocompatibility of Magnesium Alloy by Sodium Hydroxide and Hydrofluoric Acid Treatments. *Applied. Science*, *7*, 33.

Pushpavanam, M. (1992). Electroless Ni-P-Al_2O_3. *Bulletin of Electrochemistry, 8(8)*, 399-401.

Pushpavanam, M., & Shenoi, B. A. (1977). Nickel-Aluminum Oxide Composite Coating. *Metal Finishing, 75*(4), 38-43.

Qin, T. N., Ma, L. Q., Yao, Y., Ni, C., Zhao, X. Y., & Ding, Y. (2011). An in Situ Measure Method to Study Deposition Mechanism of Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *21(12)*, 2790-2797.

Rajabalizadeh, Z., & Seifzadeh, D. (2017). Application of Electroless Ni-P Coating on Magnesium Alloy Via CrO_3/HF Free Titanate Pretreatment. *Applied Surface Science, 422*, 696–70.

Rao, Q.L., Gang, B., Lu, Q. H., Wang, H. W., & Fan, X. (2005). Microstructure Evolution of Electroless Ni-B Film During Its Depositing Process. *Applied Surface Science, 240*, 28-33.

Riedel, W. Y., & Bailer, T. O. (2005) Friction and Wear Reduction via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys, Industrial Insight High Risk Technologies, April, JOM.

Riedel, W. Y., & McComas, E. C. (2005) Advances in Electroless Nickel Boron Coatings: Improvements to Lubricity and Wear Resistance on Surfaces of Automotive Components", SAE Technical Paper Series, -01-0615, Detroit, Michigan, 2005.

Sankara Narayanan, T. S. N., Baskaran, I., Krishnaveni, K., & Parthiban, S. (2006) Deposition of Electroless Ni-P Graded Coatings and Evaluation of Their Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, *200*, 3438-3445.

Seifzadeh, D., & Rajabalizadeh, Z. (2013). Environmentally-Friendly Method for Electroless Ni–P Plating on Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 218, 119-126.

Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., & Gao, W. (2014). Properties of Electrodeposited Ni–B–Al_2O_3 Composite Coatings. *Materials and Design*, *64*, 127–135.

Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., & Gao, W. (2014). Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni–B–CeO_2 Composite Coatings. *Materials and Design, 59,* 421–429.

Shao, Z., Cai, Z., Hu, R., & Wei, S. (2014). The Study of Electroless Nickel Plating Directly on Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology, 249,* 42-47.

Sharp, W. F. (1975). Properties and Applications of Composite Diamond Coatings. *Wear, 32,* 315-325.

Sheela, G., &. Pushpavanam, M. (2002). Diamond-Dispersed Electroless Nickel Coatings. *Metal Finishing, 100*(1), 45-47.

Song, Y.W., Shan, D.Y., & Han, E. H. (2008). High Corrosion Resistance of Electroless Composite Plating Coatings on AZ91D Magnesium Alloys. *Electrochimica Acta*, 53, 2135–2143.

Sudagar, J., Lian, J. S., Liang, Y. Q., & Liu, J. A. (2012). Electroless Ni-P Deposition with Vanadium Based Coating as Pretreatment on AZ91D Magnesium Alloy. *Transactions of the Institute of Metal Finishing, 90,* 129-136.

Sun, S., Liu, J., Yan, C., & Wang, F. (2008). Novel Process For Electroless Nickel Plating On Anodized Magnesium Alloy. *Applied Surface Science, 254,* 5016–5022.

Sun, C., Guo, X. W., Wang, S. H., Guo, J. C., & Ding W. J. (2014). Homogenization Pretreatment and Electroless Ni–P Plating on AZ91D Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *43*, 825−3833.

Thiemig, D., & Bund, A. (2008). Characterization of Electrodeposited Ni–TiO_2 Nanocomposite Coatings. *Surface and Coatings Technology, 202*, 29 76–84.

Tran, T. N., Yu, G., Hu, B. N., Xie, Z. H., Tang, R., & Zhang, X. Y. (2012). Effects of Pretreatments of Magnesium Alloys on Direct Electroless Nickel Plating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing, 90,* 209-2014.

Wang, Z. C., Jia, F., Yu, L., & Song, G.L. (2006). Direct Electroless Nickel–Boron Plating on AZ91D Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology, 17,* 3676–3685.

Wang, X. J., Yu, G., Ouyang, Y. J., He, X. M., Zhang, J., & Ye, L.Y. (2009). One-Step Pickling-Activation Before Magnesium Alloy Plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19(2),* 504-510.

Wang, Z. C., Jia, F., Yu, L., Qi, Z. B., Tang Y., & Song, G. L. (2012). Direct electroless nickel–boron plating on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology, 206,* 3676-3585.

Wang, Z. C., Yu, L., Qi, Z. B., & Song, G. L. (2013). Electroless Nickel-Boron Plating to Improve the Corrosion Resistance of Magnesium (Mg) Alloys. Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. *A volume in Wood head Publishing Series in Metals and Surface Engineering,* 370–392.

Well, R. (1998). Characterization Of Deposits, Coatings And Electroforms, Part 4, Mechanical Properties Elastic Behavior And Yielding. *Plating and surface finishing, 85*(3) 38-39.

Wu, L. P., Yang, Z. D., Zhao, J. J., & Xie, Y. P. (2010). A Novel Electroless Ni-P Deposition on AZ91D Magnesium Alloy. *Advanced Materials Research, 154–155,* 1330–1335.

Wu, L. P., Zhao J. J., Xie, Y. P., & Yang, Z. D. (2010). Progress of Electroplating and Electroless Plating on Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *20,* 630-637.

Xiang, Y. H., Hu, W. B., Shen, B., Zhao, C. Z., & Ding, W. J. (2000). *Journal of Shanghai Jiaotong University, 34,* 1638.

Yan, D., Yu, G., Hu, B., Zhang, J., Song, Z., & Zhang, X. (2015). An Innovative Procedure of Electroless Nickel Plating in Fluoride-Free Bath Used For AZ91D Magnesium Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *653,* 271-278.

Yang, L., Li, J., Zheng, Y., Jiang, W., & Zhang, M. (2009). Electroless Ni–P Plating with Molybdate Pretreatment on Mg–8Li Alloy. *Journal of Alloys and Compounds, 467(1–2),* 562–566.

Yang, H. Y., Chen, X. B., Guo, X. W., Wu, G. H., Ding, W. J., & Birbilis, N. (2012). xieCoating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*, *258,* 5472–5481.

Yang, H., Guo, X., Chen, X., & Birbilis, N. (2014). A Homogenisation Pre-Treatment for Adherent and Corrosion-Resistant Ni Electroplated Coatings on Mg-Alloy AZ91D. *Corrosion Science, 79* 41-49.

Zhang, H., Zhang, X. J., & Zhang, Y. K. (1993). Structure and Properties of Electroless Nickel-Boron Alloys. *Plating and Surface Finishing*, *80,* 80-84.

Zhang, W. X., He, J. G., Jiang, Z. H., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2007). Electroless Ni–P Layer with a Chromium-Free Pretreatment On AZ91D Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology, 201,* 4594-4600.

Zhang, W. X., Jiang, Z. H., Li, G. Y., Jiang Q., & Lian, J. S. (2008). Electroless Ni–Sn–P Coating on AZ91D Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, *202* 2570-2576.

Zhang, S., Lia, Q., Yang, X., Zhong, X., Daia, Y., & Luo, F. (2010). Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy with Electroless Plating Pretreatment and Ni–TiO_2 Composite Coating. *Materials Characterization*, *61*, 269-276.

Zhang, W., & He, C. (2010), Electroless Ni-W-P/Ni-B duplex coatings on AZ91D magnesium alloy, 2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, June, IEEE, Wuhan, China

Zhang, S., Cao, F., Chang, L., Zheng, J., Zhang, Z., Zhang J., & Cao, C. (2011). Electrodeposition of High Corrosion Resistance Cu/Ni–P Coating on AZ91D Magnesium Alloy. *Applied Surface Science*, 257 (21), 9213-9220.

Zhang, M., Wang, X., Yang, X., Zou, J., & Liang, S. (2016). Arc Erosion Behaviors of $AgSnO_2$ Contact Materials Prepared With Different SnO_2 Particle Sizes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *26*, 783−790.

Zhang, J., Xie, Z. H., Chen, H., Hu, C., Li, L., Hu, B., Song, Z., Yan, D., & Yu, G. (2018). Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths. *Surface and Coatings Technology*, *342*, 178-189.

Zhao, H., & Cui, J. (2007). Electroless Plating of Silver on AZ31 Magnesium Alloy Substratem. *Surface and Coatings Technology*, *201* (8)) 4512-4517.

Zhao, H., Huang, Z., & Cui, J. (2007). A New Method For Electroless Ni–P Plating On AZ31 Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology*, *202*, 133-139.

Zhao, H., Huang, Z., & Cui, J. (2008). A Novel Method of Electroless Plating on AZ31 Magnesium Alloy Sheet. *Journal of Materials Processing Technology*, *203* 310-314.

Zhao, H., Huang, Z., & Cui, J. (2008). Electroless Plating of Copper on AZ31 Magnesium Alloy Substrates. *Microelectronic Engineering*, *85 (2)*, 253-258.

Zhao, M. J., Cai, C., Wang, L., Zhang, Z., & Zhang, J. Q. (2010). Effect of Zinc Immersion Pretreatment on The Electro-Deposition of Ni onto AZ91D Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology*, *205*, 2160-2166.

Zhou, W., Shen, T., & Aung, N. N. (2010). Effect of Heat Treatment on Corrosion Behaviour of Magnesium Alloy AZ91D In Simulated Body Fluid. *Corrosion Science*, *52*, 1035–1041.

Zhu, Y., Yu, G., Hu, B., Lei, X., Yi, H., & Zhang, J. (2010). Electrochemical Behaviors Of The Magnesium Alloy Substrates İn Various Pretreatment Solutions. *Applied Surface Science, 256,* 2988 -2994.

Zuleta, A. A., Correa, E., Castaño, J. G., Echeverría, F., Baron-Wiecheć, A., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2017). Study of the formation of alkaline electroless Ni-P coating on magnesium and AZ31B magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology, 321,* 309-320.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Salah Eldin K A ABDULHAMID

Doğum Yeri ve Yılı : Beer Alashhab 14/01/1980

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Beer Alashhab Lisa, 1997

Lisans : Altahadi Üniversitesi, 2002

Yüksek Lisans : Tabbin Institute for Metallurgical Studies, 2008

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Toburk University, 2003-2015

Yayın Listesi :

Abdulhamid, S.E.K.A., Ghayad, I. M., & Kandemirli, F. (2018). Electroless Plating of Ni-B Composite Coating on AZ31 Mg alloy. *Chemistry and Material Research, 10(7)*, 11-19.

Abdulhamid, S.E.K.A., Kandemirli, F., & Ghayad, I. M. (2019). Effect of Pickling Treatment on the Performance of Electroless Plating of Ni-B composite coating on AZ31 Mg alloy. *Chemistry and Material Research, 11(5)*, 21-26.

Abdulhamid, S.E.K.A., Kandemirli, F., & Ghayad, I. M. (2019). Effect of Al_2O_3 and WO_3 Ceramic Additives on the Surface Morphology and Mechanical Properties of Electroless Nickel-Boron Composite Coatings Fabricated on AZ31 Magnesium Alloy. *Chemistry and Material Research, 11(8)*, 30-33.