



Hekzagonal bor nitrür takviyeli akımsız nikel kaplamanın özelliklerine ısı işlemin etkisi

Mustafa Kocabaş^{1*}, Halil Yılmaz², Nurhan Cansever³

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0003-2179-5183

²Muş Alparslan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Muş, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0003-3585-0665

³Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0003-4775-243X

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 14 Haziran 2019
Revize gönderi 29 Ağustos 2019
Kabul 10 Eylül 2019
Online 30 Eylül 2019

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.578022](https://doi.org/10.30728/boron.578022)

Anahtar kelimeler:

1050 alüminyum alaşımı,
Akımsız nikel kompozit kaplama,
h-BN,
Isıl işlem,
Korozyon.

ÖZET

Bu çalışmada, 1050 alüminyum alaşım yüzeyine hekzagonal bor nitrür (h-BN) ilaveli akımsız nikel-fosfor (Ni-P) kompozit kaplama uygulanmış ve 400°C'de 1 saat süreyle yapılan ısı işlemin kaplama yapısına etkisi incelenmiştir. Kompozit kaplamalar, üç farklı miktarda (1, 5 ve 10 g/L) h-BN içeren çözeltide yapılmıştır. Kaplamalara, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Bunlara ilaveten yüzey pürüzlülükleri, sertlikleri ölçülmüş ve %3,5 sodyum klorür (NaCl) çözeltisi içinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmıştır. Amorf yapıdaki nikel matrisin ısı işlem ile kristalin yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Isıl işlem sonucu sertlik değerleri artmış ve en yüksek sertlik değerine ($1015 \pm 41 \text{ HV}_{0.05}$), 10 g/L h-BN içerikli çözeltide yapılan kaplamada ulaşılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde ise ısı işlemin kompozit kaplamaların korozyon direncini azalttığı belirlenmiştir.

Heat treatment effect of hexagonal boron nitride reinforced electroless nickel coatings

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 June 2019
Revised form 29 August 2019
Accepted 10 September 2019
Available online 30 September 2019

Research Article

DOI: [10.30728/boron.578022](https://doi.org/10.30728/boron.578022)

Keywords:

1050 aluminium alloy,
Electroless nickel composite coating,
Corrosion,
h-BN,
Heat treatment.

ABSTRACT

In this study, surfaces of 1050 aluminium alloy were coated with hexagonal boron nitride (h-BN) reinforced electroless nickel-phosphorus (Ni-P) composite coating and the effect of heat treatment on the coating structure for 1 hour at 400°C was investigated. Composite coatings were performed in solutions which consist of three different compositions (1, 5 and 10 g/L) of h-BN. A scanning electron microscope (SEM), X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis were performed on the composite coatings. Additionally, surface roughness and hardness were measured and finally, electrochemical corrosion experiments were conducted in 3.5% sodium chloride (NaCl) solution. The heat treatment process has identified a transition from the amorphous structure to crystalline in the nickel matrix. The result of heat treatment, hardness values increased and the highest value of hardness ($1015 \pm 41 \text{ HV}_{0.05}$) was achieved with the specimen coated in 10 g/L h-BN solution. In the electrochemical experiments, a reduction in corrosion resistance of the composite coatings was determined as a result of heat treatment.

1. Giriş (Introduction)

Alüminyum (Al) ve alaşımlarının yüzeyine akımsız nikel kaplama uygulaması, genellikle malzemenin tribolojik ve korozyon özelliklerini geliştirerek servis ömrünü uzatmak için uygulanmaktadır [1,2]. Akımsız nikel kaplamaların bu üstün özelliklerini daha fazla arttırmak amacıyla kaplama sırasında çözeltiye seramik ve

polimer parçacıklar ilave edilerek kompozit kaplamalar geliştirilmiştir. Bu kompozit kaplamaların akımsız nikel kaplamalara göre daha iyi aşınma ve yağlama gibi özellikler göstermesi bu konudaki çalışmalara ilgiyi arttırmıştır [3-5].

Birçok parametrenin etkin rol oynadığı kompozit kaplama sistemlerinde parçacıkların akımsız nikel ile birlikte

*Sorumlu yazar: mkocabas@ktun.edu.tr

birikmesi, banyodaki parçacıkların cinsine, boyutuna, şekline, yoğunluğuna, parçacık ile matris uygunluğuna, yüzey aktifleştirici madde cinsine ve miktarına bağlıdır [4,6]. İlave edilen parçacık cinsi bu parametrelerin en önemlileri arasındadır. Birçok çalışmada SiC [7,8], SiO₂ [9,10], TiO₂ [11,12], Al₂O₃ [13,14] ve h-BN [15-20] gibi parçacıkların akımsız nikel kaplamalara etkileri incelenmiştir. Al₂O₃, B₄C, WC, SiC ve SiO₂ gibi sert parçacıkların, kaplamaların sertlik ve aşınma direncini arttırdığı, politetrafloroetilen (PTFE), grafit, karbon nanotüp ve MoS₂ gibi katı yağlayıcı parçacıkların, kaplamaların kendini yağlama özelliğini geliştirdiği belirlenmiştir [21].

h-BN, grafit gibi katmanlı yapıya sahip seramik bir malzemedir. Bu nedenle mükemmel yağlama, kimyasal direnç ve ısı kararlılık özelliklerine sahiptir. Ayrıca grafitten farklı olarak elektriksel yalıtım özelliği de vardır. Yapısı ve özellikleri nedeniyle beyaz grafit olarak da bilinen h-BN, mükemmel yağlama özelliği nedeniyle önemli bir katı yağlayıcıdır. Katı yağlayıcı olarak h-BN, yüksek sıcaklık, vakum ortamı ve sıvı yağlama maddeleri ve diğer geleneksel katı yağlama maddelerinin kullanılmasının zor olduğu yerlerde, alternatif bir aday malzeme olmuştur. h-BN tozlarının takviye elemanı olarak kullanıldığı kompozit kaplamalarda, aşınma direnci gelişmiştir. Hsu vd. [20,21] çalışmalarında, h-BN parçacıklarının Ni-P kaplamanın yapısını değiştirmedini tespit etmişlerdir. Leon vd. [15-17], h-BN takviyeli akımsız nikel kompozit kaplamada, ısıl işlemin kompozit kaplamaların tribolojik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Hacimce %33 h-BN içeren kaplamalarda en iyi aşınma sonuçları, 400°C'de ısıl işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir.

Bu çalışmada, yüzeyinde oksit büyüdülen ve aktifleştirilen 1050 Al alaşımı, içinde 0,5 µm boyutlu h-BN tozlarından 1, 5 ve 10 g/L bulunan banyolarda akımsız nikel kompozit kaplanmıştır. Kompozit kaplanmış numuneler, 400°C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. ısıl işlemin kaplamalara olan etkisi, yapılan karakterizasyon testleri ile ısıl işlem uygulanmayan numunelerle karşılaştırılarak verilmiştir.

2. Malzeme ve yöntem (Material and method)

Toz h-BN takviyeli akımsız nikel-fosfor (Ni-P) kompozit kaplamalar 1050Al numunelerin yüzeyine kaplanmıştır. Kaplamaların altlık yüzeyine yapışmasını geliştirmek

amacıyla Al numune yüzeylerine kaplama öncesi anodik oksidasyon ve anodize altlık yüzeyini aktifleştirme ön işlemleri uygulanmıştır [5,22]. Toz takviyeli (h-BN) akımsız nikel kompozit kaplamalar, Çizelge 1'de bileşimi verilen çözelti içinde yapılmıştır. Deneyler sırasında çözeltinin pH'ı 4,4 - 4,8 arasında ve sıcaklığı da 85 ± 2°C'de sabit tutulmuş ve çözelti 300 devir/dakika hızla karıştırılmıştır. Kaplamalar için süre, 1 saat ile sınırlandırılmıştır.

0,5 µm tane boyutundaki h-BN tozları (MKImpex Corporation firmasından temin edilmiştir), Çizelge 1'de verilen kaplama banyosuna 1, 5 ve 10 g/L miktarlarında ilave edilmiştir. h-BN tozlarını eklemeyen önce çözeltiye, uygun bir yüzey aktifleştirici madde olan 1 g/L sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir. Bunun amacı, tozların ıslanabilirlik özelliğini artırarak toplanmalarını önlemek ve kaplama içine homojen bir şekilde girmelerini sağlamaktır. Kaplama sırasında çözelti sürekli karıştırılmak suretiyle hem açığa çıkan hidrojen gazının uzaklaştırılması sağlanmış hem de tozların çökmesi engellenmiştir.

Akımsız nikel kaplamaların özelliklerinin ısıl işlem ile geliştiği bilindiğinden, h-BN takviyeli akımsız nikel kaplamalara ısıl işlem de uygulanmış, karakterizasyon sonuçları, ısıl işlemli ve işlemsiz koşullar için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. ısıl işlemler literatürde [23,24] mekanik özellikler açısından en iyi sonuçların elde edildiği sıcaklık olan 400°C'de atmosfer kontrollü (%100 argon) ortamda 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 20°C/dakika, ve soğutma hızı 1°C/dakika olarak seçilmiştir. Kaplamalarda gerilme oluşumunu engelleyerek olası bir çatlamayı önlemek için soğutma hızı mümkün olduğu kadar düşük tutulmuştur.

Isıl işlemsiz ve ısıl işlemli h-BN takviyeli akımsız nikel kompozit kaplamaların mikroyapıları ve kimyasal bileşimleri için X-ışını spektroskopisi (EDS) detektörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (ZEISS Ultra 55-Carl Zeiss, Almanya), yüzey pürüzlülük ölçümleri için konfokal lazer taramalı mikroskobu (Keyence VK-X200K 3D, ABD), sertlik ölçümleri için mikro-indentasyon cihazı (CSM, İsviçre) ve kimyasal analizler için ise XRD (PANalytical, Birleşik Krallık) kullanılmıştır. XRD ölçümleri 10-100 (2θ) tarama aralığında ve 15° açı kullanılarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri numunelerin enine kesitleri kullanılarak 50 gram yük altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Ni-P kompozit kaplama çözeltisinin bileşimindeki kimyasallar (Chemicals in the composition of Ni-P composite coating solution).

Kimyasal ismi	Kimyasal formülü	Çözeltideki miktar	Kullanım amacı
Nikel sülfat heksahidrat (Merck)	NiSO ₄ ·6H ₂ O	27 g/L	Nikel kaynağı
Sodyum hipofosfit (Sigma-aldrich)	Na ₂ H ₂ PO ₂ ·H ₂ O	22 g/L	İndirgeyici
Laktik asit (Merck)	C ₃ H ₆ O ₃	27 g/L	Kompleks yapıcı
Propiyonik asit (Merck)	C ₃ H ₆ O ₂	2,2 g/L	Hızlandırıcı
Tiyüre (Merck)	CH ₄ N ₂ S	1 mg/L	Dengeleyici

Ölçümlerde yük 30 saniye süre ile yüklenmiş 10 saniye bekletilmiş ve yine 30 saniye sonra yük geri çekilmiştir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri konfokal lazer taramalı mikroskopu (Keyence VK-X200K 3D, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra), en yüksek nokta (Rp), en düşük nokta (Rv) ve bu iki nokta arası mesafe (Rz) farklı noktalardan alınan ölçümlerle elde edilmiştir.

Elektrokimyasal deneyler, ModuLab-XM-ECS Solartron Potansiyostat-Galvanostat (Ametek Inc.) ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığındaki %3,5 NaCl çözeltisinde ve karıştırma olmaksızın yapılmıştır. Referans elektrot (RE) olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) olarak ise numuneler kullanılmıştır. Açık devre potansiyeli, dengeye gelene kadar ölçülmüş, daha sonra elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizleri (10 mHz-100 kHz frekans aralığında ve 10 mV genliğinde) ve potansiyodinamik polarizasyon deneyleri (1 mV/s tarama hızında) gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

3.1. Yüzey incelemeleri (Surface investigation)

h-BN takviyeli akımsız nikel kompozit kaplamaların ısı işlem öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Yüzey mikroyapılarından da görüleceği üzere, ısı işlem, kompozit kaplamanın yüzey topografisinde önemli bir değişime neden olmamıştır. Isı işlem sonrasında kaplamaların yüzeyinde boşluk vb.

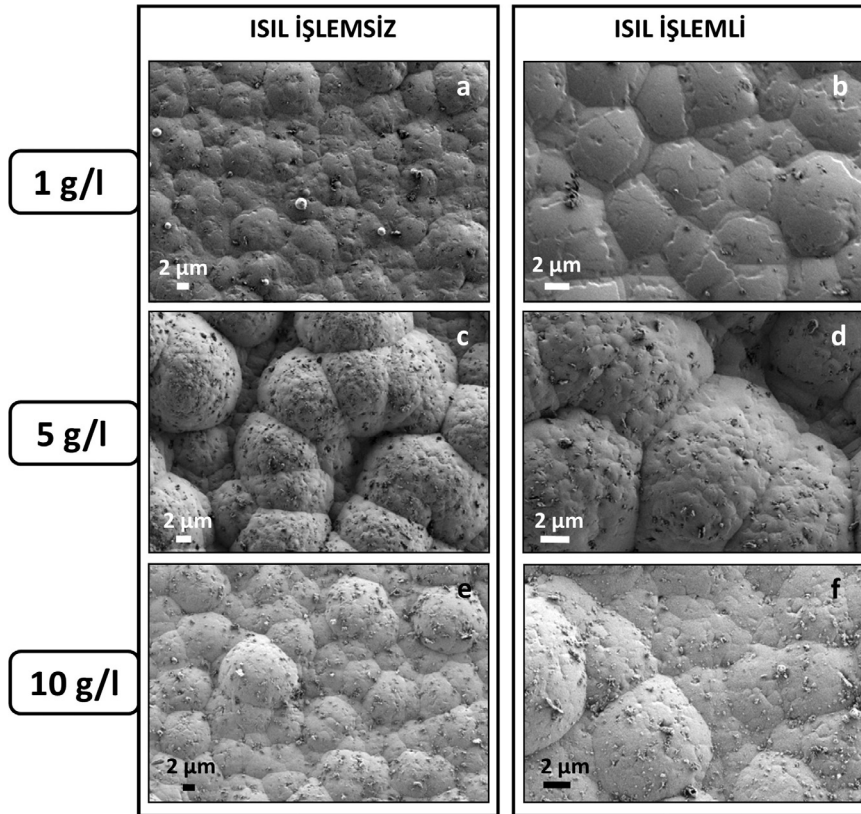
kusurlar gözlemlenmemiş ve yapı karnabahar benzeri yapısını korumuştur.

3.2. EDS analizleri (EDS analysis)

Kompozit kaplamaların EDS analizleri, akımsız kaplamaların tamamının yüksek fosforlu kaplama grubuna girdiğini göstermektedir (Çizelge 2). Isıl işlemsiz numunelerde h-BN toz miktarı arttıkça fosfor miktarının arttığı, ısı işlemli numunelerde ise azaldığı görülmektedir. Isıl işlem yapılmamış numunelerde çözeltiye ilave edilen parçacık miktarındaki artış, kaplamanın fosfor miktarında artışa neden olmuştur. Hsu vd. [21] çalışmalarında, ilave edilen h-BN miktarına bağlı olarak fosfor miktarında düşüş tespit etmişlerdir. Bu tutarsızlığı ise, çözeltideki h-BN konsantrasyonunun artmasıyla kullanılan yüzey aktifleştirici madde miktarındaki artışa bağlı olarak daha az fosfor indirgenmesine bağlamışlardır. Bu çalışmada ise yüzey aktifleştirici madde miktarı (1 g/L) hep aynı tutulduğundan benzer bir sonuç elde edilmemiş ve yine bazı araştırmacıların da [16] tespit ettiği gibi çözeltiye ilave edilen h-BN miktarındaki artışın, kaplamanın fosfor miktarında artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.

3.3. Yüzey pürüzlülük ölçümleri (Surface roughness measurements)

Akımsız nikel kaplama banyosuna farklı miktarlarda h-BN tozlarının ilavesi ile elde edilen kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ölçülmüş ve ölçüm sonuçları



Şekil 1. h-BN takviyeli akımsız nikel kompozit kaplamaların ısı işlem öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (Surface images of h-BN reinforced electroless nickel composite coatings before and after heat-treatment).

Çizelge 2. Isıl işlemlenmiş ve ısıl işlemlenmemiş koşullardaki kompozit kaplamaların EDS analizleri (EDS analysis of composite coatings in non-heat treated and heat-treated conditions).

Koşul	Ortalama Ni (% Ağ.)	Ortalama P (% Ağ.)
Kompozit Kaplama (1 g/L)	85,8	14,2
Kompozit Kaplama (5 g/L)	83,3	16,7
Kompozit Kaplama (10 g/L)	83,1	16,9
Kompozit Kaplama (1 g/L) + Isıl işlem	86,9	13,1
Kompozit Kaplama (5 g/L) + Isıl işlem	88,2	11,8
Kompozit Kaplama (10 g/L) + Isıl işlem	88,9	11,1

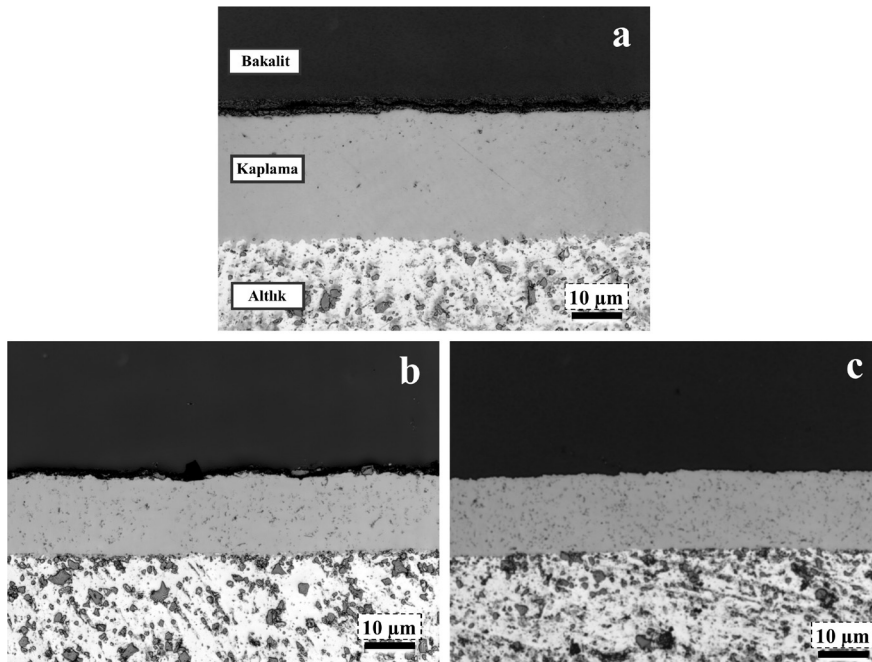
Çizelge 3'te verilmiştir. Isıl işlemlenmemiş numunelerde banyodaki h-BN miktarı 1 g/L olduğunda Ra değeri, 253 nm iken, 10 g/L h-BN içeriğinde Ra değeri 368 nm elde edilmiş ve h-BN miktarı arttıkça kaplamaların yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Hsu vd. [20] çalışmalarında, kaplamaya h-BN (0,5-0,7 µm tane boyutlarında) tozlarının girişinin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığını ve parçacık içermeyen akımsız kaplamaya göre daha kaba bir yüzey oluştuğunu göstermişlerdir. Isıl işlemlenmiş numunelerde de, yüzey pürüzlülüğündeki artış devam etmiş, her bileşimde ısıl işleme göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. En yüksek Ra değeri 10 g/L h-BN miktarında 414 nm olarak ölçülmüştür.

3.4. Enine kesit incelemeleri (Cross-section investigations)

Kompozit kaplama sonrası enine kesit görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Yüzey görüntülerinde de görüldüğü gibi, çözeltiliye ilave edilen h-BN miktarındaki artış kaplamaya giren h-BN miktarını arttırmıştır. En az beş farklı noktadan ölçüm alınarak ortalaması hesaplanan yüzey kalınlıkları 1 g/L'lik koşulda ortalama 21,6 µm, 5 g/L koşulda 19,5 µm ve 10 g/L koşulda 19,3 µm olarak ölçülmüştür. Başka bir anlatımla, çözeltili içerisine ilave edilen parçacık miktarı arttıkça kaplamaların kalınlıkları azalmıştır.

Çizelge 3. Kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (Surface roughness values of composite coatings).

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

**Şekil 2.** Kompozit kaplamalara ait enine kesit görüntüleri a) 1 g/L, b) 5 g/L ve c) 10 g/L (Cross-sectional images of composite coatings a) 1 g/L, b) 5 g/L, and c) 10 g/L).

Enine kesit görüntüleri kullanılarak "Sigma Scan" programı yardımı ile yapıdaki h-BN parçacıkların kaplama içerisinde hacimsel oranları hesaplanmıştır. Çözelti içerisine 1 g/l h-BN ilave edilen numunelerde elde edilen değer %0,94, 5 g/l numunelerde %4,34 ve 10 g/l numunelerde ise %7,56'dır. Görüldüğü gibi çözeltiliye ilave edilen h-BN parçacık miktarı ile kaplama içerisine giren parçacık arasında doğrusal bir orantı bulunmaktadır.

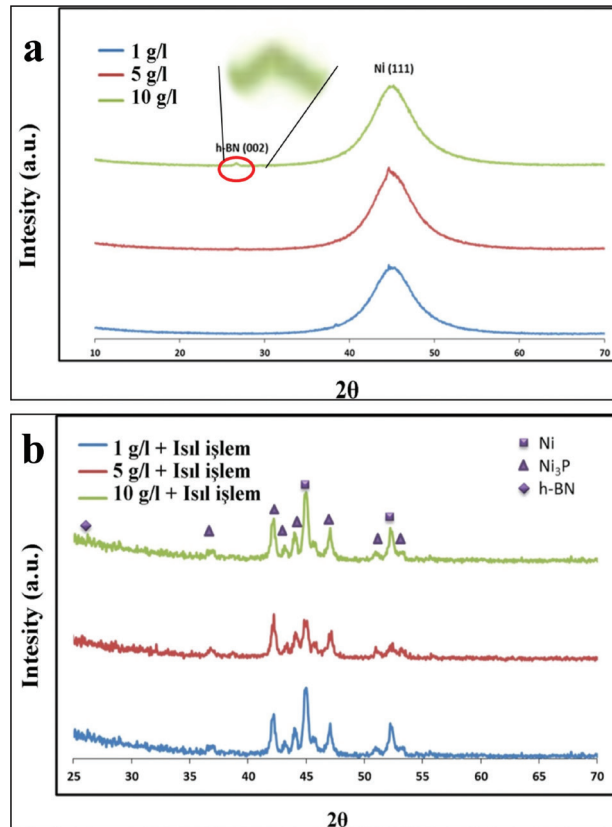
3.5. XRD analizleri (XRD analysis)

Isıl işlemsiz ve işlemlili kompozit kaplamalara ait XRD paternleri Şekil 3'te verilmiştir. Isıl işlemsiz kompozit kaplamanın XRD paterninde bir geniş ve büyük pik ile h-BN tozlarına ait küçük bir pik tespit edilmiştir. Geniş ve büyük pik amorf nikelde ait olup, kaplamaların amorf yapıda olduğunu göstermektedir [20,21,25]. Isıl işlem sonrası analizlerde ise, kaplamaların kristalleştiği ve iç yapıda Ni ve nikel fosfit (Ni_3P) fazlarının oluştuğu

görülmektedir. Literatürde Ni_3P (JCPDS: 01-074-1384) fazının $400^\circ C$ 'de oluşmaya başladığını rapor eden çalışmalar [20,21] bulunmaktadır. Isıl işlem sonrasında da kompozit kaplamalarda h-BN pikleri belirlenmiştir. 5 ve 10 g/L'lik kompozit kaplamaların grafiklerinde daha belirgin olan bu pik 1 g/L'lik kaplamanın grafiğinde belirgin değildir.

3.6. Sertlik ölçümleri (Hardness measurements)

Kompozit kaplamaların ölçülen sertlik değerleri Çizelge 4'te verilmiştir. h-BN toz parçacıklarının miktarı arttıkça kaplamaların sertlik değerinin arttığı görülmektedir. En yüksek sertlik değeri, 10 g/L toz ilaveli banyoda yapılan kompozit kaplamada ($658 \pm 29 HV_{0,05}$) elde edilmiştir. Ni-P kaplamaya takviye olarak ilave edilen h-BN tozlarının kaplamanın sertliğini azalttığını tespit eden araştırmacılar [20,21] sertlikteki azalmanın nedenini h-BN parçacıklarının lamelli kristal yapıları nedeniyle katı yağlayıcı madde olmasından ve yumuşak



Şekil 3. Isıl işlemsiz (a) ve işlemlili (b) kompozit kaplamalara ait XRD grafikleri (XRD graphs of non-heat treated (a) and heat-treated (b) composite coatings).

Çizelge 4. Kompozit kaplamaların sertlik değerleri (Hardness values of composite coatings).

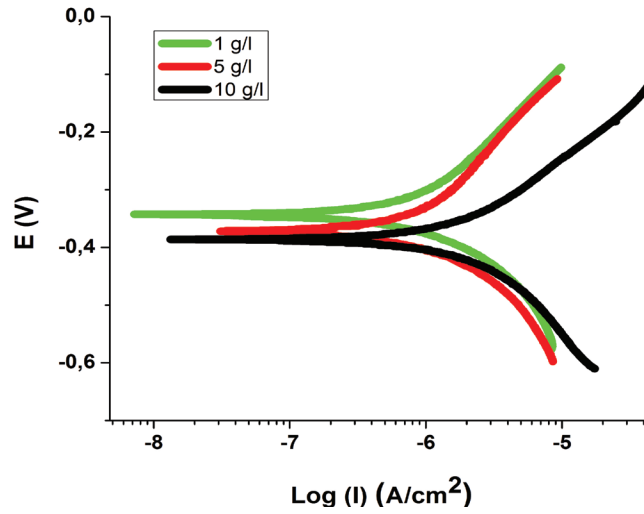
Koşul	Sertlik değeri ($HV_{0,05}$)
Kompozit Kaplama (1 g/L)	543 ± 21
Kompozit Kaplama (5 g/L)	571 ± 26
Kompozit Kaplama (10 g/L)	658 ± 29
Kompozit Kaplama (1 g/L) + Isıl işlem	919 ± 35
Kompozit Kaplama (5 g/L) + Isıl işlem	968 ± 36
Kompozit Kaplama (10 g/L) + Isıl işlem	1015 ± 41

yapısına kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Yapılan bu çalışmada ise kompozit kaplamalarda Ni-P kaplamalara göre fosfor miktarında artış meydana gelmiştir. Çözeltiye ilave edilen parçacık miktarı arttıkça kaplamanın fosfor miktarı (Çizelge 2) gibi sertlik değerleri de yükselmiştir. 400°C'de ısıtılma işlemi sonrası, kompozit kaplamaların sertliği toz miktarına bağlı olarak daha da artmış ve 10 g/L toz ilaveli kompozit kaplamada $1015 \pm 41 \text{ HV}_{0,05}$ elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası kompozit kaplamanın sertliğini ortalama 936 $\text{HV}_{0,05}$ ölçen araştırmacılar [20], ısıtılma sırasında sünek nikel matris içinde oluşan Ni_3P 'in sert yapısının kompozit kaplamanın sertliğini arttırdığını ileri sürmüşlerdir.

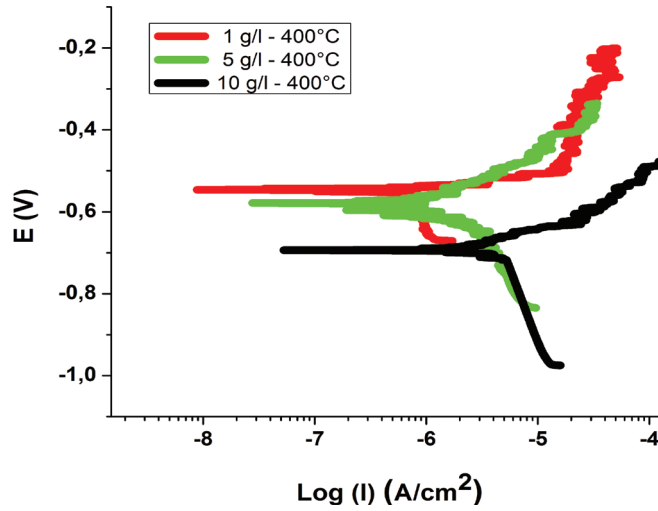
3.7. Elektrokimyasal deneyler (Electrochemical experiments)

h-BN takviyeli akımsız nikel kompozit kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Deneyler, açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü, EIS ve potansiyodinamik polarizasyon deneyleri şeklinde gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemsiz ve işlemlili koşullardaki polarizasyon eğrileri, Şekil 4 ve 5'de, eğrilerden elde edilen veriler ise Çizelge 5'te verilmiştir.

Isıl işlemsiz koşullardaki numunelerin OCP ve E_{kor}



Şekil 4. h-BN ilaveli kompozit kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içinde elde edilen polarizasyon eğrileri (Polarization curves for composite coated specimens with h-BN particles in 3.5% NaCl solution).



Şekil 5. Isıl işlemlili kompozit kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içinde elde edilen polarizasyon eğrileri (Polarization curves of heat-treated composite coatings in 3.5% NaCl solution).

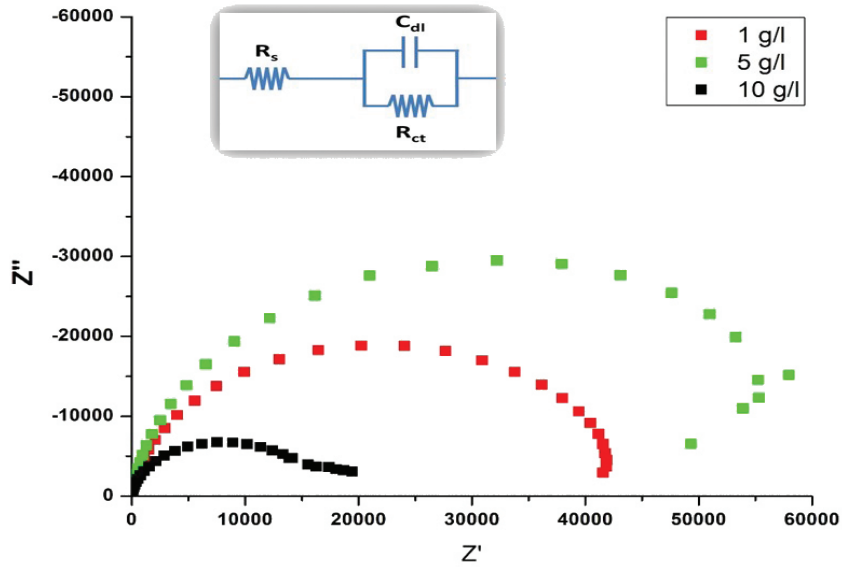
Çizelge 5. Isıl işlemlili ve işlemlisiz kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler (Electrochemical data of heat-treated and non-heat-treated composite coatings).

Koşul	OCP (V)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Kompozit Kaplama (1 g/L)	-0,33	-0,34	0,31
Kompozit Kaplama (5 g/L)	-0,35	-0,37	0,35
Kompozit Kaplama (10 g/L)	-0,36	-0,38	0,62
Kompozit Kaplama (1 g/L) + Isıl işlem	-0,75	-0,54	0,37
Kompozit Kaplama (5 g/L) + Isıl işlem	-0,65	-0,57	0,52
Kompozit Kaplama (10 g/L) + Isıl işlem	-0,72	-0,69	2,08

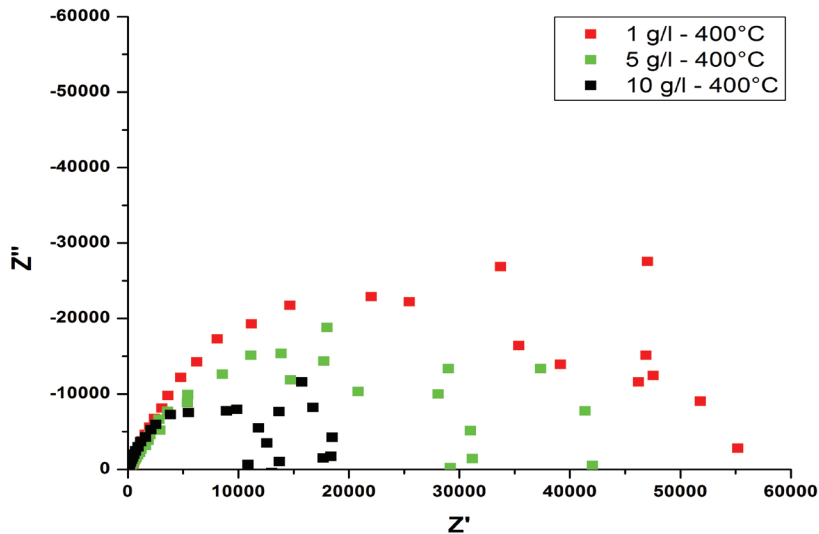
değerleri, h-BN toz miktarına bağlı olarak değişmemiş ve ısıtma işlemi numunelere göre daha soy değerlere sahiptir. Isıtma işlemi ile kristalin yapıya dönüşen kaplamaların değerleri daha aktif elde edilmiştir. 10 g/L h-BN tozu içeren banyoda kaplanan kompozit kaplamalarda, -0,38 V olan E_{kor} değeri, ısıtma işlemi sonunda -0,69 V değerine kaymıştır. En yüksek korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri ise, yine 10 g/L h-BN tozu içeren banyoda kaplanan kompozit kaplamaların her iki koşulunda da elde edilmiş, 0,62 ve 2,08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Isıtma işlemi koşulunda korozyon hızının yükselmesi, Ni matris içinde oluşan Ni_3P fazının galvanik çift etkisini artırması olabilir. Literatürde, h-BN parçacıklarının Ni-P kaplamaların korozyon direncini arttırdığını ileri süren araştırmacılar, kullandıkları h-BN tozlarının (10 g/L) Ni-P matris içinde bir engel gibi davrandığını ve aktif bölgeleri azaltarak korozyon hızını azalttığını ileri sürmektedirler [20].

Kompozit kaplamaların (1, 5 ve 10 g/L h-BN) EIS deneyleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 6'da, EIS verileri ise Çizelge 6'da verilmiştir. Kompozit kaplamalar içinde yüksek akım yoğunluğunun belirlendiği 10 g/L'lik numunelerin bu davranışı, Nyquist eğrilerinde en dar çaplı eğri ile doğrulanmaktadır (Şekil 6). Kompozit kaplama yapılmış numunelere ait elektrokimyasal veriler incelendiğinde çözeltideki parçacık miktarı arttıkça R_{ct} değerlerinin azalması, yüzey tabakasının iletkenliğinin artması yani korozyonun hızlandığını ifade eder (Çizelge 6). Isıtma işlemi yapılmış kompozit kaplamaların (1, 5 ve 10 g/L h-BN) Nyquist eğrileri Şekil 7'de, elde edilen elektrokimyasal veriler ise Çizelge 6'da verilmiştir.

Isıtma işlemi kompozit kaplamalara ait elektrokimyasal veriler incelendiğinde en düşük CPE-T değeri 10 g/L'lik kaplamada elde edilmiştir (Çizelge 6). Ayrıca ısıtma işlemi kompozit kaplamalarda R_{ct} değeri artan parçacık



Şekil 6. Kompozit kaplanmış numunelere ait Nyquist eğrileri ve bütün deneylerde kullanılan eşdeğer devre (Nyquist curves of composite coated samples and equivalent circuit used in all experiments).



Şekil 7. Isıtma işlemi kompozit kaplamaların Nyquist eğrileri (Nyquist curves of heat-treated composite coatings).

Çizelge 6. Isıl işlemlenmiş ve işlemlenmemiş kompozit kaplamaya ait EIS verileri (EIS data for non-heat-treated and heat-treated composite coating).

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

miktari ile azalmaktadır. Bu durum artan parçacık miktarı ile korozyon direncinin azalma eğilimine girdiğini göstermektedir [26].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Kaplamaya ilave edilen parçacık (h-BN) miktarı arttıkça kompozit kaplamaların sertlikleri artmış ve en yüksek değer 10 g/L ilaveli numunede ($658 \pm 29 \text{ HV}_{0,05}$) elde edilmiştir.
2. Kompozit kaplamalara 400°C 'de 1 saat süre ile yapılan ısıtma işlemi, akımsız nikel kompozit kaplamaların morfolojisini değiştirmemiş, nikel matrisin amorf yapısını kristalin yapıya dönüştürmüştür.
3. Isıl işlemlenmiş numunelerde h-BN miktarı arttıkça fosfor miktarının arttığı, ısıtma işlemli numunelerde ise azaldığı tespit edilmiştir.
4. Isıl işlemlenmiş kaplamalara göre ısıtma işlemli kaplamalarda sertlik değerleri artmış ve en yüksek değere 10 g/L ilaveli numunede ($1015 \pm 41 \text{ HV}_{0,05}$) ulaşılmıştır.
5. Kompozit kaplamaların korozyon direncinin ısıtma işlem sonunda az miktarda azaldığı tespit edilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgements)

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2014-07-02-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Çalışma, TÜBİTAK'ın 114M063 numaralı araştırma projesi ve 1059B14140108 numaralı bursu tarafından da ayrıca desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Roy M., Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear, Springer, New York, 2013.
- [2] Sha W., Wu X., Keong K. G., Electroless Copper and Nickel-Phosphorus Plating: Processing, Characterisation and Modelling, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2011.
- [3] Sudagar J., Lian J., Sha W., Electroless nickel, alloy,

composite and nano coatings - A critical review, J. Alloys Compd., 571, 183-204, 2013.

- [4] Agarwala R. C., Agarwala V., Electroless alloy/composite coatings : A review, Sadhana, 475, 93, 2003.
- [5] Kocabaş M., Ön işlemlenmiş akımsız nikel ve bor nitrür takviyeli akımsız nikel kaplanmış anodize alüminyum yüzeylerin özellikleri, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [6] Rabizadeh T., Allahkaram S. R., Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles, Mater. Des., 32 (1), 133-8, 2011.
- [7] Wang H. L., Liu L. Y., Dou Y., Zhang W. Z., Jiang W. F., Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy, Appl. Surf. Sci., 286, 319-27, 2013.
- [8] Islam M., Azhar M. R., Khalid Y., Khan R., Abdo H. S., Dar M. A., Electroless Ni-P/SiC nanocomposite coatings with small amounts of SiC nanoparticles for superior corrosion resistance and hardness, J. Mater. Eng. Perform., 24 (12), 4835-43, 2015.
- [9] Islam M., Azhar M. R., Fredj N., Burleigh T. D., Oloyede O. R., Almajid A. A., Influence of SiO₂ nanoparticles on hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P coatings, Surf. Coat. Technol., 261, 141-8, 2015.
- [10] Dong D., Chen X. H., Xiao W. T., Yang G. B., Zhang P. Y., Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings, Appl. Surf. Sci., 255 (15), 7051-5, 2009.
- [11] Lee C. K., Chang C. S., Tan A. H., Yang C. Y., Lee S. L., Preparation of electroless nickel-phosphorous-TiO₂ composite coating for improvement of wear and stress corrosion cracking resistance of AA7075 in 3.5% NaCl, Key Eng. Mater., 74-79, 656-657, 2015.
- [12] Tamilarasan T. R., Rajendran R., Siva Shankar M., Sanjith U., Rajagopal G., Sudagar J., Wear and scratch behaviour of electroless Ni-P-nano-TiO₂: Effect of surfactants, Wear, 346-347, 148-57, 2016.
- [13] Balaraju J. N., Kalavati., Rajam K. S., Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings, Surf. Coat. Technol., 200 (12-13), 3933-41, 2006.
- [14] Alirezai S., Vaghefi S. M., Urgen M., Saatchi A., Kazmanli K., Evaluation of structure and mechanical properties of Ni-P-Al₂O₃ nanocomposite coatings, J. Compos. Mater., 47, 3323-9, 2012.

-
- [15] Leon O. A., Staia M. H., Hintermann H. E., Influence of the heat treatment on the tribological behavior of a Ni-P-BN(h) autocatalytic composite coating, *Surf. Coat. Technol.*, 120-121, 641-5, 1999.
- [16] Leon O. A., Staia M. H., Hintermann H. E., Deposition of Ni-P-BN (h) composite autocatalytic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109, 461-5, 1998.
- [17] Leon O. A., Staia M. H., Hintermann H. E., Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (5-6), 1825-9, 2005.
- [18] Leon O. A., Staia M. H., Hintermann H. E., High temperature wear of an electroless Ni-P-BN (h) composite coating, *Surf. Coat. Technol.*, 164, 578-84, 2003.
- [19] Farrokhzad M. A., High temperature oxidation behaviour of autocatalytic Ni-P-BN (h) coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 309, 390-400, 2017.
- [20] Hsu C-I., Wang G-L. L. Ger M-D., Hou K-H., Corrosion Behaviour of Electroless Deposited Ni-P/BN(h) Composite Coating. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 4352-61, 2016.
- [21] Hsu C-II., Hou K-H., Ger M-D., Wang G-L. L., The effect of incorporated self-lubricated BN(h) particles on the tribological properties of Ni-P/BN(h) composite coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 357, 1727-35, 2015.
- [22] Kocabaş M., Örnek C., Curioni M., Cansever N., Nickel fluoride as a surface activation agent for electroless nickel coating of anodized AA1050 aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 364, 231-8, 2019.
- [23] Vitry V., Kanta A. F., Delaunois F., Application of nitriding to electroless nickel-boron coatings: Chemical and structural effects; mechanical characterization; corrosion resistance, *Mater Des.*, 39, 269-78, 2012.
- [24] Wu Y., Shen B., Liu L., Hu W., The tribological behaviour of electroless Ni-P-Gr-SiC composite, *Wear*, 261 (2), 201-7, 2006.
- [25] Yin Z., Chen F., Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni-P alloys on aluminium, *Surf. Coatings Technol.*, 228, 34-40, 2013.
- [26] Alishahi M., Monirvaghefi S. M., Saatchi A., Hosseini S. M., The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (7), 2439-46, 2012.
-