



**ELEKTRİKSİZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE Ni-B/MgB₂
KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Tuğçenur KILCI

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL**

2022

Her hakkı saklıdır.



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ELEKTRİKSİZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE Ni-B/MgB₂ KOMPOZİT
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Tuğçenur KILCI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2022

Her hakkı saklıdır

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

15 / 09 / 2022

Tuğçenur KILCI

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİKSİZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE Ni-B/MgB₂ KOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğçenur KILCI

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL

Bu çalışmada, piyasada yaygın olarak kullanılan magnezyum alaşımı olan AZ91 Magnezyum alaşımı taban malzemeler üzerine, elektriksiz yüzey kaplama yöntemi ile takviyesiz Ni-B ve 0,1, 0,25 ve 0,5g MgB₂ parçacık takviyeli olarak kompozit kaplamalar üretildi ve üretilen bu kaplamaların yapısal, mekanik, tribolojik, ıslanabilirlik ve antibakteriyel özellikleri araştırıldı. XRD sonuçları, taban malzeme üzerine büyütülen Ni-B kaplama yapısının amorf, MgB₂ parçacık takviyeli kaplamalarda ise kristalin MgB₂O(OH)₆, MgB₂O₅, MgO ve MgB_{2x}O_y fazlarının ortaya çıktığı, parçacık miktarının artışına bağlı olarak pik şiddetinde azalmaya sebep olduğu görülmüştür. Morfolojik SEM analizlerinde karakteristik karnabahar Ni-B yapısının MgB₂ takviyesi ile Ni-B üzerinde önce lokal çekirdeklenmelerin başlaması ve hegzagonal MgB₂ ve oksit yapıları ile örtülmesi ile son bulduğu görülmüştür. Üretilen Ni-B kaplamalar taban malzemeye göre 7 kattan daha yüksek bir sertlik sağlarken, MgB₂ parçacık takviyesi ile Ni-B kaplamaya göre sertlikte azalma görülmüş, fakat takviye miktarının artışı sertlikte artmaya sebep olmuştur. Ni-B kaplama sürtünme katsayısı açısından 0,22'den 0,16'ya bir düşme sağlarken, yine kompozit yapılarda elde edilen sürtünme değerleri daha yüksek elde edilmiştir. Parçacık takviye artışına bağlı olarak sürtünme katsayıları 0,8'den 0,5'e düşmüştür. Aşınma oranları da paralel bir şekilde değişim izlemiştir. Islanabilirlik testleri Ni-B kaplama yapısının hidrofilitik özellik sergilediğini, MgB₂ parçacık takviyesi ile süperhidrofilitliğe bariz bir geçişin olduğunu göstermiştir. Antibakteriyel testlerde ise, MgB₂ parçacık takviyeli kompozit kaplamaların Ni-B kaplamaya göre daha antibakteriyel olduğu ve üretilen kaplamalar içerisinde en iyi antibakteriyel özelliğin 0,1g MgB₂ parçacık takviyeli kaplamada elde edildiği gözlenmiştir.

2022, 50 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektriksiz kaplama, Ni-B, MgB₂, kompozit kaplama

ABSTRACT

MS. Thesis

PRODUCTION and CHARACTERIZATION of Ni-B/MgB₂ by ELECTROLESS DEPOSITION METHOD

Tuğçenur KILCI

Erzurum Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL

In this study, non-reinforced Ni-B and 0,1, 0,25 and 0,5g MgB₂ particle-reinforced composite Ni-B coatings were produced by the electroless surface coating method on the AZ91 Magnesium alloy substrate materials, which is the most widely used magnesium alloy in industry and structural, mechanical, tribological, wettability and antibacterial properties of the produced coatings were investigated. The XRD results show that the Ni-B coating structure grown on the base substrate is amorphous and in the MgB₂ particle reinforced coatings, crystalline MgB₂O(OH)₆, MgB₂O₅, MgO and MgB₂xO_y phases appear, causing a decrease in the peak intensity depending on the increase in the amount of particles. In morphological SEM analyses, it is seen that characteristic cauliflower Ni-B structure ends with initially local nucleation and then hexagonal MgB₂ and its oxide structures with together MgB₂ reinforcement. A decrease in hardness is seen, but raising in reinforcement amount causes an increase in hardness while the produced Ni-B coatings ensure a hardness higher than seven times. The higher friction values are obtained from the composite structures while Ni-B coating provides a decrease from 0,22 to 0,16 in terms of friction coefficient. The friction coefficients reduces from 0,8 to 0,5 depending on an increase in particle reinforcement. Wear ratios also vary in parallel. Wettability tests show that Ni-B coating structure exhibits a hydrophilic property and a clear transition to superhydrophilicity with MgB₂ particle reinforcement realizes. Besides, in antibacterial tests, it is observed that MgB₂ particle reinforced composite coatings are more antibacterial than Ni-B coatings and the best antibacterial property in the coatings produced is obtained in 0,1g - MgB₂ particle reinforced coating.

2022, 50 page

Keywords: Electroless deposition, Ni-B, MgB₂, composite coating

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmamın tüm aşamalarında değerli bilgi birikim ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, desteğini ve ilgisini hiç esirgemeyen her konuda bana yardımcı olmak için çabalayan çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmasının deneysel sürecinde XRD, SEM ve aşınma analizleri için Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya temas açısı ölçümleri için Arş. Gör. Dr. Kübra GÜNEŐ'e ve antibakteriyel testi için Sayın L. Elif BÜLBÜL'e çok teşekkür ederim

Eđitim hayatım boyunca her zaman destekleriyle yanımda olan, beni bu günlere getiren annem Nesrin KILCI ve babam Mehmet KILCI'ya, her zaman varlığıyla bana destek olan kardeşim Gökçenur KILCI'ya teşekkür ederim.

Tuğçenur KILCI
Eylül 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Yüzey İşlem Türleri.....	9
2.1.1. Elektriksiz nikel kaplama.....	13
2.2. MgB ₂ 'nin Özellikleri.....	15
2.3. Magnezyum Alaşımları.....	16
2.4. Sertlik.....	17
2.5. Aşınma.....	18
2.6. XRD (X Işını Kırınımı).....	20
2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop).....	21
2.8. Islanabilirlik.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Taban Malzemelerin Hazırlanması.....	24
3.3. Elektriksiz (Akımsız) Kaplama.....	26
3.4. Mikrosertlik Ölçümü.....	28
3.5. Aşınma Testi ve 3D Yüzey Profilometre Analizleri.....	28
3.6. XRD ve SEM Çalışmaları.....	29
3.7. Temas Açısı Ölçümü.....	30
3.8. Antibakteriyel Test.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	32
4.1. XRD Analizleri.....	32
4.2. SEM Görüntülerinin İncelenmesi.....	33

4.3. Mikrosertlik Testi Analizleri.....	36
4.4. Aşınma Testi Analizleri	36
4.5. Temas Açısı Analizleri.....	40
4.6. Antibakteriyel Özellikler.....	42
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	46



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

°	Derece
Cm	Uzunluk birimi, santimetre
D	Düzlemler arası mesafe
Dk	Dakika
G	Ağırlık birimi, gram
HV	Vickers sertlik değeri
L	Litre
mm	Milimetre
N	Yansıma mertebesi
S	Saniye
ml	Mikrolitre
µm	Mikrometre
θ	Bragg açısı
λ	Dalga boyu
γ_{SB}	Sıvı buhar arası gerilim kuvveti
γ_{KS}	Katı sıvı arası gerilim kuvveti
γ_{KB}	Katı buhar arası gerilim kuvveti

Kısaltmalar

COF	Sürtünme Katsayısı
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
EN	Elektriksiz Nikel Kaplama
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SDH	Sıkı düzen hegzagonal
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektriksiz kaplama sistemi	14
Şekil 2.2. MgB ₂ 'in kristal yapısı (Buzea ve Yamashita 2001).....	16
Şekil 2.3. X- Işını kırınımı	21
Şekil 2.4. Temas açısının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.1. AZ91 magnezyum alaşımının iç yapısı a) Optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü (2000X)	24
Şekil 3.2. Mekanik parlatma sonrası numunelere uygulanan ön işlemler	25
Şekil 3.3. Dağlama işlemi yapılmış AZ91 taban malzemeye ait optik mikroskop görüntüsü	25
Şekil 3.4. Kaplama çözeltileri a) MgB ₂ takviyesiz NiB, b) 0,1g MgB ₂ parçacık takviyeli c) 0,25g MgB ₂ parçacık takviyeli, d) 0,5g MgB ₂ parçacık takviyeli.....	26
Şekil 3.5. Yağ banyosu ve kaplama banyoları	27
Şekil 3.6. Mikrosertlik ölçüm cihazı.....	28
Şekil 3.7. Tribometre test cihazı	28
Şekil 3.8. 3D profilometre cihazı.....	29
Şekil 3.9. XRD cihazı	29
Şekil 3.10. SEM cihazı	30
Şekil 3.11. Optik temas açısı analiz cihazı	30
Şekil 4.1. Taban malzeme ve kaplamaların XRD spektrumları	32
Şekil 4.2. Numune yüzeylerinin 100x SEM görüntüleri (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama	34
Şekil 4.3. Numune yüzeylerinin 5000x SEM görüntüleri (a) NiB kaplama (b) 0,1g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (c) 0,25 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,5 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama	35
Şekil 4.4. Sertlik değerleri	36
Şekil 4.5. Aşınma izleri SEM görüntüleri (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama	39
Şekil 4.6. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri	40

Şekil 4.7. Temas açıları (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB2 takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB2 takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB2 takviyeli NiB kaplama.....	41
Şekil 4.8. Wenzel modeli	42
Şekil 4.9. Kaplamaların antibakteriyel test sonuçları	43



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yüzey işlem türleri	9
Çizelge 2.2. Yüzey kaplama yöntemleri	10
Çizelge 3.1. Kaplama çözeltilisinin içeriği ve kaplama işlemi şartları	27
Çizelge 4.1. Numunelerin sürtünme katsayısı-süre ilişkileri	37



1. GİRİŞ

Elektriksiz kaplama yöntemi, elektrik akımına ihtiyaç duymaksızın hazırlanan sulu çözelti içerisinde kendiliğinden gerçekleşen indirgenme tepkimeleriyle taban malzeme üzerine uygulanan ince film kaplama yöntemidir. Bu yöntem metalik kaplamayı geliştirme çalışmaları sırasında metalik nikel kaplama çözeltisine ilave edilen hipofosfit sayesinde elektrik akımı kesildikten sonra kendiliğinden devam eden tepkimelerin gözlemlenmesiyle tesadüfen keşfedilmiş bir yöntemdir. İlk kez 1844'te Wurtz, daha sonra 1911'de Breteau, 1931'de Paal ve Friederici ile Scholder ve Heckel, hidrofosfit içeriğini kullanmış ve kendiliğinden devam eden reaksiyonlar gözlemlemişlerdir. 1946'da Brenner ve Riddell yaptıkları çalışmada elektrik akımı kullanmaksızın oluşturulan kimyasal reaksiyonla kaplama yöntemi hakkında yaptıkları detaylı açıklama ile elektriksiz kaplama yönteminin temellerini ortaya koymuşlardır (Brenner and Riddell 1946). Bu çalışmanın ardından elektriksiz kaplama yöntemine olan ilgi giderek artmış ve günümüze kadar çok sayıda yeni çalışmalar yapılmıştır.

Elektriksiz kaplama için hazırlanan sulu çözelti içerisinde metalik tuzlar, indirgeyici, kompleks oluşturucu, tamponlar, pH dengeleyici ve stabilizatör bulunur, çözelti içerisinde oluşan potansiyel ile daldırılan taban malzeme üzerine metal tuzları indirgeyici etkisiyle elektrik akımına ihtiyaç duyulmaksızın, oto katalitik olarak birikir. Homojen bir kaplama tabakası elde edebilmek için, sabit pH ve sabit sıcaklık ortam koşullarının sağlanması kritik önem taşır. Bir diğer önemli nokta ise çözeltinin bulunduğu küvetin duvarlarına birikmenin önlenmesidir, bunun sağlanması için ise, çözeltiye uygun kompleks oluşturucular, tamponlar, pH dengeleyiciler ve stabilizatörler eklenmektedir. Kaplama yapılacak taban malzemenin ve kaplama malzemesinin cinsine göre çok sayıda farklı çözelti reçeteleri oluşturmak mümkündür, ancak çözeltide kullanılacak kimyasallar ciddi tehlikelere yol açabileceğinden, elektriksiz kaplama yönteminin hazırlık süreci elektrolitik kaplamaya nispeten daha fazla tecrübe gerektiren bir yöntemdir.

Elektriksiz kaplamada çökelmenin gerçekleşmesi için elektrik akımına ihtiyaç duyulmaması elektrolitik kaplamada karşımıza çıkan birçok dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Bunlardan ilki, yüksek miktarda elektrik tüketimi gerçekleşmeyeceği

1. GİRİŞ

için ve özel sistem kurulumuna ihtiyaç duyulmadığı için kaplama maliyetinde önemli ölçüde azalma sağlamasıdır, fakat kaplama türüne göre kullanılacak kimyasal maddeler maliyeti artırabilmektedir. Bir başka avantaj ise, kaplama işlemi için elektrik akımına ihtiyaç duyulmadığından, kullanılacak malzemede iletkenlik şartının aranmamasıdır. Yüzeyde uygun katodik düzlem oluşturulması durumunda, plastikten cama kadar çok çeşitli yüzeyler üzerine kaplama yapılabilir, bu da hem estetik açıdan hem de mukavemet açısından yeni malzeme türlerinin üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca taban malzeme üzerinden elektrik akımı geçmediği için delik, çıkıntı ve köşe gibi geometrik unsurlara sahip olan iş parçalarının bu bölgelerinde, elektrolitik kaplamanın aksine enerji farkı oluşmayacağından kaplama film kalınlığı farkı da oluşmaz ve oldukça homojen bir kaplama tabakası elde edilebilir. Ancak elektriksiz kaplama yönteminde kaplama hızı, elektrolitik kaplama yöntemine göre çok daha düşüktür (Balaraju et al. 2003; Sudagar et al. 2013).

Literatürde farklı tür metalik malzemeler kullanılarak elektriksiz kaplama yöntemi uygulanmıştır, ancak diğerlerine göre daha iyi aşınma ve korozyon direnci sağladığından nikel alaşımlı kaplamalar daha çok popülerlik kazanmıştır. Bu sebeple, bu yöntemin ismi genellikle “Elektriksiz Nikel (EN)” olarak da anılmaktadır (Balaraju et al. 2003). Elektriksiz Nikel kaplamaları geliştirmeye yönelik çalışmaların ilk örneklerinde Nikel indirgeyici madde olarak hipofosfit kullanılarak NiP kaplamalar elde edilse de günümüzde nikel indirgeyici olarak bor içerikli sodyum borhidrür veya dimetilamin boron kullanılan örnekler de giderek artmaktadır. Kullanılan bu indirgeyiciler arasında sodyum borhidrürlü olanlar genellikle diğerlerine nispeten çok daha iyi mekanik özelliklere sahip kaplama tabakası oluşturmaktadır (Duncan and Arney 1984).

Elektriksiz nikel kaplamaların mukavemet, aşınma ve korozyon direncini artırmak amacıyla kompozit yapılar kullanılabilir. Bu kompozit yapılar NiP ve NiB matrislere çeşitli takviye parçacıkları katılarak güçlendirildiği gibi, çift tabakalı (dubleks) yapılar kullanılarak da kaplama kalitesi artırılabilir. Narayanan ve arkadaşları, taban malzeme üzerine önce Ni-P ve ardından Ni-B film kaplama ve Ni-B film üzerine Ni-P film kaplama yapmışlardır. Elde ettikleri çift tabakalı yapılarda Ni-B filminin üstte olduğu kaplama en fazla olmak üzere tek kat kaplamalara nispeten sertlik

1. GİRİŞ

değerlerinde artış meydana gelmiştir. Dış katmanı Ni-B olan kaplama daha iyi aşınma direnci özelliği sergilerken, dış katmanı Ni-P olan kaplamada daha iyi korozyon direnci elde edilmiştir (Narayanan et al. 2003).

Nano-parçacık takviyeli kompozit kaplamalarda ise kaplama çözeltisine çözelti içerisinde çözünmeyen takviye parçacıkları eklenerek yapı güçlendirilir. Parçacıklar, Ni-P ve Ni-B matris içerisinde dislokasyonların ilerlemelerine engel olurlar ve ayrıca engele takılan dislokasyonlar bölünüp çoğalırlar, böylece kaplanan yüzeyin hem sertlik ve aşınma direnci ciddi oranda artar, hem de korozyon direncinde iyileşmeler meydana gelir. Literatürdeki elektriksiz kompozit kaplamalara yönelik çalışmalar daha çok Ni-P odaklı olsa da, son yıllarda Ni-B kaplamalar alanında da gelişmeler kaydedilmiştir. Ni-P matrisli kompozit kaplamalar oldukça sert, çok iyi korozyon dirençli, yüzey pürüzlülüğü düşük ve lehim kabiliyeti iyi kaplamalardır. Ni-B matrisli kompozit kaplamalar ise çoğunlukla Ni-P kaplamalara yakın özellikler sergilemekle birlikte, daha yüksek aşınma direnci gösterirler, fakat korozyon dirençleri nispeten daha düşüktür ve daha maliyetli bir kaplama yöntemidir (Sudagar et al. 2013; Shakoore et al. 2016).

Jiaqiang ve arkadaşları bakır numuneler üzerine elektriksiz Ni-P- SiC kompozit kaplama çalışması yapmışlardır. Çözelti banyosuna, hidroflorik asit ile ön işleme tabi tutulmuş üç farklı boyutta sahip SiC parçacıkları eklenmiştir. Banyodaki parçacık konsantrasyonu artırıldıkça, kaplamadaki parçacık içeriğinde artış gözlemlenmiştir, fakat bu durum kaplama sürecini uzatmıştır. Yüzey pürüzlülüğünde çok az artış meydana gelmiştir. Yüzeyde biriken Ni-P-SiC tabakası amorf davranış sergilemiştir, ancak uygulanan ısı ile birlikte kristal yapıya dönüşmüştür. Ayrıca parçacık boyutunun değişmesi ile yapının kristalleşme özelliğinin değişmediği tespit edilmiştir. Fakat parçacık boyutları arttıkça daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmuştur. Elde edilen kompozit kaplama yüzeyinin sertlik değeri Ni-P alaşım kaplamasına göre artmıştır. Ayrıca kaplama sonrası farklı sıcaklıklarda birer saatlik uygulanan ısı ile işlem 400°C'ye kadar sertlik ve mukavemet değerlerini artırırken, bu sıcaklık değeri üzerinde tane büyümeleri başladığı için sertlik değerleri azalmıştır, fakat daha küçük parçacıklar için yüksek sıcaklıklarda daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir (Jiaqiang et al. 2006).

1. GİRİŞ

Novakovic ve arkadaşları silindirik pirinç numuneler üzerine TiO_2 parçacık takviyeli elektriksiz Ni-P kaplama yapmış ve ardından yüksek vakumlu ortamda numuneleri $800^\circ C$ 'de 10 dk boyunca ısıtıp tekrar vakumlu ortamda yaklaşık 15 dk soğumaya bırakmışlardır. Çözeltideki TiO_2 konsantrasyon miktarının artışı kaplamadaki parçacık yoğunluğunu fazla etkilememiştir, fakat kaplama süresini uzatmıştır. TiO_2 parçacıkların etkisiyle yüzey pürüzlülük değerlerinde artış meydana gelmiştir, ancak ısıtma işlem sonrasında bu değerler bir miktar azalmıştır. Sertlikte meydana gelen artış, vakumda uygulanan ısıtma işlemi, sayesinde ciddi miktarda artmasının yanı sıra, aşınma direncini de olumlu etkilemiştir. Isıtma işlemi normal şartlarda korozyon direncini düşüren bir unsur olsa da, bu çalışmada uygulanan ısıtma işleminin üretilen kaplama filmini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür (Novakovic et al. 2006). Chen ve arkadaşları sol-jel ve elektriksiz kaplama yöntemlerini birlikte kullanarak elde ettikleri yeni tip NiP- TiO_2 kompozit kaplamada ise sertlik ve aşınma direncinde geleneksel yöntemle kıyasla önemli ölçüde artış olduğunu tespit etmişlerdir (Chen et al. 2010).

Krishnaveni ve arkadaşları Ni-B kaplamalarda korozyon direncini artırmak için yüksek oksidasyon direncine ve çok iyi mikrosertliğe sahip olan Si_3N_4 nanopartiküllerini güçlendirici olarak kullanmışlardır. Kullanılan partiküller matris faz içerisinde çok iyi dağılmış, ince taneli homojen ve daha yoğun bir kaplama filmi elde edilmiştir. Dolayısıyla Ni-B alaşım kaplamaya göre korozyon ve aşınma direnci açısından gelişme kaydedilmiştir. Kaplanan numune $350^\circ C$ ve $450^\circ C$ 'de ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve bu işlem sonucunda aşınma hızı sırasıyla %13 ve %17 oranında azalmıştır. Aynı zamanda kaplamanın sürtünme katsayısında da bir miktar düşüş gözlemlenmiştir (Krishnaveni et al. 2009).

Rezagholizadeh ve arkadaşları, Ck45 çeliği üzerine B_4C nanoparçacıklı elektriksiz NiB kaplama üretmişlerdir. Kaplanmış numune üzerinde homojen dağılımlı morfolojik bir yüzey elde edilmiştir. Kompozit olmayan kaplama yüzeyine göre sertlik ve aşınma direncinde belirgin bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca matrise eklenen B_4C nanopartiküller kaplama yapısındaki gözenekliliği azalttığı için korozyona karşı dirençte önemli artış meydana gelmiştir. Son olarak $400^\circ C$ 'de 1 saat boyunca uygulanan ısıtma işlemi neticesinde de korozyon dayanımı, mikrosertlik ve aşınma direnci değerlerinin daha çok arttığı gözlemlenmiştir (Rezagholizadeh et al. 2015).

1. GİRİŞ

Ekmekçi ve Bülbül, AISI 304 çeliği üzerine uygulanan Ni-B-TiO₂, Ni-B-SiO₂, Ni-B-CuO ve Ni-B-Al₂O₃ kompozit kaplamaların morfolojik yapılarını incelemişlerdir. Böğürtlen görünümlü NiB matrise ilave edilen takviyeler ile farklı morfolojilere sahip kaplamalar elde etmişlerdir. CuO parçacık takviyesi ile kristal yapı oluşurken, diğer parçacık takviyelerinde yer yer kristal yapı benzeri bir düzen olmakla birlikte yumrulu (nodüller) bir yapı gözlemlendiği kaydedilmiştir. NiB matrise eklenen tüm takviyeler kaplama filminin mikrosertlik değerini artırmıştır. Büyükten küçüğe doğru, artışa konu olan kaplamalar; Ni-B-TiO₂, Ni-B-SiO₂, Ni-B-CuO ve Ni-B-Al₂O₃'tür, ancak diğerlerine oranla Al₂O₃ parçacık takviyeli kaplamada daha yüksek artış meydana gelmiştir. 1 saat boyunca 450°C'de uygulanan ısı işlem etkisiyle tane boyutları büyümüş, boşluklar azalmış ve kaplama yoğunlukları artmıştır. Ayrıca ısı işlem etkisiyle Al₂O₃ ve CuO takviyeli kaplamalar kristal yapıya dönüşürken, SiO₂ ve TiO₂ takviyeli kaplamalar kısmen kristal yapıya dönüşmüştür (Ekmekçi and Bülbül 2015).

Ghaderi ve arkadaşları Ck45 çeliği üzerine elektriksiz Ni-B-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışması yapmışlardır. Elde edilen SEM görüntülerinde Al₂O₃ parçacıkların matris fazı içerisine çok iyi dağıldığı ve gözenekliliği azaltarak daha yoğun bir kaplama filmi elde edildiği gözlenmiştir. Gözenek miktarının azalması sonucunda sürtünme katsayısında da neredeyse yarı yarıya bir azalma meydana gelmiştir. Amorf yapıdaki kompozit kaplama, ısı işlemine tabi tutulduktan sonra kristal yapıya dönüşmüştür. NiB kaplamaya kıyasla kompozit kaplamanın mikrosertlik değeri %34 oranında artmış ve ısı işlem etkisiyle sertlikte yaklaşık %32'lik bir artış daha meydana gelmiştir. Son olarak homojen ve sürekli dağılım sağlanan bu kaplama filminin korozyon direncine önemli bir katkısı olduğu belirtilmiştir (Ghaderi et al. 2016). Al₂O₃ partikülleri çift tabakalı (dubleks) Ni-P/Ni-B matris bünyesine takviye olarak eklenmiştir. Parçacık miktarının film kalitesine etkisini inceleyen bu çalışmada da mikrosertlikte artış meydana gelmiştir, ancak bu artış miktarı bir önceki çalışmadaki orandan daha düşük (%27 civarında) olmuştur. Ayrıca %4'ün üzerinde parçacık takviyesi topaklanmalara sebep olduğundan, bu değer üzerinde mikrosertlik değerlerinde azalma kaydedilmiştir (Subramanian and Palaniradja 2016).

Çift tabakalı takviyeli bir başka Ni-P/Ni-B kompozit kaplamada Ni-B matris içerisine BN parçacıkları ilave edilmiştir. NiP kaplama filmine göre korozyon

1. GİRİŞ

direncinde düşüş sağlanmış ve parçacıklar tabakalar arası bağ kuvvetini geliştirerek adezyon kuvvetini artırmıştır. NiP film üzerine büyütülen Ni-B-BN, mikrosertlik değerinde küçük bir miktar artışa ve 400°C' ye kadar uygulanan ısıl işlemin etkisiyle de bir miktar daha artışa sebep olmuştur. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise tane büyümesinden dolayı sertlik miktarı düşmeye başlamıştır (Baibordi et al. 2016).

Sert parçacıkların aksine, yüzeyin sürtünme katsayısını düşürmek ve korozyon direncini artırmak için daha yumuşak parçacıklar da takviye elemanı olarak kullanılabilir. Wan ve arkadaşları Ni-B matrisine PTFE (politetrafloroetilen) ekleyerek elde ettikleri kaplama yüzeyini tribolojik ve korozyon direnci açısından incelemişlerdir. PTFE takviyesi düşük konsantrasyon oranlarında sürtünme ve korozyon direnci artışına katkı sağlamazken, %40 civarında optimum değerler sağlamıştır, ayrıca eklenen PTFE konsantrasyon miktarı arttıkça yüzeyin hidrofobik özelliği de önemli ölçüde artmıştır (Wan et al. 2016).

Gouda ve arkadaşları silindirik karbon çelik numuneler üzerine, SiC takviyeli Ni-B kompozit yapıyı elektriksiz kaplama yöntemi ile başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Seramik parçacıkların eklenmesi yüzeyde homojen dağılım meydana getirmiş, fakat yüzey pürüzlülük değerinde küçük bir miktar artışa sebep olmuştur. Kompozit olmayan elektriksiz Ni-B kaplama, yüzey sertlik değerlerini yaklaşık iki buçuk kat artırırken, matrisine eklenen seramik partiküllerin etkisiyle sertlik değerinde bir miktar daha artış kaydedilmiştir. Ayrıca matrisine eklenen parçacıklar Ni-B alaşımını daha soy hale getirdiği için korozyona uğrama eğiliminde iki kat kadar bir azalma sağlanmıştır (Gouda and Vassiliou 2017).

Pancrecios ve arkadaşlarının silindirik A356 Alüminyum alaşımı üzerine ürettikleri elektriksiz Ni-B-CeO₂ kaplamalarda; kompozit kaplamaya eklenen CeO₂ nanopartikülleri tane yapısını küçültmüş, gözenek sayısını azaltmış ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmesini sağlamıştır ve düşük sürtünme katsayısına sahip bir yüzey elde edilmiştir. Yapılan polarizasyon testine göre NiB kaplanan numunede korozyon direnci bir miktar artsa da kompozit olarak üretilen numunenin korozyon direnci diğer numunelere göre daha katodik ve üstün korozyon direnci özelliği sergilemiştir. Ayrıca

1. GİRİŞ

kompozit kaplamada mikrosertlik ve aşınma direncinde Ni-B kaplamaya göre artış kaydedilmiştir (Pancrecius et al. 2018).

Yazdani ve arkadaşları AISI 4140 numune üzerine yaptıkları elektriksiz NiB-CNT kompozit kaplamalarda, çözeltiliye eklenen CNT ile amorf olan Ni-B mikro yapısında yarı kristal oluşumlar gözlemişlerdir. Ayrıca NiB kaplama yapısında bulunan boşluk ve çatlaklar CNT'ler ile doldurulduğundan yüzeyde daha homojen bir dağılım elde edilmiştir, ancak konsantrasyon miktarı arttıkça topaklanmalar meydana gelmiş ve aynı zamanda yüzey pürüzlülük değerleri doğru orantılı olarak artmıştır. Nanotüp takviyesi korozyon direncinde ciddi iyileşmelere yol açmıştır ve mikrosertlik değerleri de konsantrasyon miktarına bağlı olarak artmıştır, ancak belirli miktardan sonra nanotüpler topaklanmaya başladığından sertlik değerinde azalma gözlenmiştir (Yazdani et al. 2019).

Mazurek ve arkadaşları S235JR karbon çeliği üzerinde, elektriksiz Ni-B/B kompozit kaplama üretmişler ve ısıtma işleminin etkisini görmek için numunelere 20 dk süre ile, 360°C'de ısıtma işlemi uygulamışlardır. Takviye bor parçacıkları matris içerisine çok iyi gömüldüğü için kaplama filmi, homojen ince taneli bir şekilde gelişmiş ve yüzey pürüzlülük değeri Ni-B kaplamaya göre azalmıştır. Ayrıca ısıtma işlemi etkisiyle bu değerde bir miktar daha düşüş meydana gelmiştir. Beklendiği gibi taban malzemenin mikrosertlik değeri sırasıyla; alaşım kaplanmış, kompozit kaplanmış, ısıtma işlemli alaşım kaplanmış ve ısıtma işlemli kompozit kaplanmış olmak üzere doğru orantılı şekilde artmıştır. Ancak bu numuneler arasında en yüksek korozyon direnci, NiB alaşım kaplamada elde edilmiştir. Isıtma işlemi sonrası, hem alaşım hem de kompozit kaplamanın korozyon direncinde meydana gelen değişiklikler, kesit TEM görüntülerinde de gözlemlenen, kaplamada oluşan mikro çatlakların varlığına bağlanmıştır. Hidrofobiklik özellikleri açısından ise alaşım kaplamalı yüzey, kompozit kaplamaya göre daha üstün özellik sergilemiştir (Mazurek et al. 2020).

Bir diğer kompozit kaplama türü ise TiO₂ partiküllü NiB elektriksiz kaplamadır. Bu kaplama türü üzerinde literatürde farklı zamanlarda yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. TiO₂ parçacık takviyesi konsantrasyon miktarına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinde doğrusal olarak artış sağlamış, ancak optimum değer

1. GİRİŞ

aşıldıktan sonra topaklanmalar başladığı için sertlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Aynı zamanda yüzey pürüzlülük değerleri de artmaya başlamıştır (Shu et al. 2015; Niksefat and Ghorbani 2015; Sayyad and Senanayake 2021).

Bu çalışmada, piyasada en yaygın kullanılan magnezyum alaşımı olan AZ91 Magnezyum alaşımı taban malzemeler üzerine, elektriksiz yüzey kaplama yöntemi ile takviyesiz Ni-B ve 0,1, 0,25 ve 0,5g MgB₂ parçacık takviyeli olarak kompozit kaplamalar üretildi ve üretilen bu kaplamaların yapısal, mekanik, tribolojik, ıslanabilirlik ve antibakteriyel özellikleri araştırıldı.

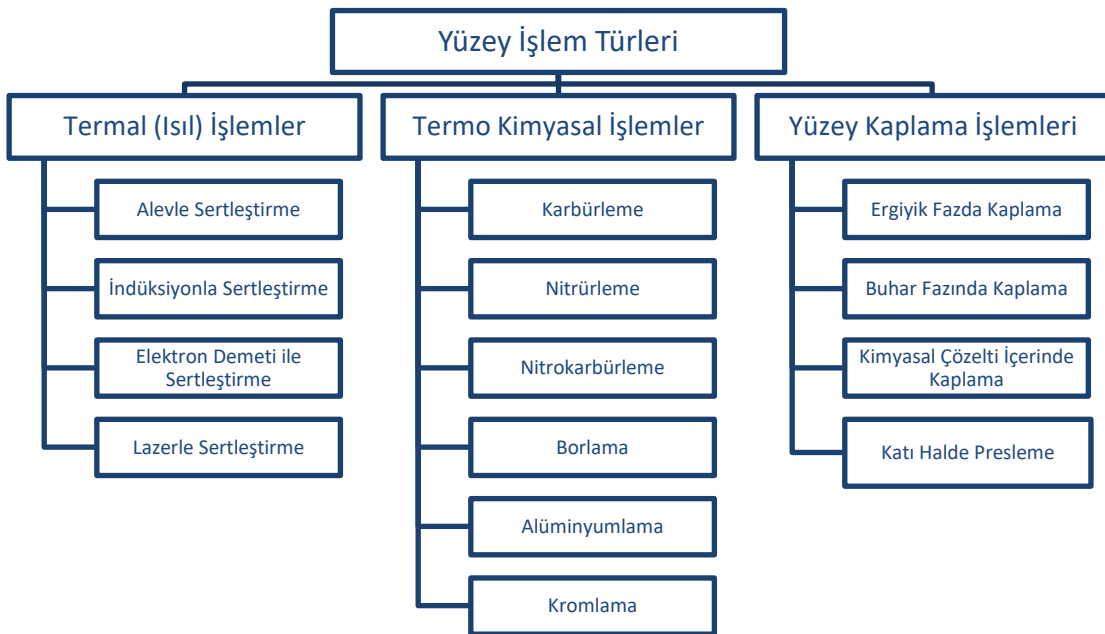


2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yüzey İşlem Türleri

Endüstriyel alanda kullanılan mühendislik malzemelerinin düşük maliyetli olmasının yanı sıra çalışma koşulları altında, en iyi mekanik özellikleri sergilemesi ve uzun ömürlü olması beklenir. Birçok mühendislik malzemesi çok iyi aşınma ve korozyon direnci, mükemmel sertlik ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün mekanik özellikleri bir arada bulundursa da bu malzemeler, yüksek maliyet, zor şekillendirme ve talaşlı işlem ve yüksek ağırlık gibi dezavantajları da beraberinde getirebilmektedir. Birçok iş parçasında, çalışma sırasında maruz kaldığı dış ortam veya temas halinde olduğu farklı iş parçalarıyla arasında oluşan sürtünme kuvveti sebebiyle, deformasyon önce yüzeyde başlamakta ve malzemenin içinde doğru ilerlemekte ve iş parçasını kullanılamaz hale getirmektedir. Deformasyonun yüzeyde başlamasından dolayı, düşük maliyetli malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirilerek hem yüksek dayanımlı hem de daha düşük maliyetli malzemeler elde etmek mümkündür. Geçmişten günümüze kadar, malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmeye yönelik çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu tekniklerin Çizelge 2.1'deki gibi sınıflandırılması mümkündür.

Çizelge 2.1. Yüzey işlem türleri

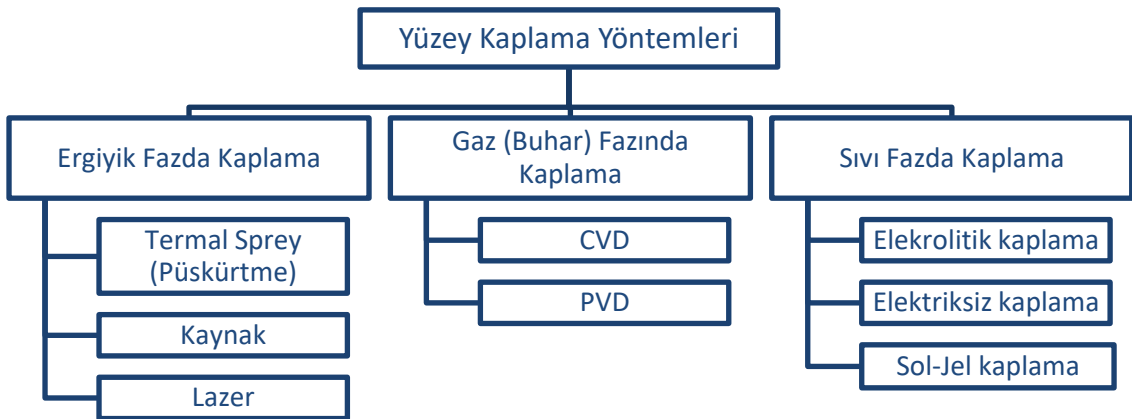


2. KURAMSAL TEMELLER

Termal işlemlerde malzeme yüzeyine farklı bir malzeme eklemeksizin çeşitli ısı kaynakları vasıtasıyla, malzeme yüzeyi kontrollü bir şekilde ısıtılıp soğutulur ve malzeme yüzeyinin mikrosertlik değerinin artması hedeflenir. Termokimyasal yüzey işlemleri ise düşük sertlikteki demir ve demir alaşımlı malzemelerin yüzeyine, sıcaklığın etkisiyle çeşitli element atomlarının difüzyonu sağlanarak yüzeyde istenen özelliklere sahip bileşik tabakası oluşturulur. Uygulanan termokimyasal işlem türü eklenen element atomunun türüne göre karbürleme, nitrürleme, nitrokarbürleme, borlama, vanadyumlama, niyobyumlama ve kromlama gibi isimler alır. Karbürleme ve nitrokarbürleme işlemleri genelde düşük karbonlu çeliklere uygulanır ve difüzyon sonrasında su verme işlemi yapılarak malzeme yüzeyinin sertliği artırılır. Ayrıca işlem türüne göre malzemenin farklı kullanım koşullarında korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı da artırılabilir.

Yüzey kaplama yöntemlerinde tüm bu yöntemlerden farklı olarak taban malzeme yüzeyine farklı bir malzeme çöktürülerek kaplama film tabakası oluşturulur. Kaplama tabakası malzeme yüzeyinin sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi mekanik özellikleri geliştirmenin yanı sıra estetik görünümünün iyileşmesine katkıda bulunabilmektedir. Taban malzeme üzerine çöktürülecek malzemeler ergiyik, yarı ergiyik veya buhar fazda malzeme yüzeyine biriktirebildiği gibi kaplama malzemesini içeren kimyasal bir çözeltiye daldırılarak çözeltide meydana gelen tepkimeler sonucunda taban malzeme üzerine hedef malzemenin çökeltilmesi şeklinde de gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 2.2. Yüzey kaplama yöntemleri



2. KURAMSAL TEMELLER

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi çok sayıda yüzey kaplama işlemi bulunmaktadır. Kaplama yöntemini belirlenmesinde taban malzemesinin türü, iletkenlik özellikleri, geometrik şekli, yüzey alanı ve kaplama malzemesinin iletkenlik özellikleri ve ergime sıcaklığı özelliklerinin yanı sıra kullanılan sistemin maliyeti, uygulanma kolaylığı ve hızı, bağ kuvveti, istenen film kalınlığı ve homojen dağılımı da önem taşımaktadır.

Ergiyik fazda kaplama yöntemi, farklı ısı kaynakları vasıtasıyla kaplanmak istenen toz veya tel formundaki malzemelerin ergiyik hale getirilip taban malzeme üzerine biriktirilmesidir. Hedef malzeme doğrudan lazer veya kaynak yöntemiyle taban malzeme üzerinde ergiyik havuz oluşturularak çöktürülebildiği gibi ergitilen malzeme gaz veya atomizasyon jeti vasıtasıyla taban malzeme yüzeyine püskürtülebilir. Ergiyik fazda kaplama yönteminin en önemli avantajı, diğer yöntemlere kıyasla çok daha büyük yüzey alanlarına daha hızlı kaplama yapılabilmesi ve istenilen kalınlıkta kaplama tabakası oluşturulabilmesidir. Özellikle termal sprey (ısı püskürtme) işlemleri atmosferik ortamda kullanılabilir olduğundan, sabit kaplama alanlarına ihtiyaç duyulmaz. Bu sayede sistem taşınabilir ve büyük boyutlu taşınmaz ürünlerin yüzeyleri kaplanabilir. Ancak hem homojen dağılım açısından hem de bağ kuvveti açısından buhar fazında kaplama ve çözelti içerisinde kaplama yöntemlerine göre daha zayıf özellikler sunar.

Buhar fazında kaplama yöntemleri ise kapalı bir sistem içerisinde yüksek vakum ortamında buharlaştırılan hedef malzemenin taban malzeme üzerine çöktürülmesiyle gerçekleşir. Buhar fazının elde edilmesi ve sistem kurulum maliyeti diğer kaplama yöntemlerine göre daha fazladır. Buhar fazında kaplama yöntemlerini, temelde kimyasal buhar kaplama (CVD) ve fiziksel buhar kaplama (PVD) olarak ikiye ayırmak mümkündür. Kimyasal buhar kaplama işlemlerinde; gaz halindeki kaplama malzemesi, önceden ısıtılan taban malzeme yüzeyinde kimyasal tepkimelere sokularak yüzeyde bir film tabakası oluşturulur. CVD yöntemi, homojen dağılımlı güçlü bağ kuvvetine sahip kaplama filmleri sağlamasına rağmen, kimyasal tepkimelerin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle sınırlı sayıda malzemeye uygulanabilir olması, yüksek vakum ortamı ihtiyacı ve yüksek sıcaklıkta zararlı kimyasal atıklar oluşturması gibi dezavantajlara da sahiptir. Fiziksel buhar kaplama yönteminde ise kaplama malzemesi, bir ısı kaynağı vasıtasıyla ısıtılıp buharlaştırılarak veya soy (inert) gazların bulunduğu

2. KURAMSAL TEMELLER

vakumlu ortamda yüksek enerjili atomik parçacıkların hedef malzemeye bombardıman edilmesi ile momentum transferi sayesinde yüzeyden parçacık sıçratılması ile veya bu iki yöntemin birleşimi olan iyon kaplama yöntemi ile taban malzeme üzerinde ince film tabaka oluşturularak elde edilebilmektedir. Buharlaştırma yöntemi daha basit bir sisteme sahiptir, ancak atomların enerjileri çok düşük olduğundan diğer yöntemlere göre daha fazla vakumlu ortam gerektirir ve adezyon kuvveti oldukça düşüktür. Sıçratma (sputtering) yönteminde ise daha iyi adezyon ile, daha düşük kaplama hızı ve işlem kontrolü elde edilmektedir. En karmaşık işlem kontrolüne sahip iyon kaplama yöntemi ise diğer PVD yöntemlerine göre daha homojen ve daha iyi adezyon kuvvetlerine sahip kaplamalar sunmasının yanı sıra sıçratma (sputtering) yöntemine kıyasla daha hızlı kaplama yapılabilir. PVD, CVD'ye göre daha düşük sıcaklık gereksinimi ve daha ekolojik bir çözüm olsa da PVD yöntemi ile sadece hedef (target) karşısındaki yüzeyler kaplanabildiği için girinti, çıkıntı ve delik gibi karmaşık geometrilere sahip yüzeylerin homojen bir şekilde kaplanması mümkün değildir ve CVD yönteminde olduğu kadar dayanıklı kaplama filmleri de elde edilememektedir. Ayrıca kaplanacak malzemede yüksek sıcaklık gerekmesi de yüksek basınca dayanıklı olması istenmektedir (Groover 2019).

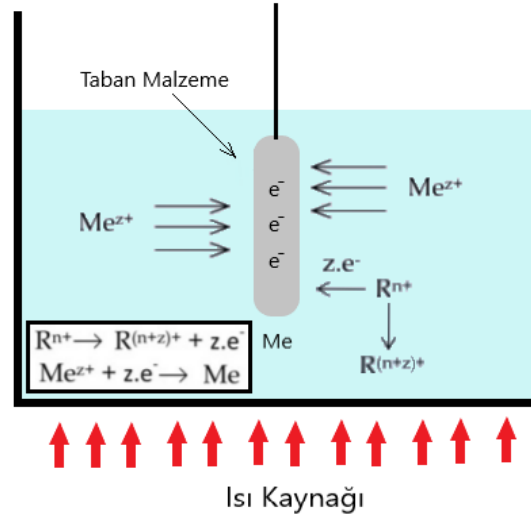
Sıvı fazda kaplama yöntemleri, hazırlanan uygun çözeltilere daldırılan taban malzeme üzerine elektrolitik olarak anottan kopan malzemenin katot üzerine biriktirmesi şeklinde veya elektrik akımı kullanılmaksızın tamamen kendiliğinden gerçekleşen kimyasal tepkimeler vasıtasıyla çözelti içerisindeki metal iyonların taban malzeme üzerine biriktirilmesi şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. Sistem kurulumu ve işlem maliyeti, büyük boyutlu parçalara uygulanabilme ve dayanıklı kaplama filmleri oluşturma açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Elektrolitik kaplama yöntemi ile büyük hacimli parçalara hızlı ve taban malzemeye güçlü bağlanmış kaplama filmleri oluşturabildiğinden, endüstride en yaygın kullanılan kaplama yöntemlerinin başında gelmektedir. Sağladığı avantajların yanı sıra yüksek elektrik enerjisi tüketimi, parçada bulunan girinti çıkıntı gibi bölgelerde kalıntı gerilmeler oluşup parçanın mekanik özelliklerini etkilemesi ve kaplama filminin homojen dağılımını engellemesi gibi dezavantajları da vardır. Elektriksiz (akımsız) kaplama yöntemi kendiliğinden (katalitik) gerçekleşen tepkimeler sayesinde elektrik akımına ihtiyaç duymadığından maliyet,

homojen film dağılımı ve daha iyi mekanik özellikler sağlaması sebebiyle kullanımı, elektrokaplama yöntemine alternatif olarak artmıştır (Groover 2019).

2.1.1. Elektriksiz nikel kaplama

Elektriksiz kaplama, çözelti banyosu içerisinde elektrik akımı kullanmaksızın, kendiliğinden meydana gelen bir takım kimyasal tepkimeler sonucunda çözeltiye daldırılan malzeme üzerine başka bir malzemenin biriktirilmesi işlemidir. Brenner ve Riddell tarafından 1946'da geliştirilen bu kaplama tekniğinde iletkenlik şartı aranmasından dolayı çok sayıda malzemenin yüzey kaplaması yapılabilmektedir. Aynı zamanda çözeltiye eklenen birçok metalik tuz, kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Elektriksiz nikel kaplamalar sertlik, aşınma ve korozyon dayanımı açısından üstün özellikler sergiledikleri için elektriksiz kaplama türünde en yaygın kullanılan yöntem olmuştur, bu sebeple bu yöntem genellikle elektriksiz nikel (EN) olarak da adlandırılmaktadır (Brenner and Riddell 1946; Parkinson 1997).

Elektriksiz nikel kaplama işleminde otokatalitik kimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için, çözelti banyosunda bulunması gereken bileşenler şunlardır; metalik iyon kaynağı olarak nikel tuzları, metalin indirgenmesi için indirgeyici madde (reducing agent), serbest nikel elektronlarının kontrolü için kompleks oluşturuucu (complexing agent), tepkime sırasında meydana gelen pH değişimini dengelemek için tampon madde (inhibitors) , reaksiyon hızlandırıcılar (accelerator) , kontrollü alanda çökeltme sağlamak için dengeleyiciler (stabilizers) ve banyonun ısıtılması için ısı kaynağı. Temel olarak elektriksiz kaplama işlemi Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, indirgen madde tarafından sağlanan elektronlar vasıtasıyla, metal iyonlar indirgenip taban malzeme üzerine metalik malzeme çökmesi şeklinde gerçekleşir (Sudagar et al. 2013).



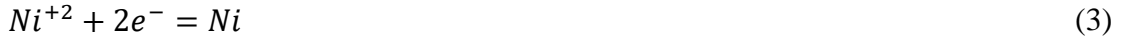
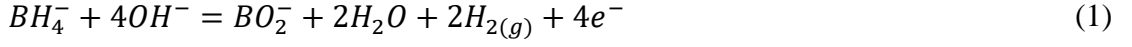
Şekil 2.1. Elektriksiz kaplama sistemi

Teorik olarak bakıldığında nikel içerikli tüm tuzlar nikel kaynağı olarak kullanılabilir. En yaygın kullanılan nikel tuzları; nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Nikel indirgeyici madde olarak; sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aminoboron ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum borhidrür (NaBH_4) ve hidrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) gibi maddeler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür diğer indirgeyicilerle kıyaslandığında gerek indirgenme verimi olarak gerekse maliyet açısından daha avantajlıdır. Buna ek olarak sodyum borhidrürlü akımsız nikel kaplamalarda daha yüksek sertlik ve aşınmaya dirençli kaplama filmleri oluşturulabilmektedir. Diğer yandan asidik veya nötr ortama maruz kalan borhidrit çok çabuk hidrolize olup nikelborit oluşturduğundan banyo çözeltisinin bozulmasını önlemek için banyonun pH değerinin 12'nin üzerinde tutulmalıdır. Bu yüzden pH dengeleyici ihtiyacı ve dolayısıyla işlem maliyeti artmaktadır (Shakoor et al. 2016).

Bir elektriksiz NiB kaplamada indirgeme maddesi olarak borhidrür kullanıldığında borhidrür iki farklı şekilde yükseltgenme tepkimesine girebilir. Birinci tepkimde elde edilen elektronlar üçüncü tepkimde nikelin indirgenmesini sağlar. Ayrıca dördüncü tepkimdeki gibi alkali çözelti içinde suyun indirgenmesi gerçekleşir. İkinci tepkimde ise kaplama bünyesinin bor kaynağı sağlanmış olur. Birinci ve ikinci tepkimeler aynı anda gerçekleşir. Tepkimelerin gerçekleşme hızını, ortamdaki herhangi bir faktör etkileyebilir, fakat bu iki tepkime hızının aynı olması durumunda birinci

tepkimede daha yüksek elektron salınımından dolayı kaplama filmindeki bor konsantrasyonu daha düşük olacaktır (Sahoo and Kalyan Das 2010).



Çözelti banyosu içinde kaplamanın sadece taban malzeme, yani katalitik yüzey üzerinde gerçekleşmesini sağlamak için, organik asit veya tuzlardan oluşan kompleks yapıcı maddeler (complexing agents) ilave edilir. Bu maddeler banyodaki bileşenlerin çökmesini engeller, ani pH değişimini önler, çözeltideki serbest nikel elektronlarının miktarını dengeler ve tepkime hızını artırır (Shakoor et al. 2016). Literatürde en çok kullanılan ve en etkin kompleks yapıcı madde “Etilendiamin (NH₂-CH₂-CH₂-NH₂)”dir (Gorbunova et al. 1973).

Hızlandırıcılar tepkime hızını artırmak için çözeltiliye eklenen maddelerdir. Bu tür hızlandırıcı maddeler indirgeyici maddenin hidrojenlerini kolayca çözüp taban malzeme yüzeyine emilimini kolaylaştırır. Dengeleyiciler ise banyonun uzun süreli işlemlerde bozulmasını önler ve kaplamanın sadece taban malzeme yüzeyinde gerçekleşmesini sağlar.

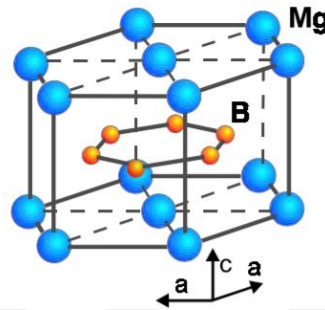
2.2. MgB₂'nin Özellikleri

MgB₂ bileşiğinden ilk kez Jones ve Marsh'ın çalışmalarında bahsedilmiştir (Jones and Marsh 1954) ve 2001 yılında Nagamatsu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MgB₂'nin 39°K'de süper iletken bir özelliğe sahip olduğu keşfedilmiştir (Nagamatsu et al. 2001). Çoğu metal ve alaşımı malzemeler düşük sıcaklıklarda süper iletkenlik özelliği sergilerken MgB₂'nin diğerlerine göre oldukça yüksek bir kritik sıcaklığa, geniş bir kritik alana ve manyetik girme derinliğine (magnetic penetration depth) sahip olması yönleriyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Ayrıca diğer borürler gibi MgB₂ yüksek sertliğe,

2. KURAMSAL TEMELLER

yüksek sıcaklık dayanımına, iyi aşınma ve korozyon direncine, iyi elektrik ve ısı iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra hafif ve düşük maliyetli hidrofilik seramik bir malzemedir.

MgB₂ c eksenini boyunca sıralı magnezyum ve bor tabakalarının oluşturduğu, Şekil 2.2'de görülen sıkı paket hegzagonal (SDH) kristal yapıya sahiptir ve kristal yapı parametreleri $a=3.086\text{Å}$ ve $c=3.5206\text{Å}$ 'dir (Kölemen et al. 2006). Bor atomları birbirine güçlü kovalent bağ ile bağlı iken Mg ve B atomları arasındaki bağ iyonik karakter yüzdesi düşük kovalent bağdır.



Şekil 2.2. MgB₂'in kristal yapısı (Buzea and Yamashita 2001)

2.3. Magnezyum Alaşımları

Magnezyum elementinin atom numarası 12'dir ve 1,7 g/cm³'lük bir özgül ağırlığa sahip olduğundan en hafif metallerden biridir. Deniz suyunda bol miktarda bulunduğu için yerkürede en çok bulunan metaldir, fakat işlenmesi çok zor olduğundan pahalıdır. SDH kafes yapısına sahip olduğundan plastik şekillendirilmesi zordur. 2A grubunda bulunup çok reaktif bir metal olduğu için korozyon direnci zayıftır ve yanma eğilimlidir, dolayısıyla talaşlı imalata uygun değildir. İletkenliği düşüktür ve ferromanyetik özellikte değildir. Mikrosertliği ve aşınma direnci düşüktür. En önemli özelliklerinden bir diğeri ise titreşim ve ses sönümlenme özelliğine sahip olmasıdır. Erime derecesi 650°C olduğundan yüksek sıcaklıklarda dayanımı düşüktür. Saf haldeki Mg elementinin belirli kısıtları olmasına rağmen ilave edilen alaşım elementleri sayesinde özellikleri iyileştirebilmekte, daha tok ve dayanıklı malzemeler elde

edilebilmektedir. Al, Zn, Mn, Si, Li, Ca, Sr, Sn, Y, Sc ve Cu en çok kullanılan alaşım elementleridir.

Magnezyum alaşımlarının isimlendirmesi, alaşım elementlerinin iki harfi ve bu elementlerin ortalama değerini gösteren rakamlar ve rakamların sağında kullanılan harf ile alaşımın kalite durumu belirtilir. En sık kullanılan elementler için kullanılan harfler A: Alüminyum, E: Nadir toprak elementleri, M: Mangan, H: Toryum, K: Zirkonyum, Q: Gümüş, Z: Çinko şeklinde gösterilir.

Düşük yoğunluklu ve titreşim sönümlenme özelliğine sahip olmalarından dolayı havacılık, otomotiv ve savunma sanayi gibi alanlarda magnezyum alaşımlarının kullanımı oldukça yaygındır. Ayrıca biyobozunur özelliğe sahip olması, magnezyum alaşımlarını biyomedikal uygulamalarda kullanımını mümkün kılar.

Bu çalışmada taban malzeme olarak, düşük ağırlığı ve titreşim sönümlenme özelliği ile öne çıkan ve havacılık ve otomotiv sektörlerinde sıkça tercih edilen magnezyum alaşımlarından AZ91 magnezyum alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşım üzerine elektriksiz NiB ve 0,1g, 0,25g ve 0,5g MgB₂ parçacıkları takviye edilmek suretiyle kaplama yapılmış ve sertlik, tribolojik, ıslanabilirlik ve antibakteriyel özellikler bakımından avantajların elde edilmesi hedeflenmiştir.

2.4. Sertlik

Sertlik izafi bir ölçüdür ve bir maddenin başka bir maddenin batırılmasına karşı gösterdiği dirençtir. Bir malzemenin sertlik değeri o malzemenin kökeni hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Sertlik değeri mekanik özelliklerle doğrudan ilişkilidir.

Malzemelerin mikrosertlik değerlerini ölçmek için birçok yöntem geliştirilmiştir ve bu yöntemleri temelde dinamik ve statik ölçüm yöntemleri olarak ikiye ayırmak mümkündür. Dinamik sertlik ölçüm yöntemi, darbe etkisine dayalı bir yöntemdir ve bunlardan ilki Poldi çekici deneyidir. Bu deneyde sertliği bilinen master ve yüzey arasına sert bir bilye yerleştirilir, mastara bağlı mile çekiç vasıtasıyla darbe uygulanır, böylece hem master hem de yüzey üzerinde iz oluşur. Bu izler arasındaki fark standart

tablolarla karşılaştırılarak malzemenin sertliği tespit edilir. Diğer bir yöntem ise Shore skleroskopudur. Bu yöntemde bir cihaz vasıtasıyla belirli yükseklikten, üzerinde ağırlık bulunan çelik veya küresel elmas uçlu batıcı uç serbest bırakılır ve bu ucun sıçrama miktarı ölçülerek malzemenin sertlik değeri belirlenir. Statik sertlik ölçüm yönteminde ise farklı geometriye sahip batıcı uçlar, malzeme yüzeyine dik olacak şekilde belirli bir yük belirli süreyle uygulanır ve sonuçta malzeme yüzeyinde oluşan izin derinliği ve çap veya köşegen uzunlukları ölçülerek sertlik hesaplamaları yapılır. Brinnell, Rockwell, Vickers ve Knoop yöntemleri statik sertlik ölçüm yöntemleridir.

2.5. Aşınma

Aşınma katı malzemelerin yüzeylerinde çeşitli faktörler sebebiyle istenmeyen malzeme kaybıdır. Mühendislik malzemeleri seçilirken; ürünün mukavim, güvenli ve uzun ömürlü olması için malzemenin kullanım şartları ve bulunacağı ortam özellikleri göz önünde bulundurularak aşınma direncinin yüksek olması istenir. Aşınmaya etki eden faktörler, aşınan ve aşındırıcı malzemelerin sertliği ve yüzey pürüzlülükleri, malzemeye uygulanan yüzey işlemleri, yağlama, izafi hareket, zaman ve çevre koşulları olarak sayılabilir.

Aşınmayı oluşum mekanizmaları açısından temelde dört gruba ayırmak mümkündür. Bunlar; abrazif aşınma, adezif aşınma, yorulma aşınması ve korozyon aşınmasıdır.

En sık karşılaşılan aşınma türü olan “adezif aşınma” da temas eden iki malzemenin birbirini üzerinde hareketi sırasında yüzeyde bulunan mikron mertebesindeki girinti çıkıntılar birbirleriyle çok sayıda noktasal temas oluşturur ve uygulanan yük etkisiyle bu noktalarda mikro kaynaklar meydana gelir. Aynı zamanda yüzeylerin birbirine sürtünmesiyle sıcaklık arttığından yüzeylerin birbirine yapışması kolaylaşır. Temas eden yüzeylerin hareketi devam ettikçe oluşan bu kaynak bağlantıları kopar ve süreç bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme aktarımı şeklinde devam eder. Adezif aşınma daha çok benzer kristal yapıya ve yakın sertlik değerlerine sahip yüzeyler arasında meydana gelmektedir ve malzeme çiftlerinden nispeten daha yumuşak olan malzeme yüzeyinden kopan parçalar sert yüzeye taşınır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Birbirine sürtünen malzemelerden biri yumuşak diğeri sert ise, sert malzemenin yumuşak malzeme yüzeyinden parçacık kopartmasına ya da yüzeyi kazınmasına “abrazif aşınma” denir ve yumuşak malzemenin üzerinde belirgin çizikler oluşur. Bu aşınma mekanizması kullanılarak endüstriyel üretimde yüzey taşlama ve parlatma işlemleri gerçekleştirilir. Abrazif aşınmayı sertlik dışında uygulanan yük ve süresi de etkilemektedir.

Tekrarlı yüklere maruz kalan malzemelerin yüzeyinde meydana gelen aşınma türüne “yorulma aşınması” denir. Genelde yüzeyde mikro çatlaklar meydana gelir ve tekrarlı yükün devamı neticesinde çatlaklar büyüyerek daha büyük hasarlara neden olabilir. Yorulma aşınması özellikle dönen ve sürekli temas halindeki parçaların yüzeylerinde meydana gelir.

Korozif aşınmada ise malzeme yüzeyi bulunduğu ortam veya temas ettiği başka bir malzeme yüzeyi ile girdiği kimyasal tepkimeler sonucunda yüzeyde farklı özelliklere sahip bir tabaka meydana gelir ve bu tabaka ana malzemeye zayıf bağlarla bağlı olduğundan sürtünme kuvvetinin etkisiyle yüzeyden kopar ve malzeme eksilmesine sebep olur.

Malzemelerin aşınma miktarlarını ölçmek için ağırlık farkı, kalınlık farkı, iz değişim, radyoizotop ve bilgisayar destekli izleme yöntemleri kullanılır. En düşük maliyetli yöntem olması sebebiyle en çok kullanılan aşınma ölçüm yöntemi, ağırlık ölçme (tartma) yöntemidir. Aşınma sonucu meydana gelen ağırlık kaybı, yüksek hassasiyetli teraziler vasıtasıyla ölçülerek sürtünme mesafesi (g/km veya mg/km), birim alan (g/cm²) veya hacimsel (mm³/Nm) olarak hesaplanır. Kalınlık farkı yönteminde ise aşınma sonrası meydana gelen kayıp, hassas ölçü aletleri vasıtasıyla ($\pm 1 \mu\text{m}$) kalınlıkta meydana gelen fark ile hacimsel aşınma miktarı belirlenir. İz değişim yönteminde; belirli geometriye sahip uçlar ile belirli yük uygulanarak numune yüzeyinde iz oluşturulur ve mikroskop ile oluşan bu izlerin değişimi incelenerek aşınma miktarı belirlenir. Radyoizotop yöntemi proton, nötron veya yüklü α - parçacıklarının numune yüzeyine bombardıman edilerek numunenin radyoaktif hale getirilmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem oldukça hassas ölçümler vermesine karşın çok maliyetli bir yöntemdir. Bilgisayar destekli izleme yönteminde ise pim disk aşınma mekanizmasına

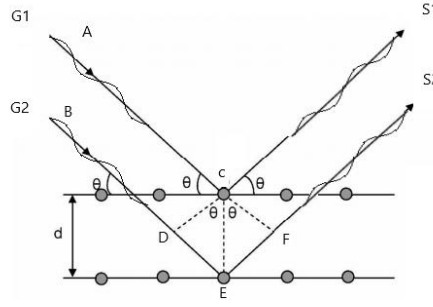
bağlanan sensörler vasıtasıyla aşınma ve aşınma değişkenlerinin verileri toplanarak bilgisayar yazılımına kaydedilir ve bu verilerle aşınmanın istatistiksel analizleri yapılır.

2.6. XRD (X Işını Kırınımı)

XRD yöntemi kimliği bilinmeyen malzemelerin yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir tür karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile malzemelerin kristal yapıları, kristal yapı yönelmesi, atomlar arası mesafe, kafes sabitleri ve fazları, tane boyutu ve şekilleri gibi özellikleri karakterize edilir. Karakterizasyon için malzeme üzerine belirli açıda gönderilen X ışınının malzemenin atomlarına çarparak etkileşime girmesinin sonucunda ışın iletilebilir, yansiyabilir, emilebilir veya kırınabilir. X ışını kırınımının gerçekleşmesi için X ışını ve atomlar arası etkileşim olmaksızın saçılması yani gelen ışın ile yansıyan aynı fazda olması gerekir. XRD yönteminde malzemeye belirli açı ve dalga boyunda gönderilen X ışınları atomlara çarparak saçılır ve saçılan ışınlar bir detektör vasıtasıyla toplanarak bilgisayar ortamına aktarılır. Elde edilen veriler ile malzeme yapısına göre farklı X ışını kırınım desenleri oluşturulur ve bu desenler bilgisayar yazılımı vasıtasıyla önceden sınıflandırması yapılmış standart maddelerle karşılaştırılarak malzeme içerisindeki fazlar tespit edilir.

Atomlar arası mesafe ve ışının dalga boyu saçılan ışının yönünü belirler. Her maddenin kendine özgü parmak izi gibi kırınım değerleri vardır. Oluşan belirli saçılma desenleri birim hücrelerin düzenli diziliminden kaynaklanır ve malzemenin kimliğini ortaya çıkartır (Khan et al. 2020).

Kırınımın gerçekleşmesi için X ışınının Bragg olarak adlandırılan belirli bir kırınım açısı (diffraction angle) değerine sahip olması gerekir. Çarpma sonrasında saçılan ışınlar tarafından alınan yol dalga boyunun tam katlarına eşit olduğundan gelen ve yansıyan ışınlar aynı fazda olur. Şekil 2.3’de sembolize edilen bu olay eşitlik 2.2’deki Bragg yasası ile açıklanabilir.



Şekil 2.3. X- Işını kırınımı

$$DE = EF = d \sin \theta \quad (2.1)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte; θ : Bragg açısı, d : düzlemler arası mesafe, λ : gelen ışının dalga boyu, n : yansıma mertebesidir. Komşu kristal düzlemler arasındaki mesafe sebebiyle, birinci düzlemdeki gelen ve saçılan ışının aldığı toplam yol ile ikinci düzlemdeki gelen ve saçılan ışının aldığı toplam yol farkı dalga boyunun tam katı olduğundan yapıcı bir girişim meydana gelmektedir.

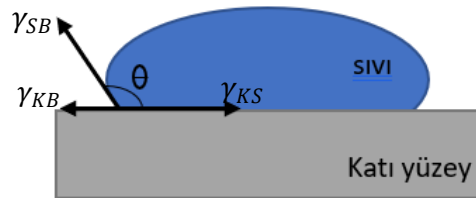
2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop)

Taramalı elektron mikroskopları bir elektron kaynağı vasıtasıyla numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeyi sağlayan mikroskoplardır. SEM numunelerin yüzey topografisi ve bileşenleri hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılan görüntüleme yöntemidir.

Vakumlu bir ortamda numune yüzeyine yönlendirilen elektron demeti ile numune yüzeyi taranır ve yüzeyden saçılan elektronlar bir detektör aracılığıyla toplanarak bilgisayar ortamında yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilir. Numune yüzeyinin elektron demeti ile etkileşime girmesi için malzemenin iletken olması gerekir. Ayrıca yönlendirilen elektronların atmosferdeki diğer elementlerle etkileşime girmeden ve enerjisini kaybetmeden numune yüzeyine ulaşabilmesi için, işlem vakumlu bir ortamda gerçekleştirilir.

2.8. Islanabilirlik

Islanabilirlik bir sıvının katı yüzey üzerinde yayılabilme kabiliyetidir. Katı bir yüzey üzerine temas halinde olan sıvı, katı yüzeyin ve sıvının özelliklerine bağlı olarak katı yüzeyle belirli miktarda bir açı oluşturur. Oluşan bu açığa temas açısı denir ve θ ile gösterilir. Temas açısı katı yüzeyin ıslanabilirlik derecesini belirler (Subramanian ve Palaniradja 2016). Temas açısının büyüklüğü sıvı moleküllerin birbiri arasındaki çekim kuvveti olan kohezyon kuvvetine ve katı ve sıvı arasındaki çekim kuvveti olan adezyon kuvvetine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Islanabilen katı yüzeyler için suyu seven anlamına gelen “hidrofilik” ve ıslanmayan yüzeyler için ise suyu sevmeyen anlamındaki “hidrofobik” isimleri kullanılır. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı (θ) arttıkça yüzeyin ıslanma oranı azalır ve hidrofobiklik özelliği artar. Yüzey ile sıvı arasındaki açı, $0 - 5^\circ$ arasında ise yüzey süperhidrofilik, $5-90^\circ$ arasında ise yüzey hidrofilik, $90-150^\circ$ arasında ise hidrofobik ve 150° ’den büyükse yüzey süper hidrofobik özellik taşır (Asmatulu et al. 2015).



Şekil 2.4. Temas açısının şematik gösterimi

Temas açısı terimi ilk kez Young tarafından kullanılmıştır. Yüzeyi düzgün, damlatılan sıvıyla tepkimeye girmeyen ve homojen olarak tanımlanan ideal bir yüzey için temas açısı,

$$\gamma_{KB} - \gamma_{KS} = \gamma_{SB} \cdot \cos \theta \quad (2.3)$$

olan Young denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde γ_{SB} : sıvı buhar arası gerilim, γ_{KS} : katı sıvı arası gerilim, γ_{KB} : katı buhar arası gerilim kuvveti ve θ : temas açısını ifade eder. Denklem göre ideal yüzeye damlatılan sıvı damlası hareket edene göre katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç fazın yüzey gerilim toplamları sıfırdır ve denge halindedir (Young 1805). Denklem göz önünde bulundurulduğunda katı-sıvı gerilimi katı buhar

geriliminden büyük ise kosinüs değeri negatif olacağından yüzey hidrofobik olarak değerlendirilir.

Temas açısını ölçmek için en sık kullanılan sistemler, temas açısını görsel olarak ölçmeyi sağlayan “temas açısı gonyometreleri”dir. Bu yöntemde cihaz tablasına yerleştirilen numune üzerine sabit bir şırınga vasıtasıyla bir damla sıvı damlatılır ve yüksek çözünürlüklü kamera ile görüntülenen damla profili analiz edilir. Statik temas açısı ölçüm yöntemi olarak da bilinen bu yöntemde numune yüzeyinde birden fazla damla profili oluşturulabildiğinden, tekrarlanabilirlik açısından da önemli bir avantaj sağlar.

Bir diğer temas açısı ölçüm yöntemi ise “Wilhelmy Yöntemi”dir. Bu yöntem bir ucu hassas kuvvet ölççere bağlı olan pürüzsüz ince plakanın diğer ucu sıvı içerisine dikey olarak daldırılarak plaka üzerine etki eden kaldırma ve ıslatma kuvvetlerinin kombinasyonu olan kuvvetin tespit edilmesine dayalı bir yöntemdir. Plakaya etki eden kuvvet;

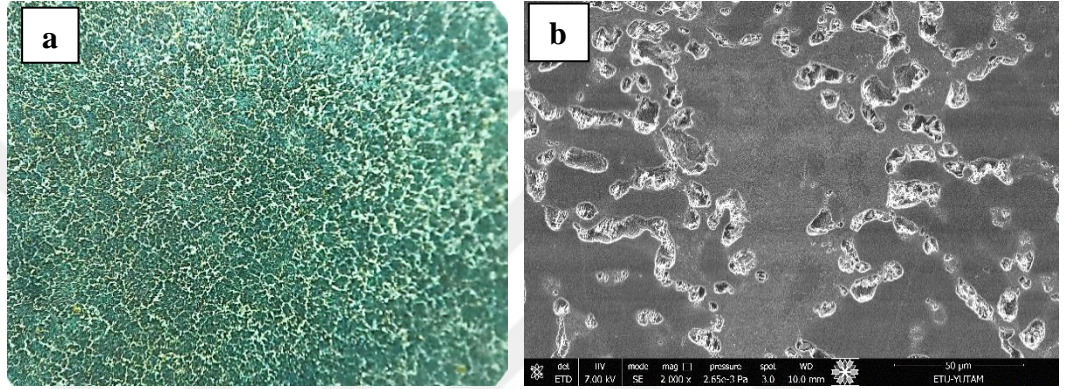
$$F(h) = P\gamma \cos \theta - \rho Ahg \quad (2.4)$$

2.4 eşitliği ile ifade edilir. Bu denklemde F: plakaya etki eden kuvvet, P: plakanın çevresi, V: sıvının yüzey gerilimi, θ : temas açısı, A: plakanın yüzey alanı, h: daldırma derinliği, g: yerçekimi sabiti ve ρ : sıvının yoğunluğudur (Butt et al. 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Elektriksiz MgB₂ takviyeli NiB kaplama işlemi için taban malzeme olarak Şekil 3.1'de iç yapısı görünen, yaklaşık %9 Alüminyum ve %1 Çinko içeren AZ91 magnezyum alaşımı kullanılmıştır. 20 mm çapındaki silindirik çubuklar torna tezgâhında 5 mm kalınlığında kesilerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. AZ91 magnezyum alaşımının iç yapısı a) Optik mikroskop görüntüsü, b) SEM görüntüsü (2.000X).

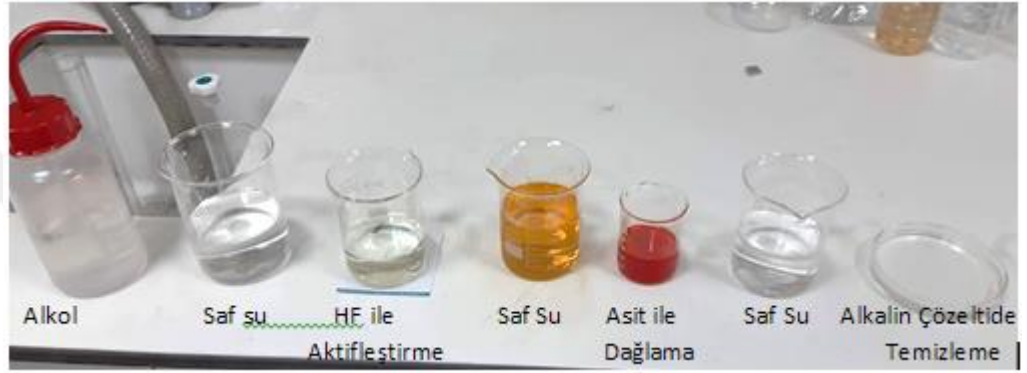
3.2. Taban Malzemelerin Hazırlanması

Elektriksiz kaplamanın başarılı bir şekilde tamamlanabilmesi için kaplama öncesi taban malzemeye uygulanan ön hazırlık işlemleri kritik önem taşır. Taban malzeme yüzeyinin yeterince temiz olmaması durumunda kaplamanın yüzeye tutunması kötüleşir, homojen dağılım elde edilemez ve gözenekli veya pürüzlü yapılar oluşabilir.

Bu çalışmada kullanılan AZ91 Magnezyum alaşımı çubuk malzemeler torna tezgahında 5 mm kalınlığında kesildikten sonra sırasıyla 800 ve 1.200 mesh zımparalarla kaba parlatma ve ardından alümina ile ince parlatma işlemlerine tabi tutuldu. Malzeme üzerinde kalan toz ve yağ birikintilerini gidermek için 5dk boyunca aseton içerisinde ultrasonik temizleyici cihazında bekletildi.

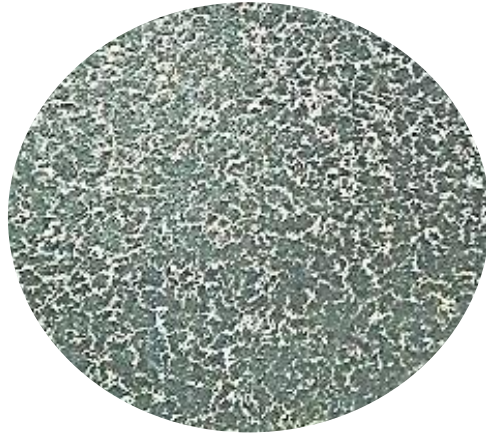
3. MATERYAL ve YÖNTEM

Mekanik parlatma işlemleri sonrasında Şekil 3.2’de hazırlanan saf su ve çözeltiler kullanılarak temizleme ve aktifleştirme işlemi yapıldı. Önce 60°C sıcaklıktaki 50g/L NaOH + 10g/L Na₃PO₄ içeren alkalın çözelti içerisinde 6-10dk tutularak malzeme yüzeyi yağ tabakasından arındırıldı ve saf su ile durulandı. Hemen sonrasında oda koşullarındaki 125g/L CrO₃ +110ml/L HNO₃ asit çözeltisine daldırılarak 4-6 sn. sürede dağlama işlemi yapıp saf su ile durulandı ve son olarak oda koşullarında HF asit çözeltisi içerisinde 3-5 sn. tutmak suretiyle numune yüzeyleri aktif hale getirildi ve hemen ardından numuneler üzerine alkol dökülüp sıcak fan ile kurutuldu.



Şekil 3.2. Mekanik parlatma sonrası numunelere uygulanan ön işlemler

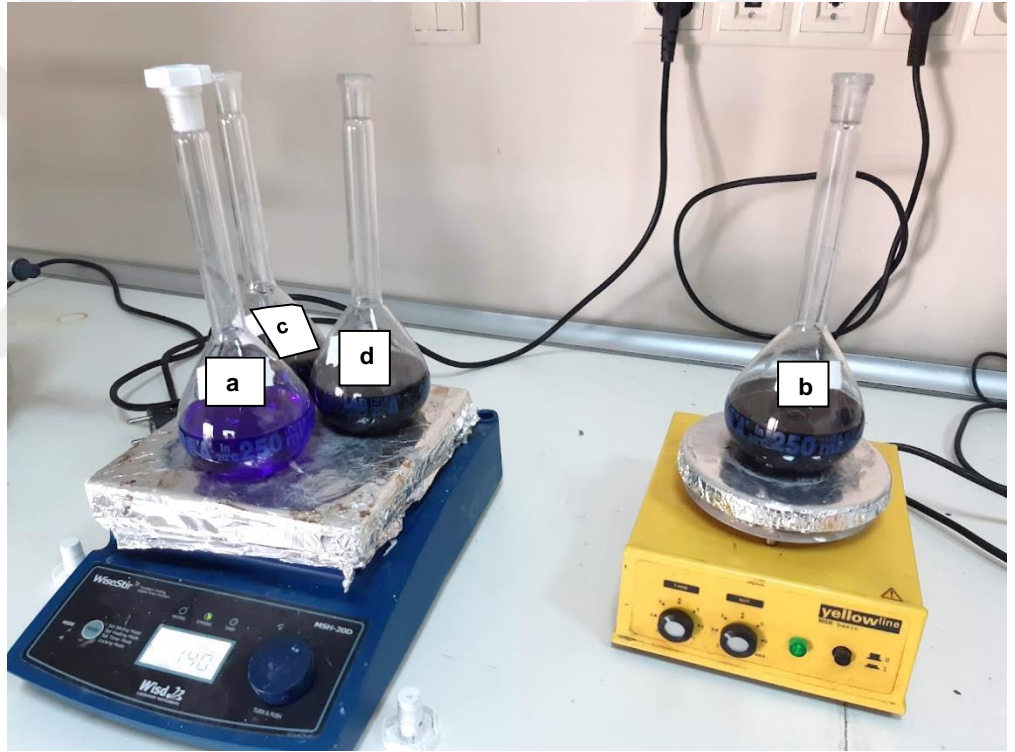
Uygulanan ön işlemler sonucunda taban malzeme olarak kullanılan AZ91 alaşımının optik mikroskop görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Dağlama işlemi yapılmış AZ91 taban malzemeye ait optik mikroskop görüntüsü.

3.3. Elektriksiz (Akımsız) Kaplama

AZ91 Magnezyum alaşımı taban malzeme üzerine MgB_2 takviyesiz ve üç farklı miktarda MgB_2 takviyeli kaplamalar üretilmiştir. Bu kaplamaların çözeltilerini hazırlarken, toplamda 1 L'lik balon jöje kullanılarak NiB çözeltisi hazırlanmış, daha sonrasında bu çözelti 250 ml'lik 4 ayrı balon jöjeye eşit şekilde bölünmüştür ve Şekil 3.4'de görüldüğü gibi manyetik karıştırıcıda 30dk bekletilerek çözeltilerin homojen bir şekilde karıştırılıp kaplama istenen kaplama sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Bu çözeltiler sırasıyla; parçacık takviyesiz (NiB), 0,1 g MgB_2 , 0,25 g MgB_2 , 0,5 g MgB_2 parçacık takviyeli olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. Kaplama çözeltileri a) MgB_2 takviyesiz NiB, b) 0,1g MgB_2 parçacık takviyeli c) 0,25g MgB_2 parçacık takviyeli, d) 0,5g MgB_2 parçacık takviyeli.

Şekil 3.5'te görülen sterilize edilmiş aynı boyutta dört plastik kaba numuneler konulduktan sonra Çizelge 3.1'e göre hazırlanan çözeltiler eklenip sabit (90°C) sıcaklıktaki durgun yağ banyosuna yerleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Yağ banyosu ve kaplama banyoları

Çizelge 3.1. Kaplama çözeltisinin içeriği ve kaplama işlemi şartları

Banyo Bileşeni	Miktar (g/l)
Nikel klorit (NiCl_2)	10
Sodyum hidroksit (NaOH)	90
Etilen diamin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$)	90
Kurşun nitrat ($\text{Pb}^{+2}(\text{PbNO}_3)$)	0,0145
Sodyum borhidrür (NaBH_4)	1,2
Şartlar	
Kaplama banyo sıcaklığı	90 °C
pH	13
1000 mesh MgB_2 takviye miktarı g/250ml	0,1- 0,25- 0,5
Kaplama süresi	60dk

3.4. Mikrosertlik Ölçümü

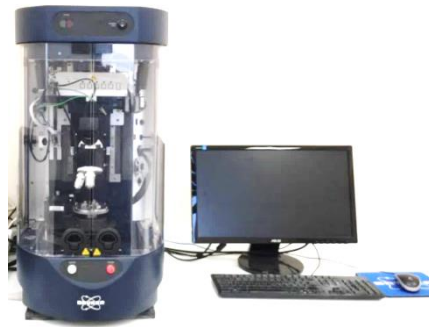
Numunelerin mikrosertlik değerlerini belirlemek için Şekil 3.6'daki SHIMADZU HMV-G20 mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, Knoop batıcı uç ile 100 gram yük altında ve 10 saniye bekleme süresi ile 10 farklı noktadan ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Mikrosertlik ölçüm cihazı

3.5. Aşınma Testi ve 3D Yüzey Profilometre Analizleri

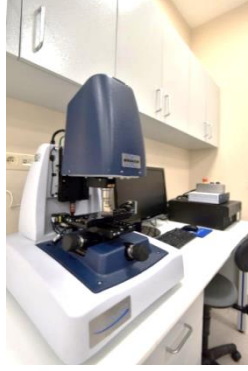
Aşınma testi için Şekil 3.7'de gösterilen Bruker-UMT tribometre test cihazı vasıtasıyla pin on disk aşınma testi yapılmıştır. Batıcı uç olarak 6mm çapında 316 östenitik paslanmaz çelik bilye kullanılmıştır. 1N olarak uygulanan yük ile 50 dev/dk hızla 180 s süresince 5mm çapında aşınma izi oluşturulmuştur.



Şekil 3.7. Tribometre test cihazı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Aşınma deneyleri sonrası numunelerin aşınma hacminin hesaplanması ve yüzey pürüzlülüğü değerlerinin tespiti için Şekil 3.8’de gösterilen Bruker Contour GT markalı 3D profilometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.8. 3D profilometre cihazı

3.6. XRD ve SEM Çalışmaları

Kaplanmış numunelerin kristalografik analizi $\lambda=1.5405^{\circ}\text{A}$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılan, Şekil 3.9’da gösterilen GNR-Explorer XRD cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler simetrik tarama ile $10\text{-}100^{\circ}$ aralığında saniyede $0,1^{\circ}$ adımlar ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler hem Match yazılımı yardımıyla analiz edilerek hem de literatürdeki XRD grafikleri ile kıyaslama yapılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.9. XRD cihazı

Taban malzeme ve kaplanmış numunelerin morfolojik analizlerini yapmak ve aşınma testi sonrası elde edilen aşınma izlerinin görüntülemek için Şekil 3.10’da

3. MATERYAL ve YÖNTEM

gösterilen QUANTA – FEG 250 markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. SEM cihazı

3.7. Temas Açısı Ölçümü

Numunelerin ıslanabilirlik düzeylerini ölçmek için Şekil 3.11’de gösterilen Optik Temas Açısı Analiz Cihazı kullanılmıştır. Numuneler üzerine 6 μ l saf su damlatılıp damlaların yüzeye olan temas açıları bir gonyometre (açıölçer) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.11. Optik temas açısı analiz cihazı

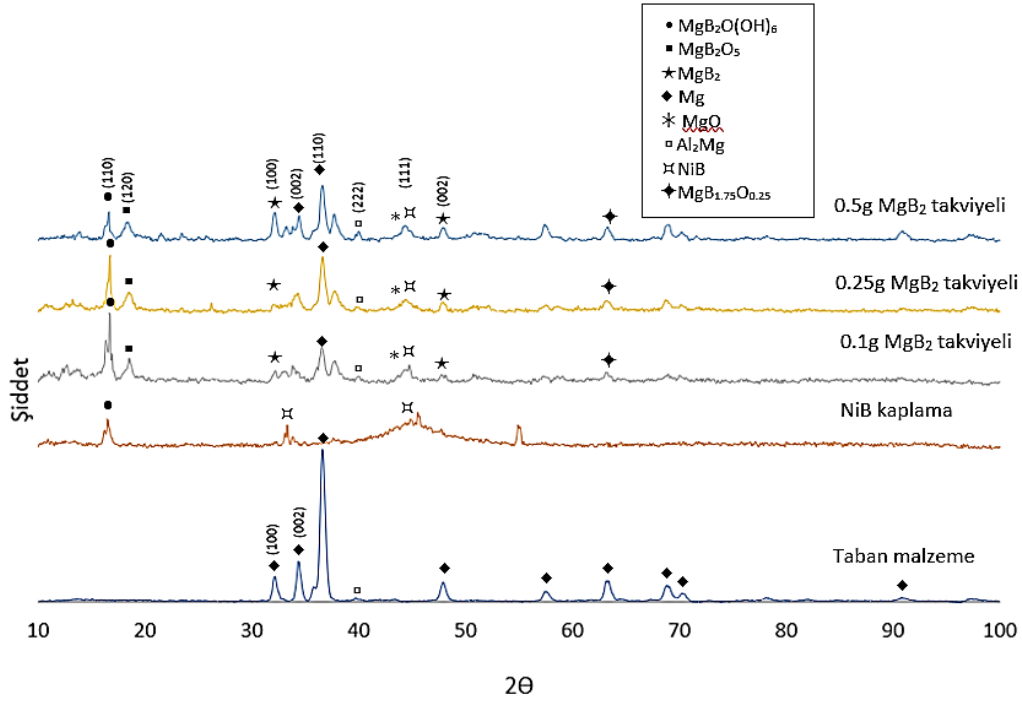
3.8. Antibakteriyel Test

Antimikrobiyal duyarlılık testi nütrient agar (NA) disk difüzyon yöntemi ile *Escherichia coli* O157:H7 (*E. coli*, gram negative) kullanılarak uygulanmıştır. 10^8 (CFU/ml) bakteri süspansiyonu, 25 ml steril besleyici agar içeren şişelerden 9 cm'lik Petri kaplarına aktarılıp steril bir çubuk yardımıyla bakteriler Petri plakasının tüm alanını kaplayacak şekilde yüzeye homojen bir şekilde yayılmıştır. Böylece bakterilerin büyük bir kısmının kültür ortamına geçmesi sağlanmıştır. Petri kapları 24 saat boyunca 37°C 'de inkübatörde tutulmuş ve ardından bir optik mikroskop yardımıyla numunelerin etrafındaki zon çapları ölçülerek (inhibisyon halo) test sonuçları değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. XRD Analizleri

Şekil 4.1'de taban malzeme ve kaplanmış numunelerin karşılaştırmalı XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.1. Taban malzeme ve kaplamaların XRD spektrumları

XRD spektrumları incelendiğinde taban malzeme AZ91'de karakteristik güçlü Magnezyum (100), (002) ve (110) düzlemleri ve zayıf Al_2Mg (222) düzlemi elde edilmiştir. Taban malzemeye kıyaslandığında NiB kaplamada taban malzemede bulunan hemen hemen tüm piklerin perdelendiği ve $2\theta \approx 33.09^\circ$ 'de NiB (110), $2\theta \approx 39.01^\circ$ 'de NiB (021), $2\theta \approx 40^\circ - 50^\circ$ arasında zayıf şiddetli Ni_2B ve Ni_3B fazlarıyla birlikte, $2\theta \approx 45.46^\circ$ 'de NiB (111) fazı olduğu görülmektedir. Kristalin piklerin şiddetlerinin düşük olması nedeniyle NiB filminin neredeyse amorf yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Dolayısıyla kaplamaya ısıl işlem yapılmadığı için kristalleşme süreci tamamlanmamış ve büyük ölçüde Ni-B ara yer katı çözeltisi oluşmuş denilebilir.

Elektriksiz NiB kaplama çözeltisine farklı miktarlarda MgB₂ takviye edildiğinde ise taban malzeme ile aynı açı ve düzlemlerde, ancak daha düşük şiddetlerde $2\theta \approx 32^\circ$ (110), 34.3° (002), 36.7° (101) ve 57.6° (110) Mg pikleri oluşmuştur ve takviye miktarı arttıkça piklerin şiddetinde de küçük bir miktar artış meydana gelmiştir. Taban malzemede Mg fazının bulunduğu $2\theta \approx 32^\circ$ (110) ve 47.9° (002)'de aynı kristal yapıya sahip olan MgB₂ fazı oluşmuştur, artan MgB₂ takviye miktarıyla bu fazın pik şiddetinin de arttığı görülmektedir. Prikhna vd (2017) çalışmalarında da bildirildiği üzere oksijen içermeyen saf MgB₂ sentezlemenin pratikte imkansız olması sebebiyle, $2\theta \approx 16.4^\circ$ 'de MgB₂O(OH)₆, $2\theta \approx 18.5^\circ$ 'de MgB₂O₅, $2\theta \approx 44^\circ$ 'de MgO ve $2\theta \approx 63^\circ$ (013)'de MgB_{2x}O_y oksit fazları görülmektedir (Prikhna et al. 2017). Takviye miktarının artışıyla birlikte oluşan bu oksit fazlarının şiddetinde azalma gözlenmiştir.

4.2. SEM Görüntülerinin İncelenmesi

AZ91 taban malzeme, elektriksiz NiB ve MgB₂ takviyeli NiB kaplamaların 100X SEM görüntüleri Şekil 4.2'de ve 5.000X SEM görüntüleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

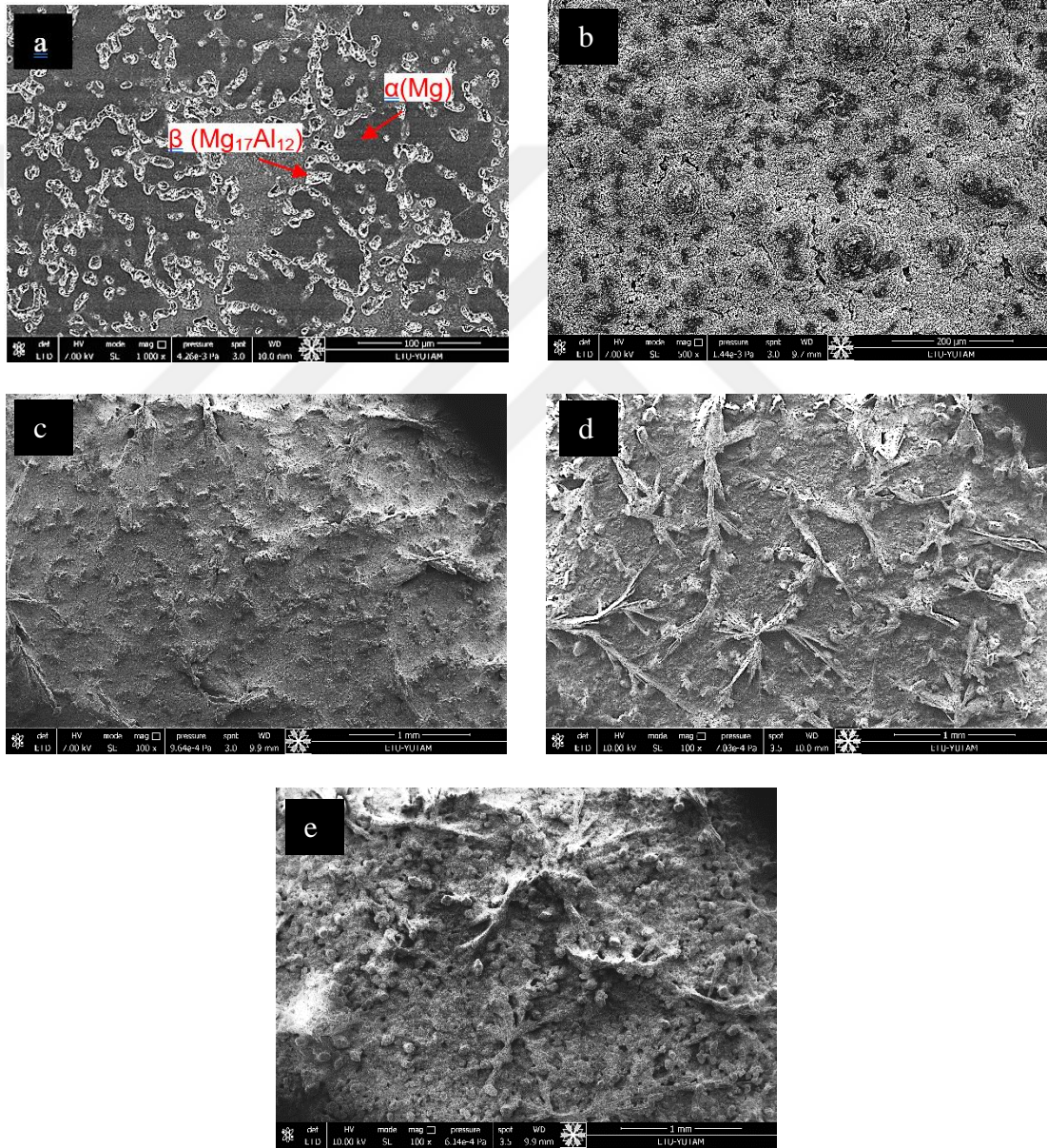
Şekil 4.2a'da taban malzeme olarak kullanılan dağlanmış AZ91 magnezyum alaşımının yapısında karakteristik α (Mg) ve β (Mg₁₇Al₁₂) fazları açıkça görülmekle birlikte literatürde elde edilen görüntülerle benzerlik göstermektedir (Thirumurugan ve Kumaran 2013; Aydın and Durgut 2021). Şekil 4.2b'de NiB kaplamanın tipik karnabahar benzeri (cauliflower-like) morfolojik yapı sergilediği görülmektedir (Krishnaveni et al. 2005; Anik et al. 2008; Bülbül 2015). Elde edilen sonuç XRD analizi ile örtüşmektedir.

MgB₂ takviyeli kompozit kaplamalar incelendiğinde ise, NiB karnabahar yapının kaybolduğu anlaşılmakta ve XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, MgB₂ takviyesinin amorf NiB yapısı üzerinde bir perdeleme etkisi yaptığını göstermektedir. 0,1g MgB₂ takviyesi elde edilen MgB₂, Mg, MgB₂O₅, MgO, MgB_{2x}O_y ve MgB₂O(OH)₆ fazlarına bağlı olarak karnabahar tanelerin sınırlarından yerel çekirdeklenmelerin gerçekleşerek yerel küresel taneciklerin ve dentritik yapıların oluşumuna sebep olduğu anlaşılmaktadır. 0,25g MgB₂ takviyesinde gelişen ve güçlenen MgB₂, Mg, MgB₂O₅,

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

MgO, MgB_{2x}O_y fazlarına bağlı olarak dentrik yapıların daha da baskın bir şekilde öne çıktığı; 0,5g MgB₂ takviyesinde ise bu fazların daha da güçlenmesine bağlı olarak tanecikli yapıların bu dentritik yapıları örttüğü ve çoğaldığı gözlenmektedir.

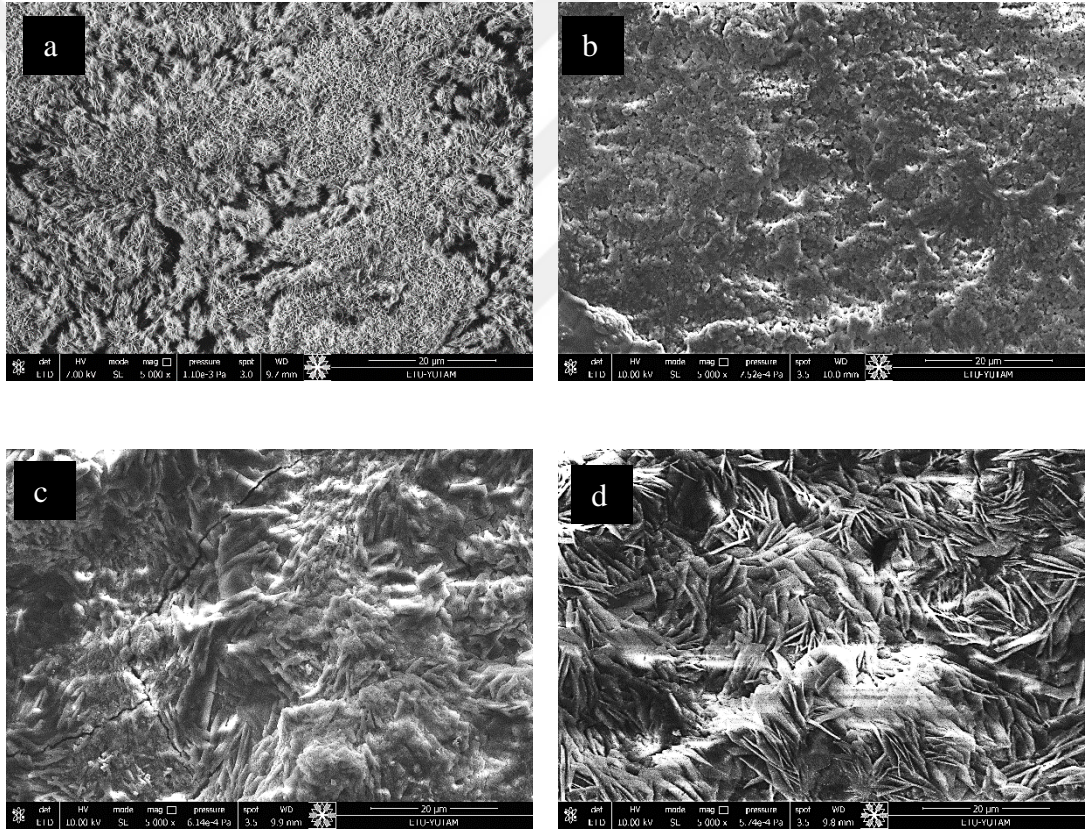
MgB₂ takviyeli kompozit kaplamalar incelendiğinde, yüzeylerde MgB₂O₅, MgO ve MgB_{2x}O_y oksit fazlarının oluşturduğu dentritik yapılar ve MgB₂O(OH)₆ fazına karşılık gelen tetragonal tanecikler görülmektedir.



Şekil 4.2. Numune yüzeylerinin 100x SEM görüntüleri (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

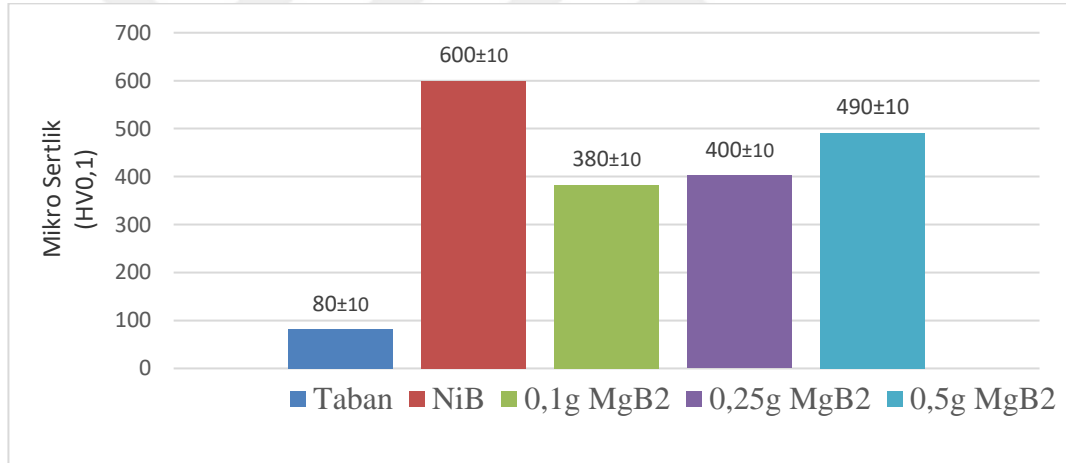
Şekil 4.3'te 5.000 X gibi daha yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde MgB_2 takviyeli kaplamadaki mikroyapılarda takviye miktarına bağlı olarak, plakalı yapının daha da belirginleştiği dikkat çekmektedir. Bu plakalı yapılar, XRD analizleri ile de teyit edildiği üzere, MgB_2 fazlarıdır. Şöyle ki, bu plakalar sıkı paket hegzagonal yapıdaki altıgen kristalografik simetriye sahiptir (Kölemen et al. 2006). Aynı zamanda bu durum tanelerin tercihli yönelimine bağlı olarak malzemenin anizotropik özellik sergilemesine de sebep olmaktadır (Flükiger et al. 2003; Kaya 2020). Sonuç olarak MgB_2 'nin kaplama sürecine girişi ve miktarının artışına bağlı olarak, karnabahar NiB yapı görüntüsünün kaybolduğu ve hegzagonal MgB_2 kristallerinin yüzeyde çökme düzeyinin belirgin bir şekilde arttığı söylenebilir.



Şekil 4.3. Numune yüzeylerinin 5.000x SEM görüntüleri (a) NiB kaplama (b) 0,1g MgB_2 takviyeli NiB kaplama (c) 0,25 g MgB_2 takviyeli NiB kaplama (d) 0,5 g MgB_2 takviyeli NiB kaplama.

4.3. Mikrosertlik Testi Analizleri

Şekil 4.4’de kaplanmamış taban numune ve kaplanmış numunelerin mikrosertlik değerleri verilmiştir. AZ91 taban malzeme üzerine NiB kaplama geçmiş çalışmalara (Correa et al. 2012; Correa et al. 2013; Bülbül 2015) benzer olarak sertlik değerini artırmıştır ve taban malzemenin sertlik değeri $80 \text{ HV}_{0,1}$ iken NiB kaplama ile $600 \text{ HV}_{0,1}$ değerine yükselmiştir. Kompozit kaplamalarda ise sertlik 0,1 g takviyeli kaplamada $380 \text{ HV}_{0,1}$, 0,25 g takviyeli kaplamada $400 \text{ HV}_{0,1}$ ve 0,5 g takviyeli kaplamada $490 \text{ HV}_{0,1}$ değerlerine yükselmiştir. Elde edilen bu değerler daha önce AZ91 taban malzeme üzerine uygulanan elektriksiz MgB_2 kaplama çalışmasındaki sertlik değerine benzerlik teşkil etmektedir (Güney 2017). Kompozit kaplamaların mikrosertlik değeri NiB kaplamaya kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir; fakat taban malzemenin mikrosertlik değerinde yaklaşık 5- 6 kata kadar artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.4. Sertlik değerleri

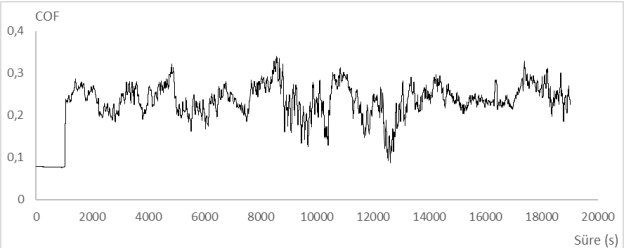
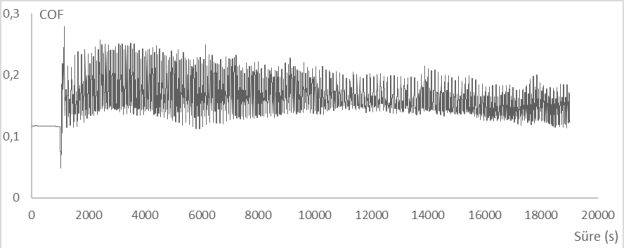
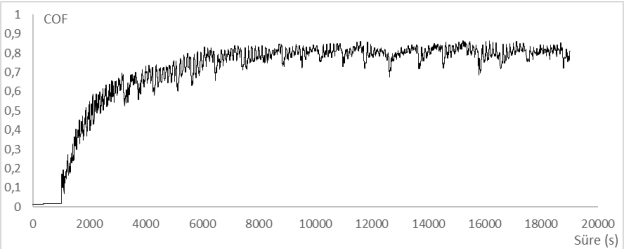
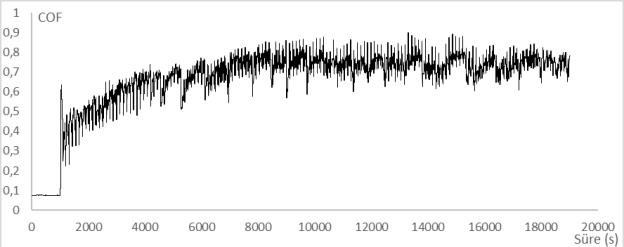
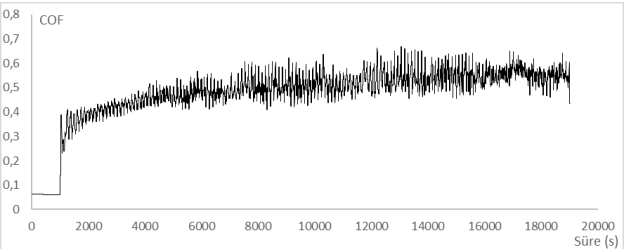
4.4. Aşınma Testi Analizleri

Çizelge 4.1’de numunelerin sürtünme katsayısı-süre ilişkileri verilmiştir. Taban malzeme ile kıyaslandığında numuneye uygulanan NiB kaplama ile oluşan amorf yapı sürtünme katsayısının yaklaşık 0,22’den 0,16’ya düşmesine ve daha kararlı hale gelmesine sebep olmuştur. MgB_2 takviyesinin eklenmesi sürtünme katsayısının yaklaşık üç kata kadar artmasına sebep olmuştur. Güney (2017) tez çalışmasında AZ91 taban malzeme üzerine uyguladığı elektriksiz MgB_2 kaplamada ise kaplama tabakası sürtünme katsayısının %40 oranında azalmasına sebep olmuştur (Güney 2017). Bu zıt

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

durum MgB_2 'in amorf yapıları NiB ile meydana getirdiği kompozit yapıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ancak MgB_2 takviyeli kaplamalar birbiri içerisinde kıyaslandığında takviye miktarının artışıyla birlikte sürtünme katsayılarında azalma görülmüştür ve daha kararlı hale gelmiştir.

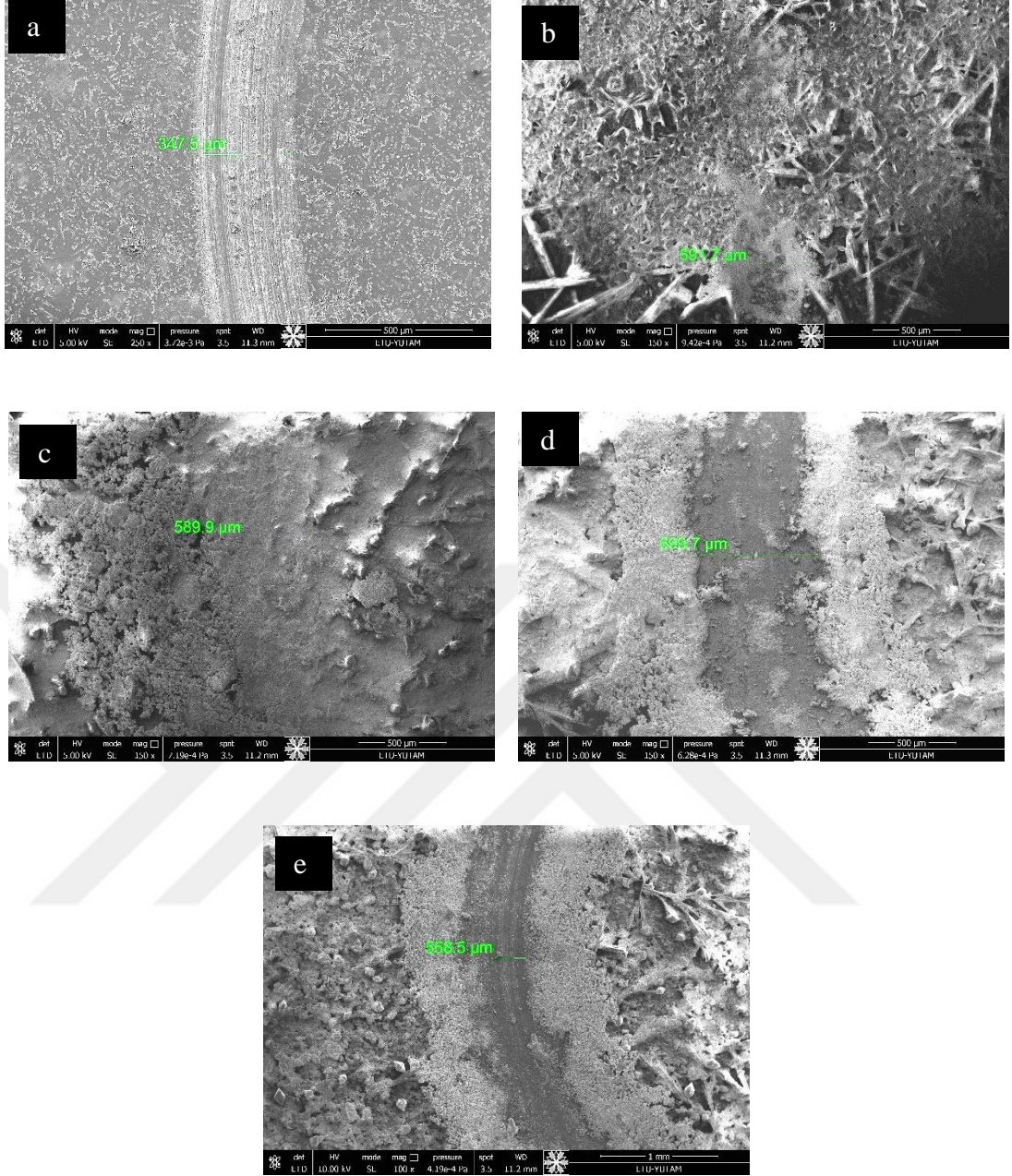
Çizelge 4.1. Numunelerin sürtünme katsayısı-süre ilişkileri

Numune	Numunelerin Sürtünme Katsayısı- Süre İlişkileri	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)
Taban malzeme		0,22
NiB kaplama		0,16
0,1g MgB_2 takviyeli NiB kaplama		0,8
0,25 g MgB_2 takviyeli NiB kaplama		0,7
0,5 g MgB_2 takviyeli NiB kaplama		0,5

MgB₂ takviyeli kompozit kaplamaların, kaplama sürecine Ni-B ile birlikte dâhil olan MgB₂ parçacıkları ve (MgB₂O(OH)₆ sert parçacık ve MgB₂O₅ gibi) türevi diğer bileşiklerin boyutsal, geometrik, kristalografik ve (SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere) morfolojik özelliklerine bağlı olarak kaplama içerisindeki dağılımı, yüzey pürüzlülüğü, XRD analizine göre farklı yönlerde kristal düzlemlere sahip fazların kaymaya karşı gösterdiği dirence bağlı olarak, NiB kaplamaya göre daha yüksek bir sürtünme ortaya koyduğu düşünülmektedir. Palaniappa ve Seshadri (2008) de, MgB₂O(OH)₆ sert parçacık ve MgB₂O₅ oksit fazlarının aşınma miktarının artışında önemli rol oynadığını işaret etmiştir (Palaniappa and Seshadri 2008). Ayrıca MgB₂ takviye miktarının artışına bağlı olarak, daha kararlı ve düşük sürtünmeli bir davranışa geçişin arkasında, Şekil 4.3.d'de görülen hegzagonal MgB₂ kristallerinin aşınma sırasında kayma yönünde tercihli olarak yönlendiği olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.6.e'de gösterilen aşınma izi de bu düşüncüyü desteklemektedir.

Şekil 4.5'de numunelerin aşınma sonrası yüzey SEM görüntüleri verilmiştir, takviye miktarının artışına bağlı olarak, kaplamanın aşınma izi etrafına taşındığı ve aşınma debrilerinin aşınma izi boyunca yer aldığı ve karşı çift ile kaplama arasında bir transfer filmi oluşturduğuna dair işaretler gösterdiği anlaşılmaktadır. Aşınma sonucunda sürüklenen kaplama ürünleri, parçalanarak dağılmış bir yapıdan ziyade, ploughing aşınması şeklinde, aşınma kenarlarına taşınarak sıvanmıştır.

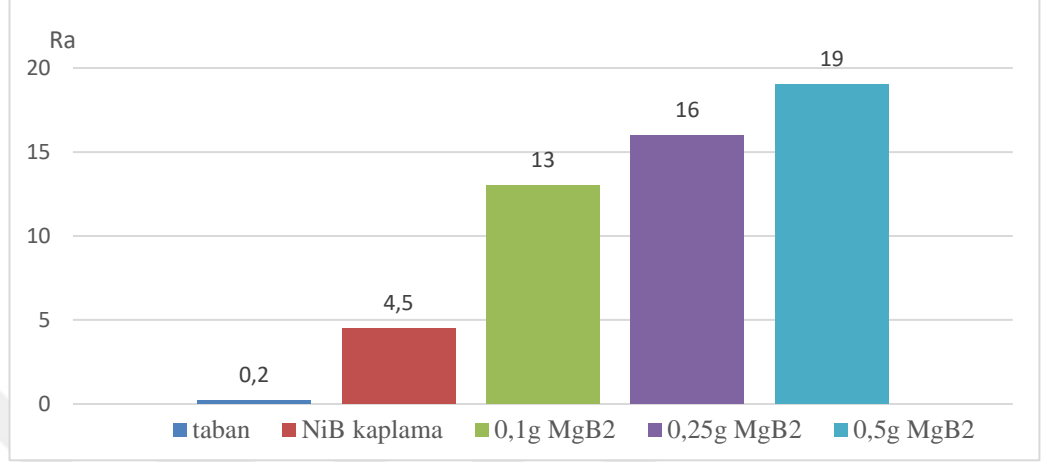
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.5. Aşınma izleri SEM görüntüleri (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama.

Şekil 4.6’da AZ91 magnezyum alaşımı taban malzeme, NiB kaplama ve MgB₂ takviyeli kompozit kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Takviyesiz kaplamada NiB’nin karakteristik mikroyapısına bağlı olarak yüzey pürüzlülük değeri bir miktar artmıştır. MgB₂ takviyeli kompozit kaplamalarda ise yüzey pürüzlülük değeri çok daha büyük oranlarda artmıştır. NiB kaplamayla kıyaslandığında bu artışın sebebi kullanılan parçacıkların tane boyutunun büyük olması ve aynı zamanda çekirdeklenmenin bu taneler üzerinde başlayıp daha büyük taneler oluşturmasıyla

birlikte tane boyutları daha da büyümüş ve yüzeyin daha pürüzlü sebep olmuştur. Kompozit kaplamalar kendi aralarında kıyaslandığında ise takviye miktarının artışı bölgesel topaklanmalara sebep olduğundan yüzey pürüzlülüğü de doğru orantılı olarak artmıştır.

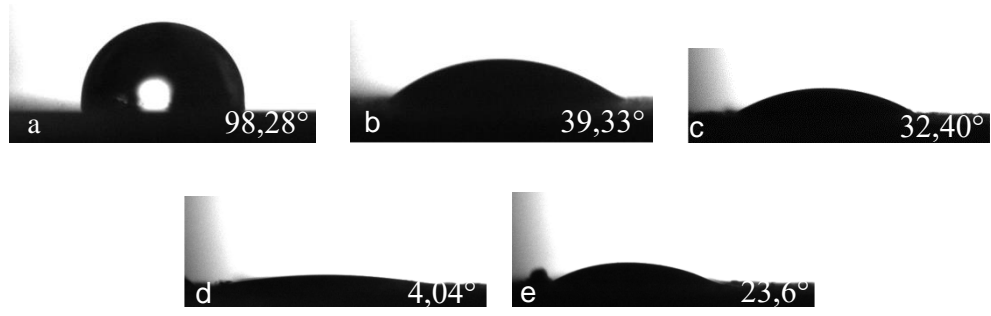


Şekil 4.6. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

Kaplamaların hacimlerinin tespiti için 3d profilometreden görüntüler alınmıştır, fakat kaplama yüzeyi çok koyu olduğu için karanlık bölgelerin hâkim olması sebebiyle görüntüleme problem yaşanmıştır, bu sebeple güvenli aşınma hacmi verisi elde edilememiştir.

4.5. Temas Açısı Analizleri

Kaplanmamış taban malzeme ve kaplanmış numuneler üzerine saf su damlatılarak ıslanabilirlik özellikleri temas açısına bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7'de su damlacıklarının numuneler üzerindeki dağılımı görülmektedir ve damlaların yüzeyle yaptığı temas açıları sırasıyla taban malzeme için 98,28° (hidrofobik); NiB kaplama için 39,33° (hidrofilik); 0,1g MgB₂ takviyeli NiB kaplama için 32,40° (hidrofilik); 0,25g MgB₂ takviyeli NiB kaplama için 4,04° (süperhidrofilik) ve 0,5g MgB₂ takviyeli NiB kaplama için 23,6° (hidrofilik)dır.



Şekil 4.7. Temas açıları (a) Taban malzeme (b) NiB kaplama (c) 0,1g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (d) 0,25 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama (e) 0,5 g MgB₂ takviyeli NiB kaplama.

Elde edilen temas açılarına göre hidrofobik yapıdaki taban malzemeye uygulanan tüm kaplama türleri yüzeyin hidrofilik yapıya dönüşmesini sağlamıştır. MgB₂ takviyeli kaplamalar NiB kaplamalara göre daha fazla ıslanabilirlik özellik sergilemiştir. Takviye miktarındaki artışın temas açısını azaltmasının sebepleri olarak hem MgB₂ ve türevi diğer fazların yapısal karakterine bağlı olarak su ile yaptığı tutunma davranışı hem de yüzey pürüzlülüğü artışına atfedilebilir. Zira literatürdeki çalışmalarda MgB₂'in süper hidrofilik özellik sergilediğini destekler niteliktedir (Bülbül et al. 2016; Avcı 2017; Güney 2017) ve Wenzel (1936) tarafından yüzey pürüzlülüğü - hidrofobiklik arasındaki ilişki beyan edilmiştir. Şekil 4.8'de üretilen kompozit kaplamalarda gözlenen durum Wenzel modeli ile gösterilmiştir. MgB₂ takviye miktarına bağlı olarak hidrofilik özelliklerdeki kısmi değişimler, Wenzel modeli ile ifade edilen kaplamaların pürüzlülük düzeyleri, dağılımları, şekilleri ve pürüzler arasındaki mesafe gibi faktörlere atfedilmiştir. Wenzel modeline göre sıvı moleküller katı yüzeye ile temas ettiğinde tüm girintilere dolacağından pürüzlülük miktarının artışı yüzeyin ıslanabilirliğini arttırmaktadır (Wenzel 1936). Hidrofilik ve süperhidrofilik yüzeyler (nanotüpler, kaplanmış membranlar gibi), atık su arıtımı (su filtrasyonunda yağın serbest yüzdürülmesi, dağıtılması ve çözündürülmesi gibi birçok aşamayı içeren ayırma işlemi) başta olmak üzere, yer altı ve yer üstü sularının ıslahı (biyolojik kirlilik ve biyofilm oluşumunu engelleme) gibi çevresel iyileştirme çalışmalarında; sıvı karışımlarının (alkol-su, asetik asit-etanol, ERY-eritromisin/NaCl gibi) ayırılmasında membran olarak; hücresel yayınmayı ve adezyonu kontrollü bir şekilde yapmak ya da artırmak amacıyla biyomedikal uygulamalarda ve kendi kendini temizleyen, anti-sis/buğulanma ve korozyona direnç istenen yerlerde uygulama alanı bulmaktadır (Otitoju et al. 2017).

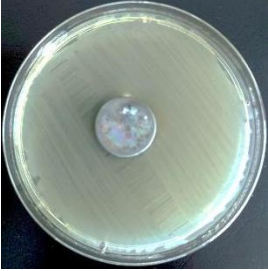
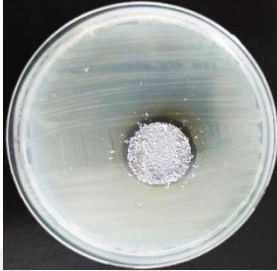

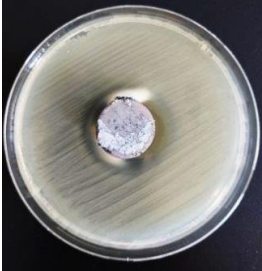



Şekil 4.8. Wenzel modeli

4.6. Antibakteriyel Özellikler

Şekil 4.9’da taban malzeme, Ni-B kaplanmış ve MgB₂ takviyeli kaplamaların antibakteriyel sonuçları verilmiştir. Alınan inhibasyon halo ölçümlerine göre MgB₂ parçacık takviyeli kompozit kaplamaların Ni-B kaplamaya göre daha antibakteriyel olduğu ve üretilen kaplamalar içerisinde en iyi antibakteriyel özelliğın 0,1g MgB₂ parçacık takviyeli kaplamada elde edildiğı gözlenmiştir. Literatüre benzer olarak hidrofilitik yüzeylerin bakteri çoğalmasını önlediğı tespit edilmiştir (Qian et al. 2019). Malzemeye kazandırılan hem hirofililitik hem de antibakteriyel özellik sayesinde yüzeyde bakteri tutunmasını ve enfeksiyon oluşumunu önleyeceğinden (Li et al. 2022) özellikle protez ve damar sentleri gibi medikal alanda kullanım açısından avantaj sağlayabilmektedir. Ayrıca suların ıslahı için geliştirilen süperhidrofilitik membranların kohezyon serbest enerjisinde azalma sağlayarak, biyofilm ve biyokirlilitik oluşumuna karşı özellikler sergilediğı tespit edilmiştir (Otitoju et al. 2017).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Numune	Görüntü	Zon çapı (mm)
Taban		Zone yok
NiB kaplama		28
0,1g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama		40
0,25 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama		34
0,5 g MgB ₂ takviyeli NiB kaplama		30

Şekil 4.9. Kaplamaların antibakteriyel test sonuçları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- XRD sonuçları, taban malzeme üzerine büyütülen NiB kaplama yapısının amorf, MgB₂ parçacık takviyeli kaplamalarda ise, takviye miktarının artışına bağlı olarak kristalin MgB₂ fazının pik şiddetinin arttığı, MgB₂O(OH)₆, MgB₂O₅, MgO ve MgB_{2x}O_y fazlarının pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.

- Morfolojik SEM analizlerinde karakteristik karnabahar Ni-B yapısının MgB₂ takviyesi ile Ni-B üzerinde önce lokal çekirdeklenmelerin başlaması ve hegzagonal MgB₂ ve oksit yapıları ile örtülmesi ile son bulunduğu görülmüştür.

- Üretilen Ni-B kaplamalar taban malzemeye göre 7 kattan daha yüksek bir sertlik sağlarken, MgB₂ parçacık takviyesi ile Ni-B kaplamaya göre sertlikte azalma görülmüş, fakat takviye miktarının artışı sertlikte 5-6 kat artmaya sebep olmuştur. Oluşan sertlik artışları, Ni-B'li kaplamada taban malzeme üzerinde çökelen ara yer katı çözeltilisine, takviyeli kaplamalarda ise, ara yer katı çözeltilisi ve oluşan seramik fazların birlikteliği ile ortaya çıkan kompozit yapıya atfedilmiştir.

- Ni-B kaplama sürtünme katsayısı açısından 0,22'den 0,16'ya bir düşme sağlarken, yine kompozit yapılarda elde edilen sürtünme değerleri daha yüksek elde edilmiştir. Parçacık takviye artışına bağlı olarak sürtünme katsayıları 0,8'den 0,5'e düşmüştür. Ni-B kaplamanın sürtünmede sağladığı azalma, kaplama karakterine, kristalografik yapı, sertlik ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak ortaya çıkan katı yağlama özelliğine bağlanırken, takviyeli kaplamalardaki sürtünme artışı ara yer katı çözeltilisi Ni-B amorf yapısı bünyesine giren seramik karakterdeki MgB₂ parçacıkların ortaya koyduğu kompozit yapı karakterine ve oluşan yine seramik karakterdeki oksitlere ve bu yapıların taban malzeme yüzeyine paralel olmayan kristalografik yönlenmelerine, dolayısıyla kayma yönünde direnç gösteren unsurların artışına atfedilmiştir. Ayrıca takviyeli kaplamalarda takviye miktarındaki artışa bağlı olarak sürtünmedeki azalma ve kararlı hale geçme eğilimi ise, pinin kaplama üzerinde kayma yönünde hareketi ile kristalografik olarak tercihli bir yönlenme gerçekleştiği ve kayma yönündeki direncin bu yüzden azaldığı düşünülmektedir.

- İslanabilirlik testlerinde Ni-B kaplama yapısının hidrofilitik özellik sergilediği, MgB₂ parçacık takviyesi ile ıslanma açısının azaldığı, hatta süperhidrofilitiğe bariz bir geçişin olduğunu gözlenmiştir. Hidrofilitik özellikteki artış, MgB₂'nin kimyasal karakteri (serbest enerjisi), oluşan kaplamaların yapısal (kristalografik düzlem gelişimi), oksit fazlarının ortaya çıkması, morfolojik yapısı ve artan yüzey pürüzlülüğüne atfedilmiştir.

- Antibakteriyel testlerde ise, MgB₂ parçacık takviyeli kompozit kaplamaların Ni-B kaplamaya göre daha antibakteriyel olduğu ve üretilen kaplamalar içerisinde en iyi antibakteriyel özelliğin 0,1g MgB₂ parçacık takviyeli kaplamada elde edildiği gözlenmiştir. Antibakteriyel özellikteki iyileşme eğilimi, MgB₂'nin kimyasal yapısına, kaplamaların yapısal özelliğine (kristalografik yönelmesi) ve iyi ıslanabilirliğine atfedilmiştir.

- Hidrofilitik yüzeylerin, suyun damlacıklar şeklinde yüzeyde çökmesi yerine, düzgün ve üniform film olarak yayılmasını sağlaması, yağ/su karışımlarının ayrılması, su arıtımı, buharlaştırma, biyomedikal, anti-fogging (buğulanmayı önleme), anti-fouling (kirlilik önleme) ve antikorozyon gibi birçok pratik uygulamada önemli avantajlar sağlayabilmektedir. Elde edilen kompozit kaplamalar, süperhidrofilitik ve antibakteriyel özellikler istenen ve çok yüksek sertlik gerektirmeyen uygulamalarda magnezyum alaşımları için bir aday kaplama olabilir. Biyouyumluluk, yüksek özgül dayanım ve titreşim sönümleme gibi özelliklere sahip olan AZ91 magnezyum alaşımının, MgB₂ takviyeli NiB kaplama ile daha sert, antibakteriyel ve süperhidrofilitik özelliği kazandığından dolayı, damar içi stentlerde, ortopedik protezlerde ve biyomedikal cihazlardaki eleman ve sistemlerde, su arıtma ve akışkan karışımlarını ayırma vs. uygulamalarda kaplama veya membran malzemesi olarak kullanma potansiyeli olduğu anlaşılmaktadır. Son yıllarda süperhidrofilitik ve antibakteriyel yüzeylerin elde edilmesi ve karakterizasyonuna yönelik pek çok çalışma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Fakat bu özelliklerin daha da iyileştirilmesi için, teori ve mekanizmaların aydınlatılmasına yönelik, teorik ve deneysel daha çok çalışmanın yapılması gerekliliği yadsınamaz bir gerçektir.

KAYNAKLAR

- Anik, M., Körpe, E. and Şen, E. 2008. Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1718-1727.
- Asmatulu, R., Khan, W. S., Reddy, R. J. and Ceylan, M. 2015. Synthesis and analysis of injection-molded nanocomposites of recycled high-density polyethylene incorporated with graphene nanoflakes. *Polymer Composites*, 36(9), 1565–1573.
- Avcı, S. 2017. Elektriksiz kaplama yöntemi ile süperhidrofilik MgB₂ kaplamaların üretimi Production of superhydrophilic MgB₂ coatings by electroless coating method. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı, 84, Erzurum.
- Aydın, F. and Durgut, R. 2021. Estimation of wear performance of AZ91 alloy under dry sliding conditions using machine learning methods. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(1), 125–137.
- Baibordi, A., Amini, K., Bina, M. H. and Dehghan, A. 2016. The effect of heat treatment temperature on the properties of the composite duplex electroless coating of Ni-P/Ni-B-BN containing boron nitride nanoparticles. *Metallic Materials*, 52(5), 263–268.
- Balaraju, J. N., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K. 2003. Electroless Ni-P composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(9), 807–816.
- Brenner, A. and Riddell, G. E. 1946. Nickel plating on steel by chemical reduction. *Research of the National Bureau of Standards*, 37, 31–34.
- Bülbül, F., Jafarpour, S. and Ertuğrul, M. 2016. The preparation of hard and superhydrophilic MgB₂ coating by spray pyrolysis deposition. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 47(9), 808–814.
- Bülbül, Ferhat. 2015. Ni-B Coating production on magnesium alloy by electroless deposition. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 9(6), 772–775.
- Butt, H., Graf, K. and Kappl, M. 2003. Physics and chemistry of interfaces. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 116(27), 3593–3593.
- Buzea, C. and Yamashita, T. 2001. Review of the superconducting properties of MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, 14(11), 1–35.
- Chen, W., Gao, W. and He, Y. 2010. A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204(15), 2493–2498.
- Correa, E., Zuleta, A. A., Guerra, L., Gómez, M. A., Castaño, J. G., Echeverría, F., Liu, H., Skeldon, P. and Thompson, G. E. 2013. Tribological behavior of electroless

- Ni-B coatings on magnesium and AZ91D alloy. *Wear*, 305(1–2), 115-123.
- Correa, E., Zuleta, A. A., Sepúlveda, M., Guerra, L., Castaño, J. G., Echeverría, F., Liu, H., Skeldon, P. and Thompson, G. E. 2012. Nickel-boron plating on magnesium and AZ91D alloy by a chromium-free electroless process. *Surface and Coatings Technology*, 206(13), 3088-3093.
- Duncan, R. N. and Arney, T. L. 1984. Operation and use of sodium-borohydride-reduced electroless nickel. *Plating and Surface Finishing*, 71(12), 49–54.
- Ekmekci, D. and Bülbül, F. 2015. Preparation and characterization of electroless Ni-B/nano-SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and CuO composite coatings. *Bulletin of Materials Science*, 38(3), 761–768.
- Flükiger, R. Suo, H. L., Musolino, N., Beneduce, C., Toulemonde, P. and Lezza, P. 2003. Superconducting properties of MgB₂ tapes and wires. *Physica C: Superconductivity*, 385(1–2), 286–305.
- Ghaderi, M., Rezagholizadeh, M., Heidary, A. and Monirvaghefi, S. M. 2016. The effect of Al₂O₃ nanoparticles on tribological and corrosion behavior of electroless Ni–B–Al₂O₃ composite coating. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(5), 854–858.
- Gorbunova, K. M., Ivanov, M. V. and Moiseev, V. P. 1973. Electroless deposition of nickel-boron alloys mechanism of process, Structure and Some Properties of Deposits. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(5), 613.
- Gouda, V. and Vassiliou, P. 2017. Production and properties of composite electroless Ni-B-SiC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 325, 46–51.
- Groover, M. P. 2019. *Modern İmalatın Prensipleri*. Nobel Akademik Yayıncılık, 1018, Ankara.
- Güney, M. 2017. Tavlama işleminin AZ91 magnezyum alaşımı üzerine kaplanan elektriksiz MgB₂ filmin özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı, 43, Erzurum.
- Jiaqiang, G., Lei, L., Yating, W., Bin, S. and Wenbin, H. 2006. Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles. *Surface and Coatings Technology*, 200, 20–21.
- Jones, M. E. and Marsh, R. E. 1954. The preparation and structure of magnesium boride, MgB₂. *Journal of the American Chemical Society*, 76(5), 1434-1436.
- Kaya, N. 2020. Çok duvarlı karbon nanotüp katkılı MgB₂ süperiletkeninin elektriksel, manyetiksel ve yapısal özelliklerini incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim dalı, 105, Ankara.
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C. and Patience,

- G. S. 2020. experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255–1266.
- Kölemen, U., Uzun, O., Aksan, M. A., Güçlü, N. and Yakıncı, E. 2006. An analysis of load-depth data in depth-sensing microindentation experiments for intermetallic MgB₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1–2), 294–299.
- Krishnaveni, K., Narayanan, T. S. N. S. and Seshadri, S. K. 2009. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 765–770.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K. 2005. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190(1), 115–121.
- Li, L., Wang, Y., Liu, K., Yang, L., Zhang, B., Luo, Q., Luo, R. and Wang, Y. 2022. Nanoparticles-stacked superhydrophilic coating supported synergistic antimicrobial ability for enhanced wound healing. *Materials Science and Engineering*, 132, 1–12.
- Mazurek, A., Bartoszek, W., Cieślak, G., Gajewska-Midziątek, A., Oleszak, D. and Trzaska, M. 2020. Influence of heat treatment on properties of Ni-B/B composite coatings. *Archives of Metallurgy and Materials*, 65(2), 839–844.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. and Akimitsu, J. 2001. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824), 63–64.
- Narayanan, T. S. N. S., Krishnaveni, K. and Seshadri, S. K. 2003. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: Preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 771–779.
- Niksefat, V. and Ghorbani, M. 2015. Mechanical and electrochemical properties of ultrasonic-assisted electroless deposition of Ni-B-TiO₂ composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 127–136.
- Novakovic, J., Vassiliou, P., Samara, K. and Argyropoulos, T. 2006. Electroless NiP–TiO₂ composite coatings: Their production and properties. *Surface and Coatings Technology*, 201(3–4), 895–901.
- Otitoju, T.A., Ahmad, A.L. and Ooi, B.S. 2017. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 47,19–40.
- Palaniappa, M. and Seshadri, S. K. 2008. Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. *Wear*, 265(5–6), 735–740.
- Pancreicious, J. K., Deepa, J. P., Jayan, V., Bill, U. S., Rajan, T. P. D. and Pai, B. C. 2018. Nanoceria induced grain refinement in electroless Ni-B-CeO₂ composite coating for enhanced wear and corrosion resistance of Aluminium alloy. *Surface*

and Coatings Technology, 356, 29–37.

- Parkinson, R. 1997. Properties and applications of electroless nickel. Nickel Development Institute Properties, Nickel Development Institute, 37, 1–33.
- Prikhna, T. A., Romaka, V. V., Shapovalov, A. P., Eisterer, M., Sokolovsky, V., Weber, H. W., Grechnev, G. E., Boutko, V. G., Gusev, A. A., Kozyrev, A. V., Goldacker, W., Moshchil, V. E., Sverdun, V. B., Habisreuther, T., Schmidt, C., Kovylaev, V. V., Shaternik, V. E., Karpets, M. V. and Shaternik, A. V. 2017. Structure and properties of MgB₂ bulks, thin films and wires. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 27(4), 1–5.
- Qian, H., Yang, J., Lou, Y., ur Rahman, O., Li, Z., Ding, X., Gao, J., Du, C. and Zhang, D. 2019. Mussel-inspired superhydrophilic surface with enhanced antimicrobial properties under immersed and atmospheric conditions. *Applied Surface Science*, 465, 267–268.
- Rezagholidzadeh, M., Ghaderi, M., Heidary, A. and Monirvaghefi, S. M. 2015. The effect of B₄C nanoparticles on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-B-B₄C composite coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(1), 19–25.
- Sahoo, P. and Kalyan Das, S. 2010. Tribology of electroless nickel coatings-A review. *Materials and Design journal*, 32, 1760–1775.
- Sayyad, F. and Senanayake, R. 2021. Experimental investigation on surface roughness of electroless Ni-B-TiO₂ nanocomposite coatings. *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences*, 46(2), 3–5.
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Gao, W. and Wang, Y. 2016. Synthesis, characterization and applications of electroless Ni-B coatings-A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(3), 2486–2512.
- Shu, X., Wang, Y., Liu, C. and Gao, W. 2015. Microstructure and properties of Ni-B-TiO₂ nano-composite coatings fabricated by electroless plating. *Materials Technology*, 30(A1), 41–45.
- Subramanian, C. and Palaniradja, K. 2016. Influence of nano Al₂O₃ ON Ni P/Ni-B electroless duplex coating. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), 10084–10090.
- Sudagar, J., Lian, J. and Sha, W. 2013. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183–204.
- Thirumurugan, M. and Kumaran, S. 2013. Extrusion and precipitation hardening behavior of AZ91 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6), 1595–1601.
- Wan, Y., Yu, Y., Cao, L., Zhang, M., Gao, J. and Qi, C. 2016. Corrosion and tribological performance of PTFE-coated electroless nickel boron coatings.

Surface and Coatings Technology, 307, 316–323.

Wenzel, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.

Yazdani, S., Mahboubi, F., Tima, R. and Sharifahmadian, O. 2019. Effect of carbon nanotube concentration on the corrosion behavior of electroless Ni-B-CNT coating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(6), 3446–3459.

