

ISIL İŞLEMİN AKIMSIZ Nİ-B KAPLANAN SAF TİTANYUMUN YAPISINA ETKİSİ

Ferhat BÜLBÜL¹, İlhan ÇELİK²

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

²Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane

ferhat.bulbul@atauni.edu.tr, ilh.celik@gmail.com

(Geliş/Received: 12.03.2013; Kabul/Accepted: 14.11.2013)

ÖZET

Saf titanyum, düşük ağırlığı nedeniyle sanayide çok geniş kullanım potansiyeline sahiptir, fakat diğer taraftan düşük sertlik ve aşınma direnci, yüksek sıcaklıklarda zayıf korozyon direnci ve yüksek maliyet gibi taşıdığı bazı dezavantajlar nedeniyle kullanımı hala sınırlı olmaya devam etmektedir. Saf titanyumun bu zayıf yanlarını güçlendirmek amacıyla akımsız Ni-B kaplama alternatif çözümlerden biri olabilir. Bu çalışmada, saf titanyum üzerine akımsız kaplama yöntemi ile Ni-B kaplamalar yapılmış ve 450°C, 650°C ve 850°C sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmayan ve uygulanan bu kaplamalar, yapısal olarak SEM (taramalı elektron mikroskop) ve XRD (X ışını kırınım ölçer) ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların ısıl işleme bağlı olarak amorf karakterden belirgin kristalin bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Saf titanyum, akımsız Ni-B, kaplama, ısıl işlem, XRD, SEM

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON STRUCTURE OF ELECTROLESS Ni-B COATED PURE TITANIUM

ABSTRACT

Pure titanium has a very large potential for use industrially due to its low weight, however, its usage continues to be limited because it possesses some disadvantages such as low hardness and wear resistance, weak corrosion resistance in high temperatures and high cost. In order to strengthen these weaknesses of pure titanium, electroless Ni-B deposition process, may be an alternative solution. In this study, the Ni-B coatings were deposited on pure titanium and annealed at the temperatures of 450°C, 650°C and 850°C. The non-heat treated and heat treated coatings were structurally characterized via SEM (scanning electron microscope) and XRD (x ray diffraction). These coatings transformed from amorphous structure to a pronounced crystalline structure depending on heat treatment.

Keywords: Pure titanium, electroless Ni-B, coating, annealing, XRD, SEM

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Saf titanyum; düşük ağırlık, yüksek mukavemet ve mükemmel korozyon direnci gibi üstün özelliklerinden dolayı hava, deniz, kimya ve medikal sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2]. Fakat öte yandan, saf titanyumun zayıf aşınma direnci, biyomedikal ve tribolojik uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Saf titanyumun dayanımını ve tribolojik özelliklerini iyileştirerek kullanım alanını genişletmek amacıyla, Ti-6Al-4V alaşımı geliştirilmiştir. Bu alaşım, mekanik ve tribolojik açıdan kayda değer özellikler sunsa da, bünyesinde bulunan Al ve V'nin potansiyel kanserojen ve

zehirleyici etkileri sebebiyle biyomedikal alanda tatmin edici sonuçlar sergileyememiştir [3]. Son yıllarda, özellikle mikron altı (tane boyutu 1-1000nm) tane boyutuna sahip malzemelerin daha iyi mekanik özellikler sergilediğinin anlaşılmasıyla aşırı plastik deformasyon (APD) yöntemlerinin önemi artmış ve çalışmalar saf titanyum üzerinde de yoğunlaşmıştır [4]. APD yöntemleri ile saf titanyumun akma dayanımında yaklaşık %80, çekme dayanımında ise yaklaşık %45 oranında artış sağlanmasına rağmen aşınma direncinde herhangi bir iyileşme gerçekleşmemiştir [5]. Bu bağlamda, APD yöntemleriyle mekanik özelliklerinde ciddi artışlar sağlanan saf titanyumun, zayıf aşınma direncini

artırmak için yüzey kaplama yöntemlerinden faydalanılması gerektiği düşünülmektedir [6]. Saf titanyumun oksidasyona ve aşınmaya karşı direncini artırmak için çok sayıda kaplama yöntemi [7,8] ile çok farklı türde kaplamalar uygulanmıştır. Genellikle kullanılan kaplama sistemleri karmaşık ekipmana sahip ve maliyeti yüksek sistemlerdir.

Akımsız kaplama işlemi, dışardan herhangi bir elektrik tertibatına ihtiyaç duyulmadan katı yüzeylere uygulanabilen, düşük maliyetli ve kolay kontrol edilebilir otokatalitik bir yüzey kaplama işlemidir. En yaygın olarak uygulanan akımsız kaplama işlemi, akımsız Ni-P olmasına rağmen, son yıllarda ilgi odağı haline gelen akımsız Ni-B kaplamalar, düşük maliyet, antibakteriyel özellik [9], yüzeylerde uniform büyüme [10], iyi aşınma direnci [11], korozyon direnci [12], katı yağlayıcılık [13], iyi kaynak edilebilirlik ve elektriksel özellikleri sebebiyle çok geniş bir sanayi dalına hitap edebilecek kapasitede yeni bir kaplama türü olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ticari saflıktaki titanyum (Kalite 2) üzerine akımsız Ni-B kaplama yapıldığına dair literatürde hiçbir bilgiye rastlanmamaktadır. Bu çalışmada, saf titanyum taban malzeme üzerine akımsız Ni-B kaplamalar üretilmiş ve kaplama işleminden sonra 450°C, 650°C ve 850°C sıcaklıklarında ısıl işlem uygulanarak kaplamanın taban malzeme üzerindeki kristalografik gelişimi incelenmiştir. Ayrıca kaplamanın morfolojik yapısındaki değişimler ile

kristalografik gelişim arasında ilişkiler kurularak yapısal özellikler irdelenmiştir.

2. MALZEME ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Saf titanyum taban malzemeler üzerine akımsız (electroless) kaplama yöntemiyle Ni-B filmler kaplanmış ve bu filmlerin yapısal özellikleri araştırılmıştır. Bu filmlerin malzeme ve yöntemi ile ilgili bilgiler Tablo 1'de verilmiştir. Metalografik numune hazırlama sürecinden geçirilerek yaklaşık 0.05 değerinde ortalama yüzey pürüzlülük değerine ulaştırılan saf titanyum taban malzemeler, kaplama işlemine başlamadan önce asetonla yıkama (yağ giderimi-degreasing), saf suda durulama, %15HCl (Hidroklorik asit) ile yüzey etkinleştirme ve sonra tekrar saf suda durulama işlemlerinden geçirilmiştir. Kaplamada çözünmenin süreye bağlı olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek için ilk başta ön deneyler ve kaplama öncesi ve sonrasında pH ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Ön deneyler neticesinde, çözünmenin 2 saatlik kaplama sürelerinde gerçekleştiği, 1 saat kaplama sonrasında ise çözünmenin olmadığı tespit edilmiş, elde edilen XRD spektrumları ve SEM görüntüleri ile de sonuç teyit edilmiştir. Bu nedenle, kaplama süresi olarak 60 dakika tercih edilmiştir. Ayrıca, kaplamanın yapıldığı banyonun sıcaklığının, oluşan Ni-B kaplama üzerinde etkili olduğu ve en iyi homojen kaplamanın 95°C sıcaklıkta elde edildiği vurgulanmaktadır [14].

Tablo 1. Kullanılan malzeme ve yöntem (Used material and method)

<i>Taban malzeme</i>	Ticari saf titanyum	
<i>Taban malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, R_a</i>	≈ 0.05	
<i>Kaplama türü</i>	Ni-B	
<i>Kaplama işlemi</i>	Akımsız kaplama	
<i>Kaplama parametreleri</i>	Banyo bileşimi	g/l
	Kurşun nitrat Pb^{2+} ($PbNO_3$)	0.0145
	Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)	1.2
	Nikel Klorür hegzahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	10
	Etilen diamin ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$)	90
	Sodyum hidroksit ($NaOH$)	90
	Çalışma şartları	
	pH	13.5
	Kaplama süresi, dakika	60
	Sıcaklık, °C	95±0.2
<i>Isıl işlem parametreleri</i>	Sıcaklık, °C	Süre, dakika
	450	60
	650	60
	850	60
<i>Kullanılan cihazlar</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rigaku D/Max-2000 XRD (X Işını Kırınım Ölçer) (Cu-Kα $\lambda=1.54$ Å; 10-100° tarama aralığı, 2.5 derece/dk tarama hızı, 0.1 derece adım, 30kV, 30mA) ▪ Jeol-6400 SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ▪ Time TR-200 Yüzey Pürüzlülük Ölçer ▪ Nabertherm L 5/11 Isıl İşlem Fırını 	

Sonuç olarak, kaplama işlemi için hazırlanan numuneler, 95°C sıcaklıktaki çözelti içerisinde ve 60 dakika boyunca kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama süresince, kaplama çözeltisinin sıcaklığını 95°C'de sabit tutmak için, sıcaklık kontrollü Memmert One 7 marka bir yağ banyosu kullanılmıştır. 20x22x23cm ölçülerindeki banyo içerisine yaklaşık 8lt kanola yağı koyulmuş, daha sonra 4.5x8.5x11cm ölçülerindeki termoplastik kap içerisine 15x15x5mm ölçülerindeki saf titanyum numuneler yerleştirilmiştir. Akabinde, Ni-B kaplama çözeltisi kaba eklenmiş ve plastik kabın kapağı, deney süresince kapalı tutularak yağın çözelti içerisine karışması engellenmiştir.

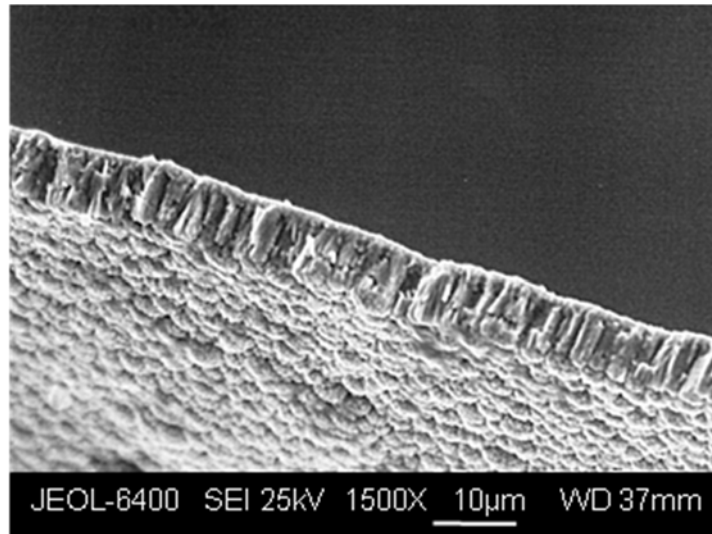
Yapılan çalışmalarda, Ni-B kaplanmış numuneler farklı sıcaklıklarda ve sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Sıcaklık arttıkça, amorf yapıdaki kaplama, kristalin yapıya dönüşmektedir. Isıl işlem, önceki çalışmalarda genellikle normal hava ortamında ve 1 saat boyunca yapılmıştır. Isıl işlemin ardından numuneler havada soğutulmuştur. Literatür verilerine göre ısıl işlem süresinin artması, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklere çok fazla etki etmemektedir. Bu bağlamda, en iyi aşınma direnci ve yüksek sertlik değeri 400-450°C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle yapılan ısıl işlem uygulamalarında elde edilmiştir. Bununla birlikte, 450°C sıcaklıktaki ısıl işlemin ardından kaplama yapısı Ni₂B ve Ni₃B fazlarından oluşmaktayken, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yapıdaki Ni₃B oranı artmaktadır [11,18]. Kaplanan numuneler, Nabertherm L 5/11 ısıl işlem fırınında 1 saat boyunca 450°C, 650°C ve 850°C sıcaklık değerlerinde ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

Akımsız olarak büyütülen Ni-B kaplamanın taban malzeme üzerinde kristalleşme sürecini tanımlamak için, Cu-K α kaynaklı Rigaku-6400 XRD cihazı ile 30kV ve 30mA enerjide, 2 θ =10-100 derece tarama açısı aralığında, 2.5 derece/dakika tarama hızında ve 0.1 derece tarama adımında XRD analizi yapıldı. Elde

edilen Şiddet - Kırınım açısı (2 θ) grafiklerinden elde edilen pikler, JCPDS kartlarıyla karşılaştırıldı. Kaplama morfolojisi ve kesit yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikroskop Jeol 6400-SEM kullanıldı. Kaplama öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğünün tespiti için ise Time TR-200 profilometre cihazı kullanıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Saf titanyum üzerinde akımsız kaplama yöntemi ile üretilen Ni-B kaplamalar, görünüm olarak mat gri renkli idi. Yapılan yüzey pürüzlülük testinde, saf titanyumun ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_{ort}) yaklaşık olarak 0.05 μ m iken, kaplama sonrasında yaklaşık olarak 0.07 μ m'dir. Bu, üretilen akımsız Ni-B kaplamanın taban malzeme üzerinde çok düzgün (uniform) büyüdüğünü göstermektedir. Farklı çalışmalar sonucunda bulunan optimum kaplama süresi ve sıcaklığı ile homojen ve düzgün bir kaplama elde edilirken, bunu sağlamak için, kaplama öncesi, malzeme yüzeyinin oksit tabakası ve toz gibi kaplama için olumsuz etki yapabilecek etkenlerden arındırılması gerekmektedir. Vitry vd. [15] düzgün ve karnabahar yapılı Ni-B kaplamaların aşınmaya dirençli olduğunu belirtmiştir. Şekil 1'de üretilen akımsız Ni-B kaplamalardan örnek bir kesit görünümü verilmiştir. Yaklaşık 8.5-9 μ m kalınlıklarda elde edilen kaplamalarda genellikle üniform ve kolonsal olarak gelişen bir film yapısı gözlenmiştir. Birçok araştırmacı [16], akımsız Ni-B kaplama ile karmaşık şekilli parçalarda bile homojen bir yapı elde edilebileceğini belirtmiştir. Baskaran vd. [17] ise adezif aşınma şartları altında, akımsız Ni-B kaplamaların, katı yüzeyler arasında kalıcı bir yağ tabakası oluşturmada faydalı olabileceğini beyan etmişlerdir. Narayanan vd. ve Venkatakrisnan vd. [18,19] ise kolonlu yapıya sahip akımsız Ni-B kaplamaların bazı aşınma şartlarında katı yağlayıcı olarak görev yaptığını belirtmişlerdir.

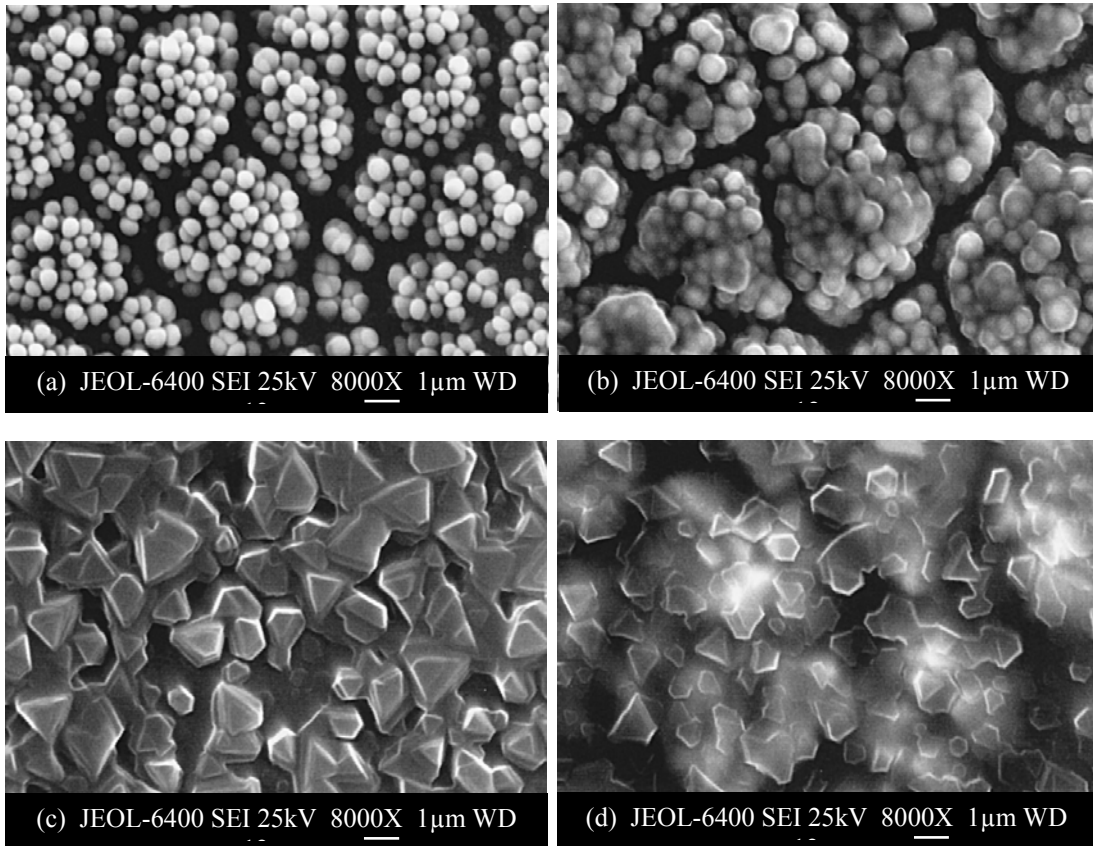


Şekil 1. Akımsız Ni-B kaplamaya ait SEM-kesit görüntüsü (SEM-cross section view belong to electroless Ni-B coating)

Şekil 2’de, üretilen akımsız Ni-B kaplamaların ısıl işlemsiz ve 450°C, 650°C ve 850°C’lerde ısıl işlem görmüş yüzey görüntüleri (8000X büyütmede) verilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış durumda, kaplama yapısının üzüm salkımı şeklindeki kümelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 2a). Benzer bir yapıya sahip olan Ni-B kaplama, daha önce AISI 304 paslanmaz çelik üzerinde de elde edilmiş ve bu yapıdaki kaplamaların ısıl işlem yapılmamasına rağmen, taban malzemeye göre daha yüksek sertlik ve düşük sürtünme özellikleri sergilediği ve korozyona karşı da katodik koruma sağladığı rapor edilmiştir [20]. Üzüm salkımı şeklindeki kümeler, küçük küresel taneciklerden müteşekkildir. 450°C’de uygulanan ısıl işlem ile birlikte, üzüm salkımını oluşturan taneciklerin toplanarak birleşmeye başladığı ve küresel yapılarını kısmen yitirdikleri dikkat çekmektedir (Şekil 2b). 650°C’deki ısıl işlemin ardından, kısmen toplanmış tanelerin yerini, kristalize olmuş, keskin köşeli, üçgen piramit geometride taneler almıştır (Şekil 2c). 850°C’de uygulanan ısıl işlemde sonra ise elde edilen yapı, 650°C’deki yapıya benzer, fakat daha küçük boyutta kristalin yapılar göstermekle birlikte bu kristalin tanelerin de birbirleri ile birleşme eğilimi gözlenmiştir (Şekil 2d).

Saf titanyum üzerine kaplanan akımsız Ni-B kaplamaların kristalografik gelişimleri ile mikroyapı görüntüleri birbirlerini destekler niteliktedir. Şöyle ki,

Şekil 3’te verilen XRD spektrumlarını incelediğimizde, ısıl işlem uygulanmayan akımsız Ni-B kaplamalardan amorf bir malzeme yapısını tanımlayan bir XRD spektrumu elde edilmiştir. Zira belli bir kırınım açısında belirgin bir pik olmayıp, saf titanyum taban malzemeye ait pikler kaybolmuştur. Zu [21] akımsız Ni-B kaplamaya ısıl işlem yapılmadığı takdirde, amorf olarak büyüyeceğini belirtmiştir. Şekil 2b’de verilen ve morfolojik olarak 450°C’de ısıl işlem uygulanan Ni-B kaplamada, ısıl işlemin etkisiyle nikel ile boron atomları arasında kimyasal bir bağlanmanın sonucu olarak, yaklaşık olarak $2\theta=35$ ile 60° kırınım açıları arasında, kristalin Ni_2B ve Ni_3B fazlarının oluştuğu dikkat çekmektedir. Lenfant vd. [22] ve Hofer vd. [23] de Ni-B’nin ısıl işleme tabi tutulması ile yaklaşık olarak Ni_2B ve Ni_3B fazlarının oluşacağını rapor etmişlerdir. Anik vd. [24] 380°C ısıl işlem sıcaklığının üzerinde akımsız Ni-B kaplama yapısının kristalleştiğini gözlemlemişlerdir. Ni_2B ’nin kristal yapısı $CuAl_2$ - θ tipi hacim merkezli tetragonaldir [25]. Bor atomları, komşu tabakalarda iki dörtgen nikel grubu tarafından oluşturulan dörtgen antiprizmalara yerleşirler [26]. Ni_3B ’in kristal yapısı, Fe_3C sementit tipi ortorombiktir, yani Ni_3B , çelik ve dökme demirler içerisinde bulunan Fe_3C sementit yapısı ile kristalografik olarak izotiptir. Ni_3B ’de her bir bor atomu, dokuz Ni atomu ile düzene girer, koordine olur [27], böylece Ni_3B trigonal ya da üçer şapkalı prizmatik bir düzen oluşturur [28].



Şekil 2. Akımsız Ni-B kaplamaların yüzey görüntüleri: (a) Isıl işlemsiz, (b) 450°C, (c) 650°C ve (d) 850°C’de 1 saat ısıl işlem görmüş (Surface images of electroless Ni-B coatings: (a) the non-heat treated, (b) the annealed at 450°C, (c) the annealed at 650°C, and (d) the annealed at 850°C for 1 hour)

Şekil 2b'deki SEM mikroyapı görüntüsü ile 450°C'de ısıl işlemin sonucunda elde edilen akımsız Ni-B kaplamanın XRD spektrumu birlikte değerlendirildiğinde, üçgen piramit şeklindeki tane görüntülerinin ortorombik Ni₃B kristallerinin olduğunu söyleyebiliriz. Anık vd. [24] de 450°C'de ısıl işlem sonucunda akımsız Ni-B kaplamadan Ni₂B ve Ni₃B fazları elde etmişlerdir. Pal vd. de Ni-B kaplamasına 450°C'de 1 saatlik ısıl işlem sonucunda amorf yapının kristalize olduğunu görmüşlerdir [29]. Ni₂B için 75-1064 numaralı JCPDS kart ve Ni₃B için 65-2409 numaralı JCPDS kart dikkate alındığında, 650°C'de 1 saatlik ısıl işlemin ardından 2θ=46° (103) ve 2θ=46.9°'de (211) mevcut olan Ni₃B fazı, 450°C'de ısıl işlemden sonraki yoğunluğunu kaybetmiş ve 850°C'deki ısıl işlemden sonra yapıdan tamamen kaybolmuştur. Bunun sonucunda, ısıl işlem sıcaklığının artmasının, Ni₃B fazının 2θ=46° (103) ve 2θ=46.9° (211) düzlemlerini ortadan kaldırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca 2θ=27.6° (101) ve 76.4° (400) kırınım açılarında yeni bir Ni₂B fazının ortaya çıktığı görülmüştür. 850°C'de uygulanan ısıl işlem sonrası, belirli düzlemlerdeki Ni₃B fazları ortadan kaybolurken, yapıda Ni₂B fazlarının da bulunduğu görülmektedir. Nitekim, Dervos vd. [11], yapıdaki bor miktarının yaklaşık olarak ağırlıkça %5 olması durumunda, 850°C gibi yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemin ardından, yapının Ni₃B'den oluşacağını rapor etmişlerdir. Ancak, yapıdaki bor miktarının ağırlıkça %6'yı geçtiği bölgelerde ise Ni₂B fazının oluşacağını bildirmişlerdir.

Isıl işlem yapılarak Ni₂B ve Ni₃B fazları elde edilen akımsız Ni-B kaplamaların, ısıl işlem yapılmamışlara göre daha yüksek sertlik değerleri ve daha düşük sürtünme özelliği gösterdiği birçok araştırmacı [30,31] tarafından tespit edilmiştir.

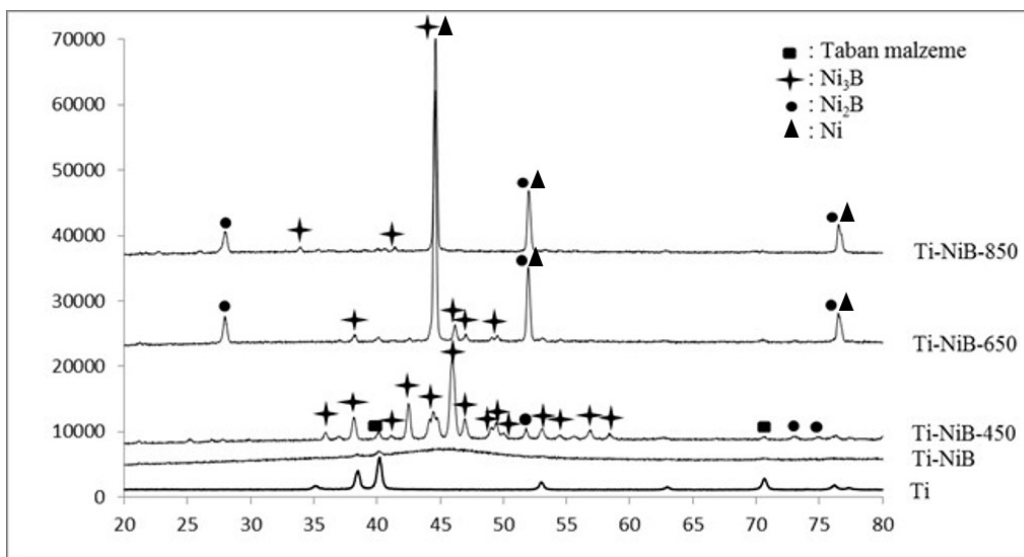
4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Kristalin yapıda olan saf titanyum metali üzerine akımsız Ni-B kaplama, küçük küresel taneciklerin birleşmesi ile oluşan üzüm salkımı şeklinde bir mikroyapı gösterir ve bu yapı amorf yapıdadır.
- Isıl işlemin etkisi dikkate alındığında, akımsız Ni-B kaplamanın mikroyapısı 450°C'den sonra değişime uğrar ve amorf yapısını terk etmeye başlar. Şöyle ki, bu değişim, tetragonal Ni₂B ve ortorombik Ni₃B kristalin yapıları oluşmaya başlaması ile gerçekleşir. 850°C'de, taneler arasında birleşme eğilimi gözlenmektedir.
- Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, saf titanyum üzerine büyütülen akımsız Ni-B kaplamaların ısıl işleme tabi tutulmaları halinde, saf titanyumun sertliğini ve aşınma direncini artıracığı kanaatine varılmıştır.

Bununla birlikte, literatür verilerini de göz önünde bulundurarak, optimum ısıl işlem süresinin 1 saat ve ısıl işlem sıcaklığının ise 400-450°C olması önerilmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Santos, E.C., Morita, M., Shiomi, M., Osakada, K. ve Takahashi, M., "Laser gas nitriding of pure titanium using CW and pulsed Nd: YAG lasers", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 201, 1635-1642, 2006.
2. Tian, Y.S., Chen, C.Z., Li, S.T. ve Huo, Q.H., "Research progress on laser surface modification of titanium alloys", **Applied Surface Science**, Cilt 242, 177-184, 2005.



Şekil 3. Saf titanyum, ısıl işlemsiz akımsız Ni-B kaplama, 450°C, 650°C ve 850°C'de 1 saat ısıl işlem görmüş akımsız Ni-B kaplamaların XRD spektrumları (XRD spectra of pure titanium, the non-heat treated, the electroless Ni-B coatings annealed at 450°C, 650°C, and 850°C for 1 hour)

3. Stolyarov, V.V., Zhu, Y.T., Lowe, T.C. ve Valiev, R.Z., "Microstructure and Properties of Pure Ti Processed by ECAP and Cold Extrusion", **Material Science and Engineering A**, Cilt 303, 82-89, 2001.
4. Lowe, T.C. ve Zhu, Y.T., "Commercialization of Nanostructured Metals Produced by Severe Plastic Deformation Processing", **Advanced Engineering Materials**, Cilt 5, 373-378, 2003.
5. Çelik, İ., "Ultra İnce Taneli Saf Titanyumun Farklı Yüzey Yöntemleri ile Oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2010.
6. Vreeling, J.A., Ocelik, V. ve De Hosson, J.T.M., "Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WCp particles", **Acta Materialia**, Cilt 50, 4913-4924, 2002.
7. Vijayaraghavan, T.V. ve Bensalem, A., "Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys", **Journal of Materials Science Letters**, Cilt 13, No 24, 1782-1785, 1994.
8. Yen, S.K. ve Lin, C.M., "Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium", **Materials Chemistry and Physics**, Cilt 77, 70-76, 2002.
9. Bülbul, F., "Antibacterial activity of electroless Ni-B Coating", **Material Science and Technology**, Cilt 27, No 10, 1540-1546, 2011.
10. Rao, Q.L., Bi, G., Lu, Q.H., Wang, H.W., ve Fan, X.L., "Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process". **Applied Surface Science**, Cilt 240, 28-33, 2005.
11. Dervos, C.T., Novakovic, J. ve Vassiliou, P., "Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings", **Material Letters**, Cilt 58, 619-623, 2004.
12. Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P. ve Jacob-Duliere, M., "Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 124, 201-209, 2000.
13. Gawrilow, G.G., **Chemical (electroless) nickel plating**, Portcullis Press, LTD, Redhill, p. 55, 1979.
14. Bulbul, F., "The Effects of Deposition Parameters on Surface Morphology and Crystallographic Orientation of Electroless Ni-B Coatings", **Metals and Materials International**, Cilt 17, No 1, 67-75, 2011.
15. Vitry, V., Delaunois, F. ve Dumortier C., "Mechanical properties and scratch test resistance of nickel-boron coated aluminium alloy after heat treatments", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 202, 3316-3324, 2008.
16. Sahoo, P. ve Das, S.K., "Tribology of electroless nickel coatings – A review", **Materials and Design**, Cilt 32, 1760-1775, 2011.
17. Baskaran, I., Sakthi, K.R., Narayanan, T.S.N. ve Stephen, A., "Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 200, No 24, 6888-6894, 2006.
18. Narayanan, S.T.S.N, Krishnaveni, K. ve Seshadri S.K., "Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of micro-hardness, wear and corrosion resistance", **Materials Chemistry and Physics**, Cilt 82, No 3, 771-779, 2003.
19. Venkatakrisnan, P.G., Nazirudeen, M.S.S. ve Narayanan, S.T.S.N., "Electroless Ni-B-P ternary alloy coatings: preparation and evaluation of characteristic properties". **European Journal of Science Research**, Cilt 82, 506-514, 2012.
20. Bülbul, F., Altun, H., Küçük, Ö. ve Ezirmik, V., "Tribological and Corrosion Behaviour of Electroless Ni-B Coating Possessing a Blackberry Like Structure", **Metals and Materials International**, Cilt 18, No 4, 631-637, 2012.
21. Zhu, X., **Processability of Nickel-Boron Nanolayer Coated Boron Carbide**, Doktora Tezi, Sayfa 6, Virginia Polytechnic Institute and State University, Materials Science and Engineering, 2008.
22. Lenfant, P., Legras, C. ve Kervella, B., "Sur la structure des catalyseurs "borure de nickel", **Comptes Rend Academy Science**, Cilt 260, 1636, 1965.
23. Hofer, L.J.E., Shultz, J.F., Panson, R.D. ve Anderson, R.B., "The Nature of the Nickel Boride Formed by the Action of Sodium Borohydride on Nickel Salts", **Inorganic Chemistry**, Cilt 3, 1783-1784, 1964.
24. Anik, M., Körpe, E. ve Şen, E., "Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 202, No 9, 1718-1727, 2008.
25. Raghavan, V., "B-Fe-Ni (Boron-Iron-Nickel)", **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, Cilt 28, No 4, 377-378, 2007.
26. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/28367-b7igK6/webviewable/28367.pdf>
27. Kapfenberger, C., Hofmann, K. ve Albert, B., "Room-temperature synthesis of metal borides", **Solid State Sciences**, Cilt 5, 925-930, 2003.
28. Gumeniuk, R., Borrmann, H. ve Leithe-Jasper, A., "Refinement of the crystal structures of trinickel boron, Ni₃B, and tripalladium boron, Pd₃B", **Zeitschrift Für Kristallographie: New Crystal Structures**, Cilt 221, No 4, 425-426, 2006.
29. Pal, S., Verma, N., Jayaram, V., Biswas, S.K. ve Riddle, Y., "Characterization of phase transformation behaviour and microstructural development of electroless Ni-B coating" **Material Science and Engineering A**, Cilt 528, 8269-8276, 2011.
30. Delaunois, F. ve Lienard, P., "Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys", **Surface and Coatings Technology**, Cilt 160, 239-248, 2002.
31. Oraon, B., Majumdar, G. ve Ghosh, B., "Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing", **Materials and Design**, Cilt 29, 1412-1418, 2008.