

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA YÖNTEMİ VE SERAMİK PARTİKÜLLERİNE UYGULANMASI

Ayfer KILIÇARSLAN Yıldız Teknik Üniversitesi
Fatih TOPTAN Yıldız Teknik Üniversitesi
Işıl KERTİ Yıldız Teknik Üniversitesi

Özet

Akimsız nikel kaplama, nikel atomlarının redükleyici ajan içeren sulu bir çözeltiden, otokatalitik kimyasal indirgenme yöntemi ile elde edilerek malzeme yüzeyine kaplanması tekniğidir. Bu yöntemde, elektrik enerjisinin kullanılmaması, kaplama kalınlığının üniform olmasına olanak sağlamaktadır. Yöntem, homojen kaplama kalınlığı, aşınma ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metalik malzemelerin yanı sıra, iletken olmayan plastik, cam ve seramikler üzerine de akimsız nikel kaplama yapılabilmektedir. Son yıllarda, metal matrisli seramik takviyeli kompozit malzeme üretiminde, seramik-metal etkileşimini artırmak amacıyla takviye malzemesinin akimsız nikel kaplanması konusundaki çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Bu derleme yazıda akimsız nikel kaplama tekniğinin seramik partiküllerine uygulanması incelenmiştir.

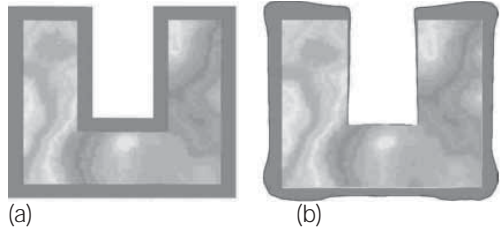
Abstract

Electroless nickel plating is a coating technique which relies on reduction of nickel ions with an autocatalytic chemical reduction process, in an aqueous solution containing a reducing agent. Electroless nickel coating process, which occurs without using current electrical energy is provided uniform coating thickness on substrates. Electroless nickel coating process is widely used for its unique properties such as uniform coating thickness, wear and corrosion resistance. Electroless nickel can be coated non-conductive materials, like plastics, glasses and ceramics as well as metallic materials. In recent years, for improving ceramic-metal contact in production of ceramic reinforced metallic matrix composites, experiments that electroless coating of reinforcing material was increased in importance. This review paper investigates the electroless nickel coating on ceramic particles.

1. Giriş

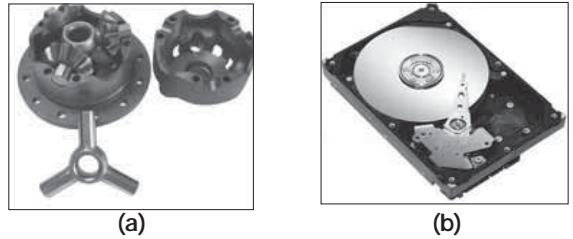
Akimsız nikel kaplama tekniği, katalitik malzeme yüzeyinde, nikel iyonlarının bir redükleyici etkisiyle redüklenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır [1-4]. İlk defa 1946 yılında Brenner ve Riddel tarafından geliştirilmiştir [1,2,5,6]. Akimsız nikel kaplama yöntemi ile kullanılan redükleyici türüne bağlı olarak Ni-P, Ni-B veya saf nikel kaplamalar elde edilebilmektedir [6-8]. Yöntem, metal veya metal olmayan altlıklar üzerine metalik nikel kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda partiküller, fiberler ve hatta tüpler de bu yöntemle kaplanmaya başlanmıştır [7-11].

Akimsız nikel kaplamanın, elektrolitik kaplamaya göre en büyük avantajı üniform bir kaplama kalınlığı sağlaması, dolayısıyla düzgün olmayan yüzeylere bile eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her yere kolaylıkla kaplanabilmesidir [3,4,12-14]. Elektrolitik kaplamalarda, malzeme yüzeyine dışarıdan verilen elektrik akımı, tüm yüzeye eşit verilemeyeceği için, düzenli, homojen ve aynı kalınlıkta kaplama yapmak mümkün değildir [2,15,16]. Şekil 1'de elektrolitik ve akimsız nikel kaplanan parçaların kaplama üniformluklarının karşılaştırılması şematik olarak gösterilmiştir. Akimsız nikel kaplama, homojen kaplama kalınlığı ile birlikte, yağlayıcılık, süneklik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, iyi elektriksel ve manyetik özellikler gibi üstünlükler de sağlamaktadır [5,7,12,17-20].



Şekil 1. (a) Akimsız ve (b) elektrolitik nikel kaplanan parçaların kaplama homojenliğinin karşılaştırılması [20]

Akimsız nikel kaplamalar, malzemeye sağladığı bu üstün özellikler nedeniyle havacılık, otomotiv, makina, kimya, elektronik, gıda ve plastik gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [21-24].



Şekil 2. Akimsız nikel kaplamanın (a) otomotiv uygulamalarında diferansiyel kutularında (b) elektronik endüstrisinde bilgisayar hard disklerinde kullanımı [25]

Akımsız nikel kaplamalar, otomotiv uygulamalarında diferansiyel kutularının aşınma ve korozyon direncini artırmak amacıyla kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda bu yöntemle birçok elektronik ve bilgisayar bileşenleri kaplanmaktadır[25]. Şekil 2'de akımsız nikel kaplamaların otomotiv ve bilgisayar uygulamalarına örnekler gösterilmiştir.

2. Akımsız nikel kaplamalar

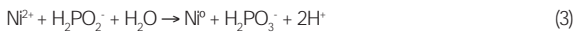
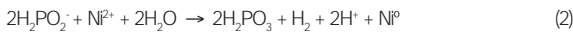
Tipik bir akımsız kaplama banyosu, metal tuzu, redükleyici ajan, kompleks ajanı ve stabilizatörden oluşmaktadır. Akımsız nikel kaplama banyolarında nikel kaynağı olarak yaygın olarak kullanılan metal tuzları; nikel klorür ve nikel sülfatlarıdır. Nikel iyonunun indirgenmesi için kullanılan redükleyiciler ise, hipofosfit, borhidrür, aminoborlar ve hidrazindir. Bunların yanı sıra, akımsız nikel kaplama banyolarında, uygun kompleks oluşturucular, stabilizatörler, hızlandırıcılar, tamponlayıcılar, frenleyiciler, pH ayarlayıcılar ve iletkenlik ajanları kullanılmaktadır [1,2].

2.1 Hipofosfitli Banyolarda Akımsız Nikel Kaplama (Ni-P Kaplamalar)

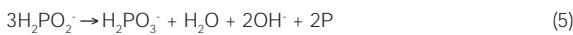
Ticari olarak kullanılan akımsız nikel kaplamaların büyük bir kısmı sodyum hipofosfitli banyolardan elde edilir. Bu banyoların en temel avantajı bor bileşikleri ve hidrazin içeren banyolara göre maliyetinin düşük olmasıdır [23].

2.1.1. Akımsız Ni-P Kaplama Mekanizması

Hipofosfitli banyolarda nikel iyonunun redüklenmesi aşağıdaki üç reaksiyondan birindeki gibi gerçekleşir [1].



Reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda ($60^\circ\text{C} \leq T \leq 95^\circ\text{C}$) katalitik aktif yüzeylerde gerçekleşir [1,2]. Reaksiyonlar sonucunda, metalik nikel ile birlikte bir miktar moleküler hidrojen oluşur. H^+ iyonunun oluşması banyonun asidikleşmesine neden olur.



Ayrıca (4) ve (5) nolu eşitliklerde görüldüğü gibi nikel ile

birlikte bir miktar fosfor (P) da oluşmaktadır. Hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalar yaklaşık % 3-15 P içeriğine sahip Ni-P alaşımı şeklindedir [1].

2.1.2. Asidik Hipofosfit Banyoları

Asidik hipofosfit banyoları, Ni kaynağı olarak nikel sülfat veya nikel klorür içerirler. Ortalama nikel konsantrasyonları 6-7 g/l, sodyum hipofosfit konsantrasyonları 20 g/l, organik asitler ve tuzlarının konsantrasyonları 10 ve 40 g/l arasındadır. Bu banyoların tercih edilen pH değerleri, 4.6-5.0; işlem sıcaklıkları da 85-95 °C arasındadır. Kaplamadaki fosfor miktarı pH değerine bağlı olarak kontrol edilebilir. Genellikle pH yükseldikçe fosfor miktarı azalır ve kaplamanın özellikleri buna bağlı olarak değişir [12]. Kaplama hızları oldukça yüksek olup, 20 -25 µm/saat arasındadır [2].

2.1.3. Alkali Hipofosfit Banyoları

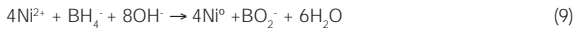
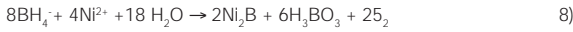
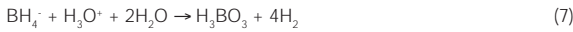
Alkali banyoların en önemli dezavantajı 90°C'in üzerindeki sıcaklıklarda stabilitesini kaybetmesi ve pH'ı yükseltmek için kullanılan amonyağın bu sıcaklıklarda sistemden uzaklaşmasıdır. Dolayısıyla 90 °C'in üzerindeki sıcaklıklarda pH'ı kontrol etmek zordur [2]. Alkali banyolar düşük sıcaklık kaplamaları için ideal olup, genellikle plastiklerin kaplanması için kullanılır [1,12]. Bu banyoların nikel ve hipofosfit konsantrasyonları asidik banyolarla benzerdir [1]. Ancak, asidik banyolardan farklı olarak, nikelin kaplama hızı hipofosfit konsantrasyonu ile artar. Çok yüksek hipofosfit konsantrasyonlarında banyonun kararlılığı ve kaplamanın homojenliği bozulur [2].

2.2. Bor Bileşikleri İçeren Banyolarda Akımsız Nikel Kaplama (Ni-B Kaplamalar)

Akımsız nikel kaplama banyolarında en çok kullanılan bor bileşikleri, sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve aminoborlardır. Aminoborlar, sodyum bor hidrürlerden daha zayıf redükleyicilerdir [1].

2.2.1. Akımsız Ni-B Kaplama Mekanizması

Sodyum bor hidrürlerin ideal kullanım koşulları alkali solüsyonlarda 90-95 °C iken, amino borlar zayıf asidik banyolarda düşük sıcaklıklarda kullanılırlar [1]. Sodyum bor hidrür, asidik ve nötral çözeltilerde kolayca hidrolize olur ve nikel iyonları ile birleşerek nikel borür meydana getirir (Eşitlik 6, 7, 8) [1,2,23].



pH değeri 13'ün üstünde olan alkali solüsyonlarda borhidürür oluşumu önlenir ve metalik nikel oluşur (Eşitlik 9).

3. Akımsız nikel kaplamaların seramik partiküllere uygulanması

Akımsız nikel kaplama tekniği, yalnız metalik malzemelere değil, plastik, cam ve seramiklere de uygulanabilen bir yöntemdir. Bu tür malzemelere akımsız nikel kaplamak için bazı ön yüzey işlemlerine gereksinim vardır. Bu işlemlerin amacı malzemenin yüzeyini katalitik hale getirmektir. Seramik malzemelerin akımsız nikel kaplanabilmesi için yüzeylerine paladyum, gümüş gibi katalist bir metal ile ön işlem uygulanmalıdır. Katalist metalin seramik altlık yüzeyine uygulanmasında en yaygın kullanılan yöntem, seramik altlığın, katalist metali içeren sulu çözeltiye daldırılması şeklindedir. Katalist metal bileşiklerinin pahalı olması yöntemin maliyetini yükseltmektedir [26].

Akımsız nikel tekniğinde son gelişmeler, partikül, fiber ve tüpleri kaplamaya yöneliktir [7-9]. Bu tür malzemelerin etkili bir şekilde akımsız nikel kaplanmasında, kaplama öncesi uygulanan ön yüzey işlemleri önemli rol oynamaktadır [27]. Genel olarak bu işlemler, malzeme yüzeyinin hassaslaştırılması ve aktivasyon aşamalarını kapsamaktadır. Seramik partikül yüzeylerinin hassaslaştırmasında genellikle SnCl_2 ve HCl çözeltileri kullanılır [7-9,28]. Kaplanmak istenen partiküller SnCl_2 ve HCl çözeltisinde yeterli süre çalkalanır. Bu esnada çözeltiden ayrılan Sn^{2+} iyonları partikül yüzeyine geçerek tercihli bölgelere tutunurlar [7,8]. Aktivasyon aşamasında ise PdCl_2 ve HCl çözeltileri kullanılır. Pd^{2+} iyonları, Sn^{2+} iyonlarını, Sn^{4+} 'ya oksitleyerek kendileri Pd^0 'a dönüşürler (Eşitlik 10) [29]. Bu Pd^0 atomları, katalitik merkez rolünü üstlenerek akımsız nikel kaplamanın başlamasını sağlarlar. Akımsız kaplama sırasında oluşan Ni^0 iyonu da katalitik etki gösterdiğinden proses otokatalitik olarak devam eder [7,8].



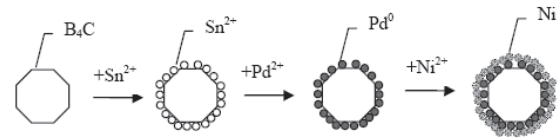
Seramik partiküllerinin akımsız nikel kaplanmasında yüzey hassaslaştırma ve aktivasyon aşamalarından sonra metalizasyon aşaması gelir. Yapılan ön işlemlerle yüzeyleri katalitik hale gelen partiküller akımsız nikel kaplamaya hazır durumdadır. Kaplama işlemi, uygun bileşimde nikel kaynağı, redükleyici, kompleks oluşturucu

ve stabilizatör içeren banyoda gerçekleştirilir. Kaplama esnasında partiküllerin askıda kalmasını sağlamak amacıyla banyo uygun bir hızda karıştırılmalıdır.

Tablo 1. Örnek bir akımsız nikel kaplama banyosu bileşimi ve kaplama koşulları [27]

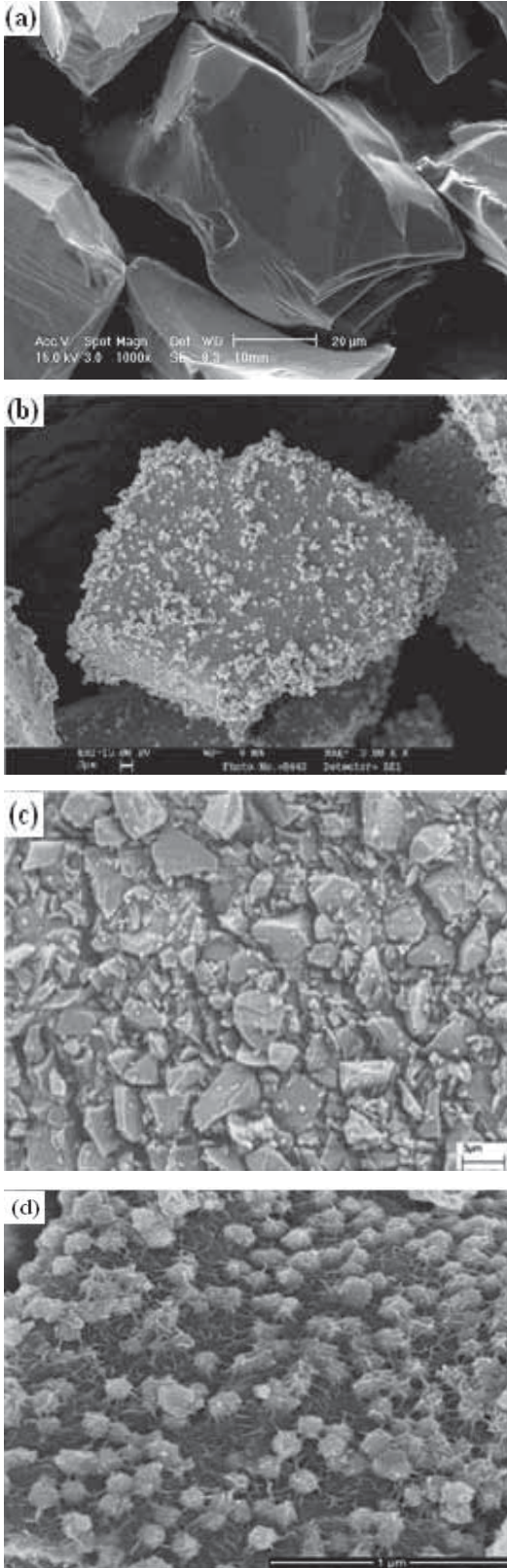
Banyo Bileşimi	Mol/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,079
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	0,237
NaBH_4	0,079
Kaplama Koşulları	
pH	12-14
Sıcaklık	85 ± 2

Akımsız kaplama banyosunun çalışma parametreleri de kaplamanın başarılı olabilmesi açısından oldukça önemlidir. Bunlar, sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve kaplama süresidir. Tablo 1'de örnek bir akımsız nikel kaplama banyosu bileşimi ve proses parametreleri gösterilmiştir.



Şekil 3. B_4C partikül yüzeyine akımsız nikel kaplanmasının şematik gösterilişi [27]

Banyonun pH'ı, amonyak, sodyum hidroksit ve sülfirik asit gibi solüsyonlarla istenilen değere ayarlanabilir. Şekil 3'te bir B_4C partikülünün, kaplama öncesi ön işlemler ile birlikte akımsız nikel kaplanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. (a)Kaplanmamış, (b) Akımsız Ni-P kaplanmış SiC partiküllerine ait SEM görüntüsü [30], (c) Kaplanmamış, (d) Akımsız Ni-B kaplanmış B₄C partiküllerine ait SEM görüntüsü [8]

Literatürde seramik partiküllerin akımsız nikel kaplanması ile ilgili yapılan çalışmalardan alınan elektron mikroskobu görüntüleri, partiküllerin başarılı bir şekilde nikel tabakası ile kaplandığını ortaya koymaktadır. Şekil 4'te literatürden alınan çalışmalarda, SiC ve B₄C partiküllerinin akımsız nikel kaplama öncesi ve sonrası elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır.

4. Sonuç

İstenilen özelliklerde malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar kaplama işleminin önemini ortaya koymaktadır. Özellikle akımsız nikel kaplama, metal ve metal dışı altlık malzemelere uygulanabilirlik konusunda sağladığı avantajlar nedeniyle tercih edilmektedir. Öyle ki, henüz yeni sayılabilecek bir malzeme türü olan kompozit malzemelerin üretiminde bile karşımıza çıkmaktadır. Metal matrisli kompozitlerde karşılaşılan matris-takviye arayüzey sorunlarının giderilmesinde takviye malzemesinin akımsız nikel kaplanması yönündeki çalışmalar hız kazanmıştır. Literatürdeki çalışmalar, seramik partiküllerin akımsız nikel tekniği ile başarılı bir şekilde kaplanabildiğini ortaya koymaktadır.

Kaynaklar

- 1- Riedel, W., Electroless Nickel Plating, ASM International, Metals Park Ohio, USA/Fnishing Publications Ltd., Stevenage, Hertfordshire, England, 1991.
- 2- Krishnan, K.Hari, John, S., Srinivasan, K.N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M., An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 37 A, June 2006.
- 3- Matik, U., Çıtak, R., Toz Metalürjisi İle Üretilmiş Demir Esaslı Parçalarda Asidik ve Bazik Akımsız Nikel Çözeltilerin Kaplama Kalitesine Etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., Cilt 20, No 2, 239-246, 2005.
- 4- Matik, U., Çıtak, R., (2005), Toz Metalürjisi İle Üretilmiş Demir Esaslı Parçaların Akımsız Nikel Kaplanmasında Asidik ve Bazik Çözeltilerin Kaplama Miktarına Etkisi, Teknoloji, Cilt 8, Sayı 1, 51-56.
- 5- Agarwala R.C., Agarwala Vijaya, Electroless alloy/composite coatings: A Review, Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 475-493.
- 6- Çakır, A. Fuat, Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları, Yüzey İşlemler, Sayı 2, 76-83, 1997.
- 7- Zhu, X., Dong H., Lu, K., Coating Different Thickness Nickel-Boron Nanolayers onto Boron Carbide Particles, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2927-2934.

- 8- Zhu, X., Dong H., Lu, K., Morphology and Composition of Nickel-Boron Nanolayer Coating on Boron Carbide Particles, *J Mater Sci* (2008) 43:4247-4256.
- 9- Rams, J., Urena, A., Escalera, M.D., Sanchez, M., Electroless Nickel Coated Short Carbon Fibres in Aluminium Matrix Composites: Part A 38 (2007) 566-575.
- 10- Di Giampaolo, A.R., Ordonez, J.G., Gugliemacci, Lira, J., Electroless Nickel-Boron Coatings on Metal Carbides, *Surface and Coatings Technology* 89 (1997) 127-131.
- 11- K.K., Kamal, Sathiyamoorthy, D., Influence of Process Parameters for Coating of Nickel-Phosphorous on Carbon Fibers, *J. Mater. Process. Tech.* (2008), doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.07.006
- 12- Turan, P., W-Ni-B ve W-Ni Ağır Alaşımlarının Karşılaştırmalı Sinterleme Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- 13- Erdener, E., Akımsız Nikel'in Fonksiyonel Kullanım Alanları, Yüzey İşlemler, Sayı 14, 158-161, 1999.
- 14- Uncuoğlu, N., Akımsız Nikel'in Malzeme İkamesinde Kullanılması, Yüzey İşlemler, Sayı 2, 84-87, 1997.
- 15- Sisti, M., Ruffini, A., Electroless Nickel: Technology, Properties and Applications, *Products Finishing*, Gardner Publications, Inc., 2008.
- 16- http://www.aiclassmetal.com.au/plate_nickol.htm (08.03.2009).
- 17- Moonir Vaghefi, S.M., Saatchi, A., Ebrahimian-Hosseinabadi, M., Deposition and Properties of Electroless Ni-P-B₄C Composite Coatings, *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 259-262.
- 18- Chu, Y.H., Lin, J.F., Experimental Analysis of the Tribological Behavior of Electroless Nickel-Coated Graphite Particles in Aluminum Matrix Composites under Reciprocating Motion, *Wear* 239 (2000) 126-142.
- 19- Ebrahimian-Hosseinabadi, M., Azari-Dorcheh, K., Moonir Vaghefi, S.M., Wear Behavior of Electroless Ni-P-B₄C Composite Coatings, *Wear* 260 (2006) 123-127.
- 20- Değirmencioğlu, S.D., Akımsız Nikel Kaplamanın Demir Esaslı T/M Malzemelerde Aşınma Dayanımına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- 21- www.macdermid.com/industrial/pdf/ElectrolessNickel.pdf (08.03.2009).
- 22- www.jobshop.com/techinfo/papers/metalfineelectronick2.shtml (08.03.2009).
- 23- Yazıcıoğlu, Y., İleri Teknoloji Kaplamalarının Metalik Malzemeler Üzerine Uygulanması ve Fonksiyonel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- 24- ASM Metals Handbook, ASM International, Vol 05, (1994).
- 25- <http://www.pfonline.com/articles/030704.html> (08.03.2009).
- 27- United States Patent, Patent number: 4,622, 069.
Zhu, X., Lu, K., Electroless Nickel Coating of Boron Carbide Particles, *Proceeding of 2006 Materials Science & Technology International Conference*, vol. 4, 421-431.
- 28- Kretza, F., Gacsia, Z., Kova'csb J., Pieczonka, T. The Electroless Deposition of Nickel on SiC Particles for Aluminum Matrix Composites, *Surface and Coatings Technology* 180 -181 (2004) 575-579.
- 29- United States Patent, Patent number: 4,734, 299.
- 30- Kang, M, Kim, J. M., Kim., J.W., Kim, Y.K., Chung, H., Yie, J. E., Simple and Fast Microwave-Enhanced Wet Etching of SiC Particles for Electroless Ni-P Plating, *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 79-85.